




Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	3	
Название статьи		Страницы	Цит.			
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ Гаев А.Я., Погосян Ю.М., Галянина Н.П., Савилова Е.Б.				3-9	1
	АНТРОПОГЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Решетняк О.С.				10-20	1
	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ САМООЧИЩЕНИЯ МАЛЫХ РЕК ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (НА ПРИМЕРЕ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ) Ваганова Е.С., Давыдова О.А.				21-26	2
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ						
	ОСОБЕННОСТИ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ВОДОТОКОВ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ Великанов Н.Л., Наумов В.А., Великанова М.Н.				27-32	1
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ МИКРОКАПЕЛЬ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МЕТОДОМ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ НА УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ Коваленко Н.Ф., Тарасов В.В.				33-41	7
	ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГОРОДСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Мисин В.М., Майоров Е.В.				42-47	1
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ						
	СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЛИЯНИИ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ НА СОСТОЯНИЕ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ Иванов А.В., Тафеева Е.А., Давлетова Н.Х., Вавашкин К.В.				48-53	2
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЗМОВ ОБРАСТАНИЯ НА СУДАХ И БУЙКОВЫХ СТАНЦИЯХ В МОРСКОЙ СРЕДЕ Ковальчук Ю.Л., Ильин И.Н., Полтаруха О.П.				59-64	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ ФОРМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА Медведев А.Г., Жубриков А.В., Бобров Д.А., Михайлов А.А., Артемов А.В., Приходченко П.В.				65-68	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЦИРКОНИЯ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ АЛИЗАРИНОМ И ЕГО АМИНОМЕТИ-ЛИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ Дегтев М.И., Дудукалов Н.В.				69-73	0
	БПК-БИОСЕНСОР НА ОСНОВЕ АССОЦИИ ДРОЖЖЕВЫХ ШТАММОВ Каманин С.С., Арляпов В.А., Понаморева О.Н., Алферов В.А., Решетиллов А.Н.				74-81	1
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ						
	ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДЕЙТЕРИЯ В КЛЕТКАХ БАКТЕРИЙ И МИКРОВОДОРОСЛЕЙ ПРИ РОСТЕ НА ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ (D₂O) Мосин О.В., Игнатов И.				83-94	25
SHORT COMMUNICATIONS						
	ТЕСТ-МЕТОД ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРА Горбунова М.О., Абакумова Ю.В.				95-99	3

			
	ВЛИЯНИЕ ХРАНИЛИЩА ОТХОДОВ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ НА ПРИЛЕГАЮЩУЮ ТЕРРИТОРИЮ <i>Холодныяков Г.А., Аргимбаев К.Р.</i>	100-103	0
	ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ВОДОЕМА АЗАТ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ИНДЕКСНЫМИ МЕТОДАМИ <i>Дерцяян Т.Г., Маргарян Л.А., Минасян С.Г., Пирумян Г.П.</i>	105-109	2

ИССЛЕДОВАНИЕ экологического состояния ПРИРОДНЫХ ВОД **ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ**

Химический состав и экологические особенности природных вод Оренбургской области формируются под влиянием природных и техногенных факторов. Воды гидрокарбонатного состава в лесостепной ландшафтно-климатической зоне закономерно сменяются на сульфатные и хлоридно-гидрокарбонатные в степной и лесостепной зоне. В условиях техногенеза в системе вода – порода – газ – живое вещество установлено накопление супертехнофильных элементов в водах водозаборов. Даны технические решения (патенты) с целью стабилизации экологической ситуации.



Введение

Географическое положение региона

Западная часть Оренбургской области занимает северное обрамление Прикаспийской впадины, а восточная приурочена к южным отрогам Уральских гор. Среднегодовое за многолетие количество осадков в 2-3 раза уступает величине испаряемости (рис. 1)

В степных районах растительность и животный мир сосредоточены у водоемов (рис. 2). Качество транзитных вод, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, лучше местных из неоген-палеогеновых и мезозойских пород, сохранивших реликты морского солевого комплекса от трансгрессий палеогенового и верхнемелового времени. В лесостепных районах более богатая растительность создает и более комфортные условия жизни (рис. 3).

Площадь области составляет 123,75 тыс. км². Хозяйственно-питьевое водоснабжение на 88,8 % осуществляется за счет пресных подземных вод, а промышленное на 73 % за счет поверхностных вод [1]. Основная часть территории области приурочена к бассейну р. Урал, северо-запад области тяготеет к Волжскому бассейну, а на крайнем востоке расположена область внутреннего стока с озерами Шелкар-Ега-Кара и Жетыколь и небольшой участок бассейна р. Тобол. Состав вод области формируется под влия-

А.Я. Гаев*,
доктор геолого-минералогических наук, профессор, директор, Институт экологических проблем гидросферы при ГОУ ВПО Оренбургский государственный университет

Ю.М. Погосян,
младший научный сотрудник, аспирант, Институт экологических проблем гидросферы при ГОУ ВПО Оренбургский государственный университет

нием естественноисторических и техногенных факторов.

Экологическое воздействие на природные воды

Проявляется через все компоненты природного комплекса и систему вода - порода-газ - живое вещество. Крупными источниками загрязнения служат энергетические предприятия типа Сакмарской ТЭЦ (рис. 4).

Источники загрязнения подразделяются на: 1) промышленные, 2) геотехнологические, 3) сельскохозяйственные агрохимические и зоотехнологические, 4) энергетические и гидротехнические, 5) транспортные, 6) селитебные или бытовые и 7) военные. На состав вод влияют также: 1) процессы растворения гипсово-соленосных отложений и выноса на поверхность глубинных флюидов; 2) ореолы рассеяния от не разрабатываемых полезных ископаемых; 3) некондиционные воды и рассолы [2]. Каждой группе источников загрязнения вод соответствуют определенные загрязняющие вещества. На урбанизированных территориях интенсивное загрязнение водоемов и водозаборов вызвано, в частности, супертехнофильными элементами (рис. 5).

* Адрес для корреспонденции: gayev@mail.ru

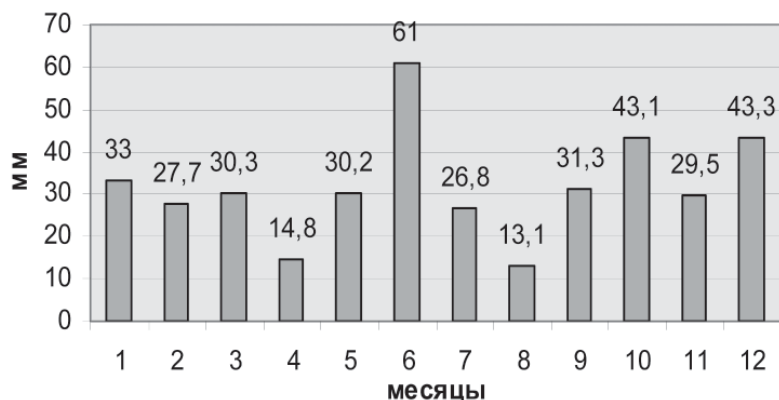


Рис. 1. Средние многолетние значения осадков. Сумма осадков изменяется от 464 мм (2001 г.) до 332 мм (2002 г.). Выявлены месяцы с самым большим количеством осадков (61 мм в июне) и с самым маленьким (13,1 мм в августе), рассчитанным по средним многолетним значениям.



Рис. 2. Низовья долины р.Сакмара.

Рис. 3. Вид лесостепи.



Рассолы от разработки месторождений нефти и газа, каменной соли и выщелачивания подземных емкостей в платформенных районах не поддаются очистке. На Урале в загрязненных водах преобладают сульфаты тяжелых металлов, которые поддаются очистке на геохимических барьерах. Интенсификация сельскохозяйственного производства с удобрениями и ядохимикатами увеличивает концентрации в водах нитратов, сульфатов, пестицидов и др., особенно вблизи ферм и площадей с избыточным внесением удобрений. Концентрации азота в водах превосходят ПДК в десятки и сотни раз. Загрязнение природных вод зависит от плотности распределения и масштабов проявления источников загрязнения и концентрации загрязняющих веществ в их ареалах. Устойчивость в растворе загрязняющих веществ определяет возможности их обезвреживания. Воды с повышенной минерализацией относятся к трудно-очищаемым. Они закачиваются в продуктивные и поглощающие горизонты. Слабо минерализованные воды утилизируются на сельскохозяйственных полях орошения. Наиболее загрязнены участки животноводческих и свиноводческих комплексов, птицефабрик, ферм и сельхозугодий с избыточным внесением мочевины и органических удобрений, где концентрации азота в водах превышают ПДК в сотни раз. Предприятия и хозяйства Оренбургской области нуждаются в больших объемах хозяйственно-питьевой и технической воды, являясь при этом источниками загрязнения водоемов. Нефтедобывающие предприятия загрязняют воды в платформенной части

области, а горнорудные в горно-складчатой. Разведано 205 месторождений подземных вод и 65 % их запасов в бассейне р. Урал [3]. Прогнозные эксплуатационные ресурсы пресных подземных вод области составляют 5,38 млн. м³/сут, с обеспеченностью разведанными запасами 0,91 м³/сут на 1 чел. Из них 44,7 % ресурсов сосредоточено в аллювиальном водоносном горизонте, 15,4 % в татарском и 17,4 % в казанском водоносном комплексе. Модули потенциальных ресурсов (1,0 л/с с км²) снижаются на востоке области (Домбаровский, Светлинский, Ясенский и Адамовский районы) до ≤ 0,1 л/с с км². Дефицит воды усугубляется неравномерностью стока. До 96 % годового стока приходится на весеннее половодье [4]. Для аккумуляции паводкового стока в области построено 1758 водохранилищ.

Н.П. Галянина,
аспирант кафедры
автомобильных дорог,
преподаватель
кафедры геологии,
ГОУ ВПО
Оренбургский
государственный
университет

Е.Б. Савилова,
аспирант кафедры
геологии,
преподаватель
кафедры геологии,
ГОУ ВПО
Оренбургский
государственный
университет

Потребность в воде нефтепромыслов удовлетворяется на 71 % (50,135 тыс. м³), а на перспективу 2020 г. – менее чем на 40 %. Объем водопотребления на нефтегазоносной части территории области составляет 427,455 тыс. м³/сут, а доля нефтяников в водопотреблении и сбросе сточных вод не превышает 12 %. Острый дефицит воды в 4508,5 тыс. м³/год ощущается в системах заводнения нефтяных месторождений. Используются некондиционные воды зоны активного водообмена и пресная вода из подруловых водозаборов по р. Самара в объеме до 360 тыс. м³/год. В зоне активного водообмена минерализация вод не превышает 1,0 г/л, но там, где у поверхности залегают отложения с сульфатными минералами или реликтами морского солевого комплекса, минерализация вод достигает 1- 5 г/л, а на юге региона – 8 г/л.

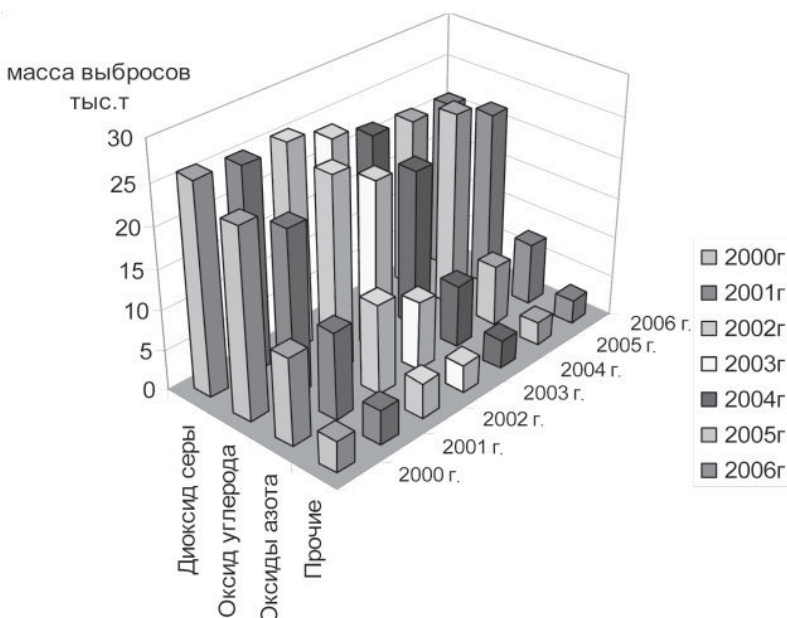


Рис. 4. Характеристика выбросов Сакмарской ТЭЦ в атмосферу за период 2000-2006 гг., стабилизировавшихся в настоящее время.

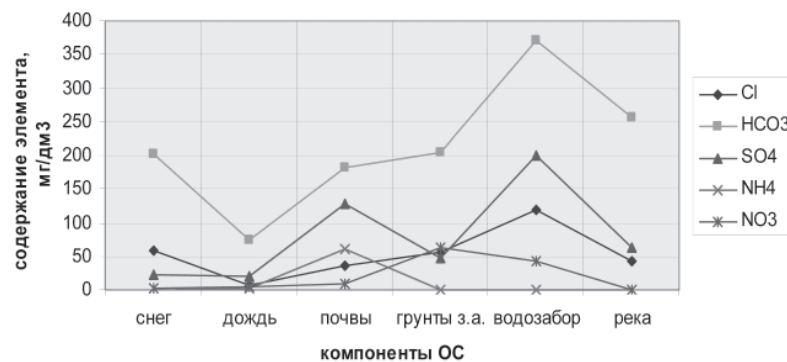


Рис. 5. Содержание супертехнофильных элементов в различных компонентах окружающей среды.

Результаты и их обсуждение

На территории области выделены артезианские бассейны и своды, гидрогеологические массивы и адмассивы. Наиболее водообильны районы, сложенные закарстованными карбонатными породами, зарегулированность стока из которых выше, чем в незакарстованных в 2-3,5 раза. Водообильность карбонатных пород возрастает на локальных, унаследованно тектонически развивающихся поднятиях. Основное водохозяйственное значение имеет аллювиальный водоносный горизонт в бассейнах рек Урал и Самара с мощностью аллювия до 30 м. Аллювий состоит из песков, гравия и галечников, переслаивающихся с глинами и суглинками. Коэффициент фильтрации в песках варьирует в интервале 0,5-30 м/сут, а в гравии и галечниках - 20-200 м/сут. Дебиты скважин достигают 50-100 м³/сут, а групповых водозаборов 2-3 тыс. м³/сут.

На горно-складчатом Урале пресные воды сульфатного и карбонатного типов по классификации Н.С. Курнакова-М.Г. Валяшко развиты до глубин 500-800 м с температурой 4-6 °С и водорастворенными газами с азотом, кислородом и углекислотой. При погружении в краевых и внутренних областях в составе вод появляются метан и сероводород. Эффективность взаимодействия инфильтрационных вод с породами зависит от длительности их контакта. От лесостепной зоны к сухостепной увеличиваются минерализация вод и концентрации хлорид-иона (до 32-620 мг/л) и сульфат-иона (120-1945), щелочных металлов (до 63-413 мг/л), кальция (до 30-600) и магния (17-156 мг/л).



Ключевые слова:
экологическая
ситуация,
мониторинг,
природные
и техногенные
факторы

Растет и относительная роль хлоридов и сульфатов до 35-74 % и щелочных металлов — до 18-54 %. В приподнятых районах Южного Урала, сложенных древними хорошо промытыми от солей морского солевого комплекса породами, содержание хлоридов и сульфат-ионов составляет, соответственно, 5 и 15 мг/л, а щелочных металлов — 10-13 мг/л при минерализации 0,24-0,35 г/л. При смене в предгорьях карбонатного типа вод на сульфатно-натриевый и хлоридно-магние-вый содержание хлоридов и сульфатов растет, соответственно, до 100-455 и 340-360 мг/л, а щелочных металлов — до 245 мг/л при минерализации до 1,5 г/л.

На горно-складчатом Урале до глубины 10-60 м развиты регионально-трещинные воды зоны выветривания, играющие роль области питания трещинно-жильных и трещинно-карстовых вод. Открытые тектонические трещины прослежены до глубин 400-800 м. Наиболее водоносны карстующиеся известняки в зонах с активными тектоническими движениями и в зонах контактов с некарстующимися породами. Трещинные воды разгружаются в долинах рек и в аллювиальный водоносный горизонт. И карстовые и аллювиальные воды имеют большое практическое водохозяйственное значение.

В Магнитогорско-Орском горнодобывающем районе установлено три типа вертикальной химической зональности вод. В вулканогенно-осадочных породах преобладают пресные воды сульфатно-натриевого подтипа с небольшими дебитами, которые возрастают в случае трещинно-жильных вод до 10-30 л/с. Воды в мезозойских и кайнозойских осадках хотя и относятся к тому же подтипу, но минерализация их достигает 10-20 г/л. Среди анионов преобладают хлориды и сульфаты, а из катионов — натрий. Из-за слабой водоносности они не существенно влияют на химический состав вод водоемов и палеозойских пород. Карбонатные массивы относительно невелики, но активные суффо-

зионно-карстовые процессы за период с верхнепермской эпохи сформировали карстовые коллекторы значительной емкости. Благодаря пониженному в рельефе положению они аккумулируют значительные ресурсы вод. В карстовых пустотах есть остаточные продукты суффозии с реликтами морского солевого комплекса от периодов морских трансгрессий. Жесткость и минерализация их повышены, но в пределах санитарных норм.

Верхнесакмарско-Саринский район расположен в неширокой полосе оренбургского Урала в пределах бассейна р. Урал и частично внедряется в южную часть Башкортостана и Челябинской области. Он приурочен к поднятиям Зилаирского и Саринского плато с осадочно-метаморфическими образованиями вторичных кварцитов, кристаллических сланцев, кварцито-песчаников и пр. К западу они сменяются структурами Западно-Уральской зоны складчатости, где нижнепалеозойские образования моноклиналино перекрываются средне- и верхнепалеозойскими породами вплоть до пермских. В составе этих пород большую роль играют карбонатные и терригенно-карбонатные разности, дебиты источников в которых составляют 3-20 м³/ч, а на Блявинском карьере давали водопритоки в 1000 м³/сут. Химический состав подземных вод отличается пестротой за счет недостаточной промытости пород от солей морского солевого комплекса. Минерализация сверху вниз по разрезу возрастает и при достижении 1 г/л карбонатный тип переходит в сульфатный с преобладанием сульфатов. В вулканогенно-осадочных породах, содержащих ≥ 4 % сульфидов, воды приобретают кислую реакцию среды и сульфатный состав. Вниз по разрезу минерализация их возрастает до 5-9 г/л и они приобретают хлоридный тип. В осевой зоне Урала преобладают весьма пресные воды карбонатного типа, сменяющиеся в предгорьях и в южном направлении сульфатно-натриевыми, хлоридно-магниевыми водами и даже водами хлоридного типа. От возвышенных участков к понижениям рельефа, а также от лесостепной зоны к сухой степи растет степень карбонатности пород от 5-10 до ≥ 30 %. Карбонаты и сульфаты входят в состав ионно-солевого комплекса карбонатно-глинистого цемента пород и в виде зерен и агрегатов кальцита, доломита, гипса и пирита. В сухостепной зоне растет минерализация вод, общая жесткость, концентрации сульфатов и хлоридов, превращая воды в некондиционные для использования. На границе с Прикаспием большую роль приобретает соляная тектоника. Пресные воды

гидрокарбонатного и сульфатно-гидрокарбонатно-натриевого состава сосредоточены в триасовых отложениях. При их погружении воды приобретают хлоридно-натриевый состав и минерализацию у соляных куполов до 35 г/л.

Качество вод также определяется составом пород. При контакте с юрскими глинами состав вод изменяется от пресных гидрокарбонатных до сульфатно-хлоридных с минерализацией до 26,9 г/л. Дефицит атмосферных осадков (250-300 мм/год) при испарении с водной поверхности до 800-850 мм, низкая проницаемость пород и слабая расчлененность рельефа затрудняют формирование ресурсов пресных подземных вод. Но и на юге региона пресные гидрокарбонатные воды выявлены в нижнетриасовых, татарских и казанских отложениях. На западе, в бортовой части нижеказанского некомпенсированного прогиба, где выклиниваются пласты сосновской и гидрохимической свит с гипсами и ангидритами, хлоридные воды и рассолы повышают даже минерализацию вод рек Чаган, Башкирка, Каневская Башкирка, Солянка и Грязнушка до 2 г/л при пестром химическом составе вод.

Ингрессия моря по долинам рек в плиоцене способствовала формированию естественных барражей подземных вод в верхнепермских и мезозойских породах, в связи с чем, сформировался бассейн пресных вод с перетоком их в более глубокие горизонты. На северо-востоке платформы в загипсованных породах казанского возраста сформировались воды гидрокарбонатно-сульфатного, сульфатно-кальциевого и магниево-кальциевого состава с минерализацией 1-5 г/л, а на юге территории и в Предуральском прогибе

до 8 г/л с сульфатно-хлоридным и хлоридно-натриевым составом.

На возвышенностях Общего Сырта и на горно-складчатом Урале хорошо проявляется высотная поясность. Минерализация вод в южном направлении растет, и гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные воды сменяются на гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридные. Более приподнятые в рельефе районы характеризуются меньшей минерализацией и содержанием сульфатов и хлоридов, но наличием органических веществ. На формирование вод влияет и литологический фактор - в известняках доминирует гидрокарбонатно-кальциевый состав, а в доломитах и доломитизированных известняках содержание магния в водах достигает 25-90 мг/л вместо обычных 8-16 мг/л.

Система мониторинга и результаты контроля за деятельностью техногенных объектов Мониторинг поверхностных вод в области проводится на 15 реках, двух водохранилищах, в 23 пунктах и 35 створах по 42 показателям. Воды повсеместно загрязнены тяжелыми металлами, соединениями азота, нефтепродуктами, сульфатами, хлорорганическими пестицидами и органическими веществами..

Хорошее качество установлено только для подземных вод на площадях с лесонасаждениями и зонами рекреации. Лесные насаждения в области уцелели на площади чуть больше 4 % и чаще встречаются на севере. При загрязнении утрачивается качество вод, а их устойчивость к загрязнению вместе с модулем водного стока снижается к южным районам, где строительство экологически опасных сооружений ведет к более серьезным последствиям. Наиболее опасными источниками загрязнения служат нефтепро-



мысли. Здесь теряется до 0,5 % добываемой нефти. В регионе разрабатывается 107 месторождений нефти и газа. Установлена высокая аварийность на продуктопроводах с утечками нефти в водоемы. Ежегодно в области происходит от 3 до 5 тыс. порывов продуктопроводов с загрязнением десятков тыс. м² и уничтожением почвы.

Содержание нитратов в водах региона достигает умеренно-опасного уровня (до 240 мг/л), особенно в водах колодцев и родников (до 130,5 мг/л). Нитрат- и нитрит-ионы, аммоний-ион, поступающие с сельскохозяйственными и бытовыми загрязнениями, относятся к III и II классам опасности, вызывая у детей и молодняка животных метгемоглобинемию (синюю болезнь) и нарушение обмена веществ. В водах также выявлены железо, медь, свинец, цинк, молибден, мышьяк. В естественных условиях на основе 700 анализов установлено, что содержание меди, свинца, цинка, молибдена и мышьяка в водах с минерализацией ≥ 1 г/л возрастает. При наличии органических веществ содержание железа (III класс опасности) превышает ПДК. При снижении Eh железо переходит в хорошо растворимые закисные соединения. Высокий кларк железа в обломочных породах (5-6 %) обеспечивает его концентрацию в водах до 24 мг/л. Регион относится к остро дефицитным по содержанию фтора в питьевой воде (0,01-0,97 мг/л, в среднем 0,32, а в 11 районах 0,16-0,28 мг/л).

В районах разработки твердых полезных ископаемых загрязнение вод обусловлено наличием в составе руд и пород сульфидов и дисульфидов. При их окислении формируются сернокислые воды. На Гайском медно-колчеданном месторождении минерализация рудничных вод достигла 270 г/л, а глубины развития зоны окисления ≥ 600 м. Воды насыщены сульфатами, свободной серной кислотой, металлами и компонентами пород. Площадь депрессионной воронки вокруг Гайского месторождения достигла 35 км². Сформировались воды, по составу неизвестные в природе. В трещинных водах месторождения наряду с кислотами накапливаются и щелочные металлы, переходя в раствор из вмещающих пород; образуется свободная серная кислота и закисное железо переходит в окисное, ускоряя окисление пирита. Рудничные воды содержат высокие концентрации сульфатов и тяжелых металлов. При взаимодействии с породами кислые воды обогащаются щелочными металлами и приобретают нейтральную реакцию среды и карбонатный тип. При свободном доступе кислорода окисление сульфидов интенсифицируется. Минерализация вод при этом воз-

растает на два-три порядка. Тяжелые металлы образуют вокруг рудных тел ореолы медистых опалов, малахита, азурита, каламина, хризоколлы и зону вторичного обогащения руд.

Заключение

Водоснабжение ряда населенных пунктов до сих пор осуществляется за счет поверхностных вод низкого качества. Рекомендуется перейти к магазинированию подземных вод у водохранилищ, способных восполнять их ресурсы. Разработаны методические и технические решения, направленные на определение локализации загрязнения у водохозяйственных объектов и получены патенты на систему для очистки загрязненного нефтью грунта [5], способ локализации загрязнений при эксплуатации водозаборов [6], устройство барьерного типа перед водозабором [7] и установку совмещенного вертикального и горизонтального

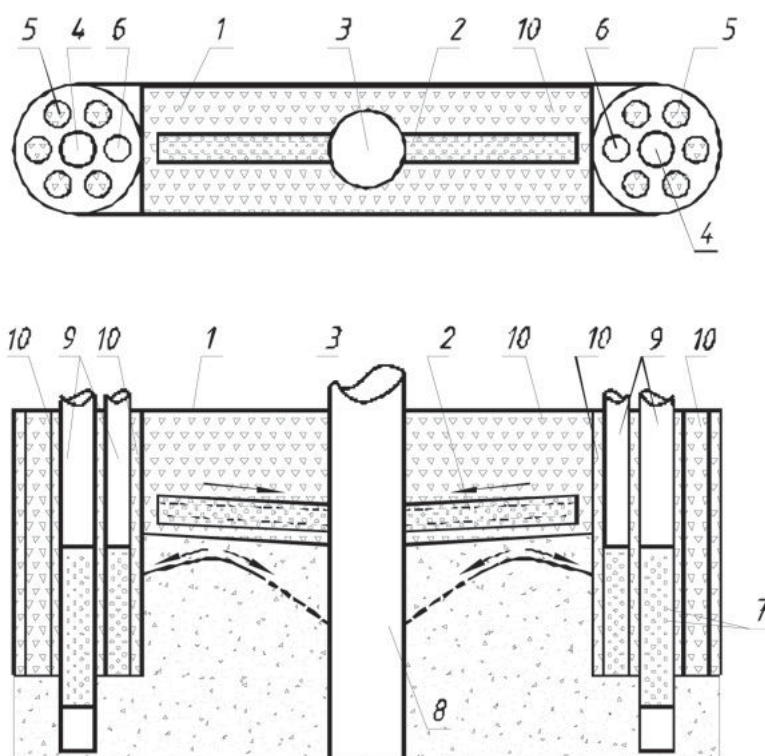


Рис. 6. Установка вертикального дренажа с целью перехвата загрязняющих веществ (патент РФ № 47914 [8]).

1 - горизонтальная дренажная выработка с трубой, заполненная песчано-гравийной смесью или щебнем; 2 - дренажная труба с перфорацией; 3 - выводная труба; 4 - эксплуатационные скважины с погружными насосами; 5 - специальные скважины с щебнистой засыпкой; 6 - наблюдательная скважина-пьезометр; 7 - интервалы перфорации фильтра в эксплуатационных и наблюдательных скважинах; 8 - колодец для сбора загрязненных вод; 9 - обсадные трубы; 10 - щебнистый заполнитель.

дренажа при локализации загрязненных флюидов [8] (рис. 6).

Для успешного применения этих технологий нами выполнена оценка уязвимости территории к загрязнению с использованием методов экспертной оценки [2]. Устойчивость подземных вод к загрязнению уменьшается от лесостепной ландшафтно-климатической зоны к степной и сухостепной зонам и от приподнятых в рельефе районов к пониженным. Воды, обладающие значительными напорами в татарском ярусе верхней перми, могут служить резервом питьевых вод для Оренбурга и ряда районов области.

Литература

1. О состоянии поверхностных водных объектов, водохозяйственных систем и сооружений на территории Оренбургской области за 2007 год. Информационный бюллетень. Изд-во Правительства Оренбургской обл., Оренбург, 2008. 197 с.
2. Гаев А.Я. Экологические основы водохозяйственной деятельности (на примере Оренбургской области и сопредельных районов) / А.Я. Гаев, И.Н. Алферов, В.Г. Гацков и др. // Пермь: изд. Перм. ун-та, 2007. 327 с.
3. Информационный бюллетень о состоянии геологической среды на территории Оренбургской области в 1997–2006 гг. Вып. 1–10. Оренбург: ОАО «Вотемиро» 1997–2006.

4. Чибилев А.А. Бассейн Урала: история, география, экология. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 312 с.

5. Пат. 66702 РФ / Клейменова И.Е., Беликова Н.Г., Гаев А.Я. Система для очистки загрязненного нефтью или нефтепродуктом грунта/Заявлено 27.09.2007. Опубликовано: Бюл. № 27. Приоритет 27.10. 2007.

6. Пат. № 130071 РФ/ Гаев А.Я. Кузнецова Е.В., Алферов И.Н., Фоминых А.А., Почечун В.А. Способ локализации загрязнений при эксплуатации водозаборов хозяйственно-питьевого назначения/ Заявлено 11.10.2004. Опубликовано: Бюл. №. 35. Приоритет. 11.10.2004.

7. Пат. № 55382 РФ / Гаев А.Я., Алферов И.Н., Алферова, Н.С., Лихненко Е.В. Устройство барьерного типа перед водозабором пресных подземных вод. / Заявлено 10.08.06. Опубликовано: Бюл. №. 25. Приоритет 10.08.06.

8. Пат. № 47914 РФ / Гаев А.Я., Алферов И.Н., Лихненко Е.В., Локоткова Н.С. Установка совмещенного вертикального и горизонтального дренажа при локализации загрязненных флюидов / Заявлено 30.05. 2005. Опубликовано: Бюл. №. 25. Приоритет 30.05.2005.



A.Ya. Gayev, Yu.M. Pogosyan, N.P. Galyanina, E.B.Savilova

ECOLOGICAL CONDITION OF NATURAL WATERS IN ORENBURG REGION

Chemical composition of natural waters in Orenburg region have been formed under influence of natural and technogenic factors. Hydro carbonate waters regularly change south waters on sulphate and

chloride-hydro carbonate ones. The accumulation of super technophile elements has been determined under conditions of techno genes. Some technical solutions are suggested to make the ecological situation stable.

Key words: ecological situation, monitoring, natural and technogenic factors

АНТРОПОГЕННАЯ трансформация ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ

ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Впервые проведена оценка возможной антропогенной трансформации состояния речных экосистем Дальнего Востока с учетом региональных особенностей компонентного состава водной среды и структурной организации гидробиоценоза.

Прослежены тенденции изменения уровней развития сообществ водных организмов при разной степени загрязненности водной среды рек. Выявлено проявление эвтрофирующего эффекта антропогенного воздействия на речные экосистемы и процессов экологического регресса сообществ.



Введение

Экосистемы Дальнего Востока России изучены неравномерно и недостаточно, особенно изменчивость их экологического состояния в результате длительного антропогенного воздействия. Стабильность природных комплексов региона снижается по ряду причин [1]:

- ◆ несбалансированность природопользования (нарушение соответствия развития и размещения материального производства, неравномерность распределения населения и экологической емкости территории);

- ◆ значительно меньшая относительно западных районов России устойчивость дальневосточных экосистем с общей тенденцией ее увеличения с юга на север;

- ◆ низкая способность дальневосточных рек к самоочищению из-за особенностей гидрологического режима, дефицита кислорода и малой их протяженности.

Основными проявлениями негативного антропогенного воздействия являются:

- ◆ химическое загрязнение подземных и поверхностных вод широким спектром органических и неорганических соединений, загрязнение вследствие сбросов и выбросов, смыва с поверхности водосборов

А.М. Никаноров*,
член-корреспондент
РАН, доктор геолого-
минералогических
наук, профессор,
директор, ФГБУ
«Гидрохимический
институт»

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

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

и выпадения из атмосферы загрязняющих веществ;

- ◆ нарушение гидрологического режима за счет регулирования речного стока, теплового воздействия, работ по улучшению условий судоходства, карьерных разработок и берегового гидротехнического строительства;

- ◆ загрязнение воздушного бассейна и нарушение земель, загрязнение их отходами добычи и переработки угля и сланца и т.п.

В числе острых экологических проблем Дальнего Востока стоят также лесные пожары, последствия тайфунов и землетрясений, наводнения, крушения нефтеналивных танкеров, аварии на нефтепромыслах и других промышленных объектах [1].

Все больше примеров возрастающего влияния хозяйственной деятельности и на речные экосистемы. Оно существенным обра-

* Адрес для корреспонденции: ghi6@aanet.ru

зом изменяет не только гидрологический и гидрохимический режимы, но и общее экологическое состояние рек и увеличивает вероятность возникновения новых неблагоприятных экологических ситуаций.

Антропогенная трансформация экологического состояния речных экосистем Дальнего Востока определяется региональными особенностями природных, антропогенных и внутрисистемных факторов и процессов. На фоне таких природных факторов как изменчивость стока воды и наносов, руслового и ледотермического режимов, обильные атмосферные осадки, активность солнечной радиации, различные скорости внутрисистемных окислительно-восстановительных и продукционно-деструкционных процессов речные экосистемы региона испытывают значительное антропогенное воздействие.

Материалы и методы исследования

Исследование проведено на основе многолетней (1985-2009 гг.) режимной гидрохимической и гидробиологической информации Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (ГСН).

Для оценки пространственно-временной изменчивости экологического состояния речных экосистем использованы гидрохимические и гидробиологические показатели:

- ◆ концентрация в водной среде соединений азота аммонийного, нитритного и нитратного;
- ◆ режим растворенного в воде кислорода, концентрация легкоокисляемых органических соединений (по БПК₅) и загрязняющих веществ (фенолов, нефтепродуктов, соединений тяжелых металлов);
- ◆ качественные и количественные показатели развития бактериопланктона, фитопланктона, фитоперифитона, зоопланктона и макрозообентоса (общая численность и видовое разнообразие, групповой и видовой состав, относительная численность доминирующих видов или групп).

Сравнительная и количественная оценка динамики изменчивости исследуемых показателей проводилась с учетом основных положений и подходов, изложенных в принятых в Росгидромете руководящих документах по комплексной оценке степени загрязненности поверхностных вод (РД 52.24.643–2002) [2], биологическим методам оценки уровня антропогенного эвтрофирования и экологического регресса (РД 52.24.564–1996, РД 52.24.620–2000, РД 52.24.633–2002) [3-5].

О.С. Решетняк,
кандидат
географических наук,
старший научный
сотрудник, ФГБУ
«Гидрохимический
институт»

Результаты и их обсуждение

Изменчивость компонентного состава водной среды речных экосистем

Результаты сбора и анализа режимной гидрохимической информации ГСН в дальневосточном регионе [6-9] показали, что антропогенная составляющая продолжает оставаться определяющей при формировании гидрохимического режима и компонентного состава водной среды большинства рек Дальнего Востока.

Первоочередным экологическим последствием длительного антропогенного воздействия является трансформация компонентного состава водной среды речных экосистем, характер которой определяется не столько внутрисистемными биохимическими процессами, сколько периодичностью и объемами поступления загрязненных вод.

Повышение антропогенной нагрузки и ее неоднородность сопровождаются, в первую очередь, пространственной неоднородностью диапазонов колебания концентрации приоритетных загрязняющих веществ и максимальной кратности превышения ПДК. За период с 1985 по 2009 гг. последняя менялась в водной среде рек:

- ◆ бассейна р. Амур от 26 до 98 раз по фенолам и от 28 до 84 – по соединениям меди (рис. 1);
- ◆ бассейна р. Уссури от 9 до 177 раз по нефтепродуктам, от 36 до 130 – по соединениям меди и от 7 до 75 – по азоту аммонийному (рис. 2);
- ◆ Приморья от 7 до 310 раз по нефтепродуктам, от 2 до 118 – по фенолам, от 33 до 96 – по соединениям меди и для р. Рудная от 80 до 290 раз по соединениям цинка (рис. 3).



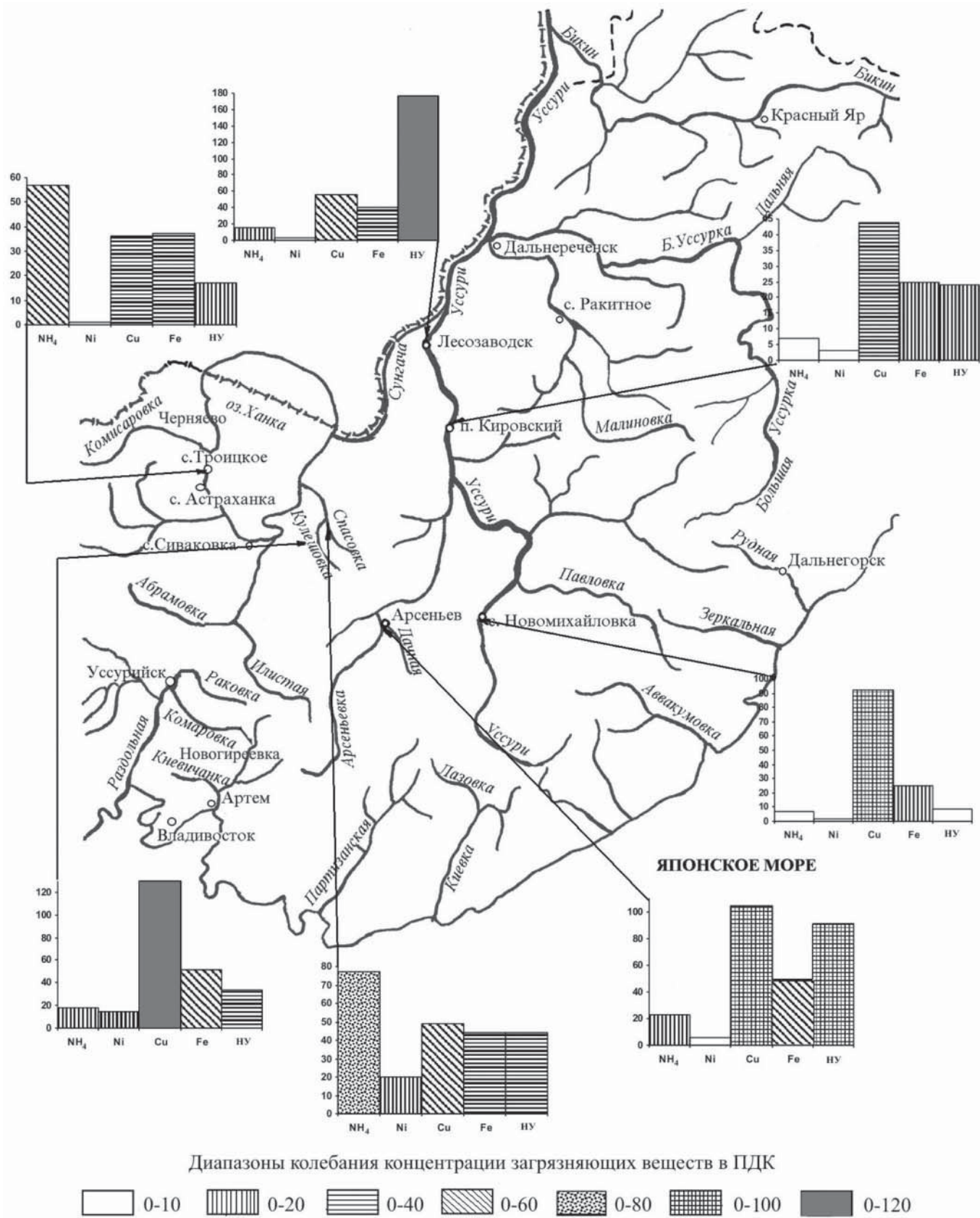


Рис.2. Изменчивость концентраций приоритетных загрязняющих веществ в водной среде рек бассейна р. Уссури.

Таблица 1

Внутригодовая изменчивость многолетних диапазонов колебания концентраций растворенного азота и минеральных форм азота в водной среде некоторых рек Дальнего Востока в 1985-2009 гг.

Река, пункт наблюдений	Степень загрязненности водной среды [2]	показатель	Диапазон колебания концентрации, мг/л											
			январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
Амур, г. Комсомольск-на-Амуре	переходная от грязной к очень загрязненной	растворенный в воде кислотный род	6,18-9,80	4,28-9,00	3,65-10,4	нет данных	9,23-12,3	7,83-11,7	7,06-11,0	5,77-10,9	7,55-11,1	9,11-13,1	9,04-13,1	7,04-12,8
		азот аммонийный	0,18-1,20	0,09-1,30	0,14-1,95	-	0,18-1,46	н.о.*-1,77	н.о.-1,70	н.о.-3,60	н.о.-1,26	н.о.-1,04	-	0,30-1,87
		азот нитритный	0,008-0,103	0,005-0,095	н.о.-0,128	-	н.о.-0,163	н.о.-0,111	н.о.-0,075	н.о.-0,196	н.о.-0,032	н.о.-0,049	-	0,004-0,086
		азот нитратный	-	-	0,02-0,44	-	н.о.-0,35	н.о.-0,56	н.о.-0,48	н.о.-0,70	н.о.-0,61	н.о.-0,61	-	0,27-1,15
		растворенный в воде кислотный род	2,36-12,1	1,63-12,5	3,65-13,8	7,63-13,6	5,29-13,2	2,01-12,9	0,43-12,9	0,96-12,4	2,99-12,3	3,70-12,8	3,84-13,1	2,57-13,3
Комаровка, г. Уссурийск	переходная от экстремально к очень грязной и грязной	азот аммонийный	1,56-7,24	0,09-7,54	0,59-6,80	0,04-3,22	0,01-2,12	0,04-3,27	н.о.-5,60	0,12-3,45	0,11-4,54	н.о.-4,54	0,16-5,28	0,40-5,22
		азот нитритный	н.о.-0,245	н.о.-0,094	н.о.-0,184	н.о.-0,122	н.о.-0,113	н.о.-0,153	н.о.-0,245	н.о.-0,189	н.о.-0,085	н.о.-0,104	н.о.-0,131	н.о.-0,206
		азот нитратный	0,02-0,76	0,01-0,67	0,02-0,91	0,02-0,84	0,01-0,41	0,02-0,67	0,01-0,64	н.о.-1,16	0,01-0,61	н.о.-0,68	0,01-1,28	0,01-1,04
		растворенный в воде кислотный род	2,29-12,7	0,90-10,8	2,03-10,9	6,86-14,0	2,80-13,0	6,01-15,3	0,80-11,2	4,82-14,3	3,82-11,7	6,30-11,7	7,17-14,5	5,59-15,8
		азот аммонийный	0,51-10,5	0,90-13,3	0,56-10,5	н.о.-11,0	0,08-6,44	н.о.-6,06	н.о.-9,84	0,10-6,56	0,01-5,0	0,28-5,20	н.о.-11,8	0,29-8,50
Кневичанка, г. Артем	очень и экстремально грязная	азот нитритный	-	н.о.-0,133	н.о.-0,760	н.о.-0,280	н.о.-0,364	н.о.-0,465	н.о.-0,203	0,025-0,197	н.о.-0,132	н.о.-0,470	-	
		азот нитратный	-	0,02-0,48	0,02-0,77	0,01-1,32	0,01-0,42	0,01-1,54	0,02-0,74	0,01-1,40	0,07-1,74	0,37-1,08	0,02-1,01	

* н.о. — ниже предела обнаружения

Антропогенная трансформация гидрохимического режима исследуемых речных экосистем при повышении степени загрязненности их водной среды наиболее отчетливо проявляется в нарушении (табл. 1):

- кислородного режима за счет повышения частоты повторяемости случаев снижения содержания растворенного в воде кислорода до аномально низких значений (0,43-0,96 мг/л);

- внутригодовых закономерностей изменчивости содержания минеральных форм азота с тенденцией увеличения их содержания в течение всего года.

Отмечаемая в последние десятилетия тенденция качественных и количественных изменений компонентного состава водной среды исследуемых водных объектов влечет за собой антропогенную трансформацию их

экологического состояния и, прежде всего, изменчивость гидробиологических показателей состояния речных экосистем.

Изменчивость гидробиологических показателей состояния речных экосистем

Анализ многолетней режимной гидробиологической информации ГСН [10-12] на реках Дальнего Востока позволил выявить и выделить основные закономерности природных модификаций структурной организации планктонных и бентосных сообществ водных организмов при усилении антропогенного воздействия. Рассмотреть последние целесообразно на фоне естественной сезонной и межгодовой изменчивости развития этих сообществ, пространственной неоднородности уровня их вегетации с привлечением таких важнейших характеристик их развития, как численность организмов, видовое

Таблица 2

Антропогенная трансформация общих показателей развития планктонных и бентосных сообществ водных организмов

Степень загрязненности водной среды [2]	Характерные признаки состояния отдельных сообществ водных организмов			
	бактериопланктон	зоопланктон	фитоперифитон	макрозообентос
Переходная от очень загрязненной к загрязненной и слабо загрязненной	Общая численность бактериопланктона до 10 млн.кл/мл. Численность сапрофитной микрофлоры до 4,0 тыс.кл/мл	Индекс сапробности 1,20-1,50. Доминируют α -, β -мезосапробные виды веслоногих, ветвистоусых и прочих	Индекс сапробности до 1,50. Среди массовых видов преобладают χ -, χ -олигосапробные. Доминируют диатомовые	Постоянное присутствие личинок поденок, ручейников и веснянок – индикаторов чистых вод. Относительная численность олигохет 0-14 %. Общая численность зообентоса менее 1000 экз/м ² . Биотический индекс Вудивисса 7-10
Переходная от очень загрязненной к грязной	Общая численность бактериопланктона до 15,0 млн.кл/мл. Численность сапрофитной микрофлоры до 5,3 тыс.кл/мл	Индекс сапробности 1,50-2,00. Доминируют α -, β -мезосапробные виды. Встречаются α - и χ -олигосапробные организмы. Усиливается развитие коловраток	Индекс сапробности до 1,50-2,00. Среди индикаторных видов преобладают α -, β -мезосапробные. Присутствуют χ -олигосапробные, α -мезосапробные виды. Доминируют диатомовые	Организмы-индикаторы чистых вод (личинки поденок или ручейников, изредка бокоплавы) присутствуют единично. Доминируют хирономиды и олигохеты. Относительная численность олигохет 0-80 %, чаще 0-10 %. Биотический индекс Вудивисса от 2 до 9, чаще 5
Переходная от грязной к очень и экстремально грязной	Общая численность бактериопланктона свыше 20 млн.кл/мл, сапрофитной микрофлоры свыше 7,0 тыс.кл/мл	Индекс сапробности 2,0-2,5. Выход на доминирующее положение коловраток, содоминируют веслоногие и ветвистоусые	Индекс сапробности 2,30 -2,60. Из индикаторных видов преобладают α -сапробные. Доминируют диатомовые	Отсутствуют организмы-индикаторы чистых вод. Доминируют олигохеты и хирономиды. Относительная численность олигохет 0-100 %, чаще 40-70 %. Биотический индекс Вудивисса 0-3

Таблица 3

Классификатор водных экосистем по уровню экологического регресса [5]

Модальный интервал вариационных рядов	Уровень экологического регресса		
	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса	Элементы экологического регресса	Экологический регресс
общей численности бактериопланктона, млн. кл./мл	0,30-1,0	1,1-5,0	5,1-15,0
общей численности макрозообентоса, тыс. экз/м ²	1,0-8,5	0,10-30,0	0,01-10,0
относительной численности группы олигохет, %	30-98	50-100	70-100
числа видов фитоперифитона	15-45	10-20	5-20
относительной численности коловраток в зоопланктонном сообществе, %	до 30*	25-90	70-100
общей численности фито-планктонных сообществ, тыс. кл./мл	нет ограничений	1,10-5,0	0,01-0,70**

* – при низком уровне экологического регресса содоминируют циклопиды или клadoперы;

** – На фоне периодического усиления процессов антропогенного эвтрофирования

разнообразии, соотношении различных групп организмов в каждом сообществе, массовые виды и виды – индикаторы загрязнения. Результаты обобщения многолетней режимной гидробиологической информации по качественным и количественным показателям развития планктонных и бентосных

сообществ водных организмов позволили сделать вывод о том, что антропогенная трансформация состояния гидробиоценоза проявляется при усилении степени загрязненности водной среды по (табл. 2):

- ◆ бактериопланктону – расширением диапазонов колебания общей численности сообщества и повышением частоты встречаемости высоких значений показателя (до 15-20 млн. кл./мл);
 - ◆ зоопланктону – усилением развития коловраток с тенденцией выхода их на доминирующее положение;
 - ◆ фитоперифитону – снижением видового разнообразия при усилении роли α-сапробных видов в доминирующем комплексе;
 - ◆ макрозообентосу – снижением развития или полным отсутствием организмов-индикаторов чистых вод на фоне выхода на доминирующее положение группы олигохет.
- Статистическая обработка многолетней информации по изменчивости перечисленных выше показателей развития бактерио-, фито-, зоопланктона и макрозообентоса и последующее сравнение полученных результатов с классификатором, приведенном в табл. 3 [5], позволили сделать следующие выводы (табл. 4, 5):
- ◆ экологическое состояние речных экосистем, испытывающих сильное антропогенное воздействие, заметно меняется за счет усиления процессов экологического регресса сообществ водных организмов;
 - ◆ в зависимости от степени загрязненности водной среды состояние исследуемых речных экосистем меняется по бактерио-, зоопланктону и макрозообентосу от антропогенного напряжения с элементами экологического регресса до экологического регресса;
 - ◆ нередки случаи, когда отмечается угнетение развития макрозообентоса в целом и даже группы олигохет.



Таблица 4

Уровень экологического регресса речных экосистем Дальнего Востока в зависимости от степени загрязненности водной среды

Река, пункт наблюдений	Степень загрязненности водной среды [2]	Сообщество бактериопланктона		Сообщество макрозообентоса		
		Модальный интервал общей численности, млн.кл./мл	Уровень экологического регресса	Модальный интервал		Уровень экологического регресса
				общей численности, тыс.экз/м ²	относительной численности олигохет, %	
Суся, п. Синегорск	переходная от очень загрязненной к грязной	0,4-2,9	антропогенное напряжение с элементами экологического регресса	0,03-0,69	55-100	экологический регресс
Суся, г. Южно-Сахалинск	грязная	7,0-19,9	экологический регресс	0,012-2,0	70-100	экологический регресс
Найба, г. Долинск	переходная от грязной к очень загрязненной	4,0-15,0	экологический регресс	0,01-0,57	30-82	антропогенное напряжение с элементами экологического регресса
Найба, п. Быков	переходная от грязной к загрязненной и очень загрязненной	1,1-5,0	элементы экологического регресса	0,006-0,65	0	угнетение развития
Рогатка, г. Южно-Сахалинск	переходная от очень загрязненной к загрязненной	0,7-3,0	элементы экологического регресса	0,03-0,90	0-9,0	угнетение развития
Красносельская, г. Южно-Сахалинск	грязная	1,0-5,0	элементы экологического регресса	0,04-0,58	0-7,0	угнетение развития
Ай, с. Советское	переходная от очень загрязненной к грязной	5,0-9,0	экологический регресс	0,02-0,95	0-9,0	угнетение развития

Заключение

Впервые на основе многолетних (1985-2009 гг.) исследований и созданного большого массива данных режимных гидрохимических и гидробиологических наблюдений ГСН проведена оценка возможной антропогенной трансформации состояния речных экосистем Дальнего Востока с учетом антропогенной нагрузки и региональных особенностей компонентного состава водной среды и структурной организации гидробиоценоза.

Анализ многолетней гидрохимической информации показал, что антропогенная трансформация компонентного состава водной среды исследуемых речных экосистем Дальнего Востока направлена в сторону:

- изменения минерализации, концентрации легкоокисляемых органических веществ

и содержания растворенного в воде кислорода;

- накопления в водной среде приоритетных загрязняющих веществ до концентраций, в десятки раз превышающих ПДК;

- усиления пространственной межсистемной неоднородности содержания в водной среде минеральных форм азота;

- нарушения внутригодовой сезонной динамики содержания в водной среде биогенных элементов за счет преобладания процессов минерализации органических веществ над процессами их потребления сообществами водных организмов, а также возможного избыточного поступления со сточными водами и поверхностным стоком.

Происходящая трансформация гидрохимического режима и компонентного состава водной среды оказывает значительное влияние на ускорение таких процессов, как:

Таблица 5

Уровень экологического регресса речных экосистем Приморья в зависимости от степени загрязненности водной среды

Река, пункт наблюдений	Степень загрязненности водной среды [2]	Сообщество зоопланктона		Сообщество макрозообентоса		Уровень экологического регресса
		Модальный интервал относительной численности коловраток, %	Уровень экологического регресса	Модальный интервал		
				общей численности, тыс.экз/м ²	относительной численности олигохет, %	
Раковка, г. Уссурийск	переходная от экстремально и очень грязной к грязной	29-58	элементы экологического регресса	0,20-0,29	56-65	экологический регресс
Раздольная, г. Уссурийск	грязная	31-44	элементы экологического регресса	0,20-0,37	17-30	антропогенное напряжение с элементами экологического регресса
Кневичанка, г. Артем	очень и экстремально грязная	43-57	элементы экологического регресса	0,20-0,28	46-57	экологический регресс
Комаровка, г. Уссурийск	грязная	20-29	антропогенное напряжение с элементами экологического регресса	0,18-0,24	57-67	экологический регресс

♦ антропогенное эвтрофирование за счет поступления заметного количества биогенных и легкоокисляемых органических веществ;

♦ экологический регресс отдельных сообществ водных организмов за счет периодического накопления в водной среде загрязняющих веществ (в том числе токсичных) до концентраций, в десятки раз превышающих ПДК и нарушения кислородного режима даже в поверхностных слоях.

Эвтрофирующий эффект антропогенного воздействия на речные экосистемы региона изучен на основе анализа многолетней сукцессии зоопланктонных и фитоперифитонных сообществ, в характере развития которых отмечены такие изменения, как:

♦ расширение диапазона колебания общей численности и видового разнообразия зоопланктонных сообществ;

♦ тенденция увеличения относительной численности коловраток и доминирующих видов в этой группе;

♦ усиление развития сине-зеленых водорослей в фитоперифитонных сообществах на устьевых участках рек.

Токсичный эффект антропогенного воздействия на речные экосистемы, вызывающий элементы экологического регресса отдельных сообществ, наиболее отчетливо проявляется в развитии:

♦ зообентосных сообществ, природные модификации которых сопровождались не столько низким уровнем их развития, сколько перестройкой структуры сообществ за счет выхода на доминирующее положение группы олигохет (это заметно проявляется на нижних участках рр. Сусуя, Найба, Черная, Арсеньевка, Спасовка, Раздольная, Раковка и Комаровка);

♦ фитоперифитонных сообществ, природные модификации которых сопровождались снижением видового разнообразия и упрощением таксономической структуры.



Литература

1. Бакланов П.Я. Дальневосточный регион России: проблемы и предпосылки устойчивого развития. Владивосток: Дальнаука, 2001, 144 с.
2. РД 52.24.643–2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. С.33.
3. РД 52.24.564–1996. Методические указания. Метод оценки загрязненности пресноводных экосистем по показателям развития фитопланктонных сообществ. Биологические методы оценки загрязненности пресноводных экосистем. М.: Изд-во Росгидромета, 1996. 59 с.
4. РД 52.24.620–2000. Методические указания. Организация и функционирование специальной подсистемы мониторинга антропогенного эвтрофирования пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 40 с.
5. РД 52.24.633-2002. Методические указания. Методические основы создания и функционирования подсистемы мониторинга экологического регресса пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. 32 с.
6. Ежегодники качества поверхностных вод на территории деятельности Дальневосточного УГМС за 1985-2009 гг. Хабаровск: Изд-во УГМС, 1986-2010 гг.

Ключевые слова:

речные экосистемы
Дальнего Востока,
приоритетные
загрязняющие
вещества,
гидробиоценоз,
экологический
регресс

7. Ежегодники качества поверхностных вод на территории деятельности Приморского УГМС за 1985-2009 гг. Владивосток: Изд-во УГМС, 1986-2010 гг.
8. Ежегодники качества поверхностных вод на территории деятельности Сахалинского УГМС за 1985-2009 гг. Южно-Сахалинск: Изд-во УГМС, 1986-2010 гг.
9. Ежегодники качества поверхностных вод на территории деятельности Камчатского УГМС за 1985-2009 гг. Петропавловск-Камчатский: Изд-во УГМС, 1986-2010 гг.
10. Ежегодники качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям на территории деятельности Дальневосточного УГМС за 1985-2009 гг. Хабаровск: Изд-во УГМС, 1986-2010 гг.
11. Ежегодники качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям на территории деятельности Приморского УГМС за 1985-2009 гг. Владивосток: Изд-во УГМС, 1986-2010 гг.
12. Ежегодники качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям на территории деятельности Сахалинского УГМС за 1985-2009 гг. Южно-Сахалинск: Изд-во УГМС, 1986-2010 гг.



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

ANTHROPOGENIC TRANSFORMATION OF RIVER ECOSYSTEMS IN FAR EAST REGION

Assessment of possible anthropogenic transformation of river ecosystems of the Far East region taking into account regional characteristics of component of the aquatic environment and the structural organization of hydrobiocenosis has

been carried out for the first time. The trends in development of communities of aquatic organisms with varying degrees of water pollution have been outlined. Eutrophying impact of anthropogenic influence on river ecosystems and

process of ecological regress has been analyzed.

Key words: ecosystems of the Far East rivers, priority pollutants, hydrobiocenose, ecological regress

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ аспекты САМООЧИЩЕНИЯ **МАЛЫХ РЕК** от тяжелых металлов (на примере УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ)

Проведена оценка самоочищения малых рек на территории Ульяновской области по совокупности влияния антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов. Исследована миграционная способность тяжелых металлов (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) из донных отложений в воду посредством коэффициента распределения. В зависимости от коэффициента распределения, влияния факторов (рН, температуры, карбонатной жесткости) на характер миграции тяжелых металлов между донными отложениями и водой выделены определенные группы из исследуемого ряда металлов.



Введение

Между компонентами водной экосистемы в процессе её функционирования непрерывно происходит обмен веществом и энергией. Этот обмен сопровождается трансформацией веществ под воздействием физических, химических и биологических факторов. Под самоочищением водной среды понимают совокупное влияние этих факторов и процессов, направленных на снижение содержания загрязняющих веществ в воде до уровня, не представляющего угрозы для функционирования экосистемы. В экологическом смысле «самоочищение» является следствием способности к саморегулированию через процессы включения поступивших в водный объект веществ в биохимические круговороты с участием биоты и физико-химических факторов [1, 2].

Географическое положение Ульяновской области обусловило своеобразие природы. Она расположена в умеренно-континентальной области умеренного климатического пояса. Природные условия, развитое промышленное и сельскохозяйственное производство способствуют не только существованию различных природных и техногенных

Е.С. Ваганова*,
аспирант кафедры
химии, ГОУ ВПО
Ульяновский
государственный
технический
университет

О.А. Давыдова,
доктор химических
наук, профессор
кафедры химии,
ГОУ ВПО
Ульяновский
государственный
технический
университет

источников поступления тяжелых металлов (ТМ) в окружающую среду, но и самоочищению её объектов, что определяет актуальность проводимого исследования.

Цель работы – оценка самоочищения малых рек Ульяновской области (р. Свяга и её притоки - рр. Гуща, Сельдь, Бирюч) от ТМ (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) по физико-химическим показателям.

Материалы и методы исследования

Р. Свяга является притоком р. Волга, исток находится на территории Ульяновской области (Кузоватовский район), течет с юга на север, впадает в р. Волга на территории Республики Татарстан (Свияжский залив). Р. Свяга начинает своё течение на Сурской шишке, которая является одним из главных водораздельных узлов Приволжской возвышенности. Для населения Ульяновской области р. Свяга выполняет важные функции:

* Адрес для корреспонденции: katrin_sv@bk.ru

является объектом рекреации, источником воды для объектов промышленности и приемником для сточных вод предприятий [3].

Объектами исследования послужили малые реки Ульяновской области: р. Свияга и её притоки (рр. Гуща, Сельдь, Бирюч). Материалом для исследования служили образцы воды, донных отложений (ДО), высшей водной растительности и моллюсков р. Свияга и её притоков. В пробах воды, ДО, биоте определялся ряд ТМ (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr). Отбор проб воды и ДО осуществляли в весенний, летний и осенний периоды 2009-2010 гг. Образцы высшей водной растительности (*Elodea canadensis*) и моллюсков рода *Unio* отбирали в августе исследуемого периода. Отобранные биологические образцы замораживались и доставлялись в лабораторию для анализа. Отбор проб воды проводился согласно ГОСТ Р 51592-2000, ДО – ГОСТ 17.1.5.01-80. За исследуемый период общее количество проб воды составило 220 образца; ДО – 220; образцов биоты – 58. Объем проведенных исследований по физико-химическому анализу составил по воде и ДО около 5 000 анализов, биоте – около 750 анализов.

Валовое содержание анализируемых ТМ в пробах воды, ДО и биологических образцах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Спектр-5М» по методике ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02. Пробоподготовку биологического материала для физико-химического анализа проводили согласно ГОСТ 26929-94. Определение pH среды в пробах воды проводили потенциометрическим методом на иономере ИПЛ 301 по методике ПНД Ф 14.1:2.3:4.121-97. Карбонатную жесткость воды определяли титриметрическим методом согласно ГОСТ 52407-2005.

Общую степень самоочищения (СС) р. Свияга и её притоков по отношению к ТМ рассчитывали по формуле: $CC=100(C_H-C_K)/C_H$, где СС – степень самоочищения, %; C_H и C_K – содержание металла в начальном и конечном створе участка, соответственно [2]. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена программами «Microsoft Excel», STATISTIKA 6.1.

Результаты и их обсуждение

Бассейн р. Свияга с притоками на территории Ульяновской области, с учетом расположения промышленных предприятий, геологическим строением бассейна, был разделен на верхнее (до г. Ульяновск) и среднее течение (ниже г. Ульяновск). Геологическое строение верхнего течения р. Свияга

Ключевые слова:

самоочищение водных экосистем, тяжелые металлы, влияние антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов

представлено однообразными третичными отложениями палеогена – песками, песчаниками, опоками. Геологическую основу бассейна среднего течения р. Свияга составляют более молодые породы геологического образования мезозойского возраста – породы юрского и мелового ярусов [3].

В верхнем течении р. Свияга расположены небольшие населённые пункты, поэтому исследуемый участок р. Свияга и её приток р. Гуща испытывают небольшую антропогенную нагрузку и состав воды формируется, в основном, под воздействием природных факторов (выщелачивание ТМ из геологической породы, почвы). В среднем течении р. Свияга к природным источникам поступления ТМ добавляются стоки промышленных предприятий, ливневых канализаций.

ТМ относятся к загрязняющим веществам, снижение содержания которых в водных объектах может происходить за счет физических процессов массопереноса, физико-химических процессов комплексобразования, сорбции и бионакопления [1].

Основным показателем, используемым для оценки самоочищения р. Свияга, является СС воды и ДО от ТМ в верхнем и среднем течениях реки.

На *рис. 1* и *2* приведены данные по СС воды и ДО от ТМ в верхнем и среднем течениях р. Свияга.

При исследовании СС компонентов р. Свияга установлено, что СС воды и ДО от исследуемого ряда ТМ в верхнем течении р. Свияга выше в сравнении со средним течением (*рис. 1*). Максимальная СС воды в верхнем течении отмечается по Ni (74,3 %); в среднем течении – Fe (34,1 %). Минимальная СС воды в верхнем течении наблюдает-

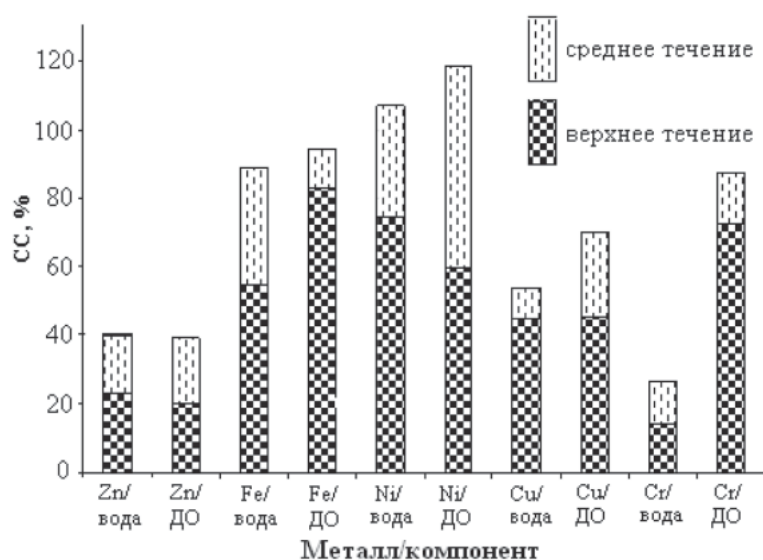


Рис. 1. Степень самоочищения воды и донных отложений р. Свияга.

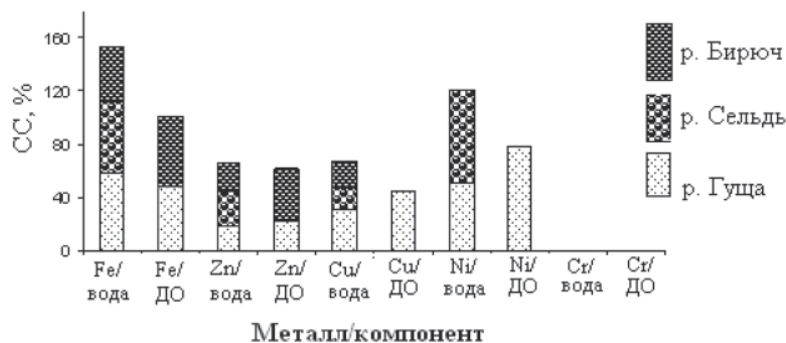


Рис. 2. Степень самоочищения воды и донных отложений притоков р. Свияга.

ся по Cr (14,3 %); в среднем течении – Cu (9,1%). Ряд убывания СС воды от ТМ следующий: в верхнем течении – Ni>Fe>Cu>Zn>Cr; среднем течении – Fe>Ni>Zn>Cr>Cu.

В верхнем течении р. Свияга максимальная СС ДО наблюдается по Fe (82,6 %); минимальная – Zn (23,6 %). В среднем течении максимальная СС ДО отмечается по Ni (58,45 %); минимальная – Fe (11,7 %). Ряд убывания СС ДО от ТМ следующий: в верхнем течении – Fe>Cr>Ni>Cu>Zn; в среднем течении – Ni>Cu>Zn>Cr>Fe.

Компоненты водных экосистем тесно связаны с факторами окружающей среды и существенное влияние на СС водных объектов от ТМ оказывают антропогенные источники, строение геологической породы, особенности почвенного покрова водного бассейна. Применив дисперсионный анализ, мы установили влияние антропогенных источников и геологической породы на СС р. Свияга от исследуемого ряда ТМ.

Установлено, что влияние антропогенных источников на СС статистически значимо: для воды – Ni ($F=16,14$; $p<0,001$); для ДО – Cr ($F=16,34$; $p<0,001$), Fe ($F=28,42$; $p<0,001$). Влияние геологической породы на СС статистически значимо: для воды – Cu ($F=173,62$; $p<0,001$), Fe ($F=4,26$; $p=0,042$); для ДО – Cu ($F=19,597$; $p<0,001$), Fe ($F=428,71$; $p<0,001$).

Выявлено специфичное влияния геологической породы на самоочищение ДО от Cr ($F=206,9$; $p<0,001$); самоочищение воды – Zn ($F=4,15$; $p=0,044$), Ni ($F=18,58$; $p<0,001$).

Таким образом, антропогенные источники оказывают основное влияние на СС воды по Ni; на самоочищение ДО – по Cr, Fe. Влияние геологической породы на СС воды и ДО наблюдается по Cu, Fe. Специфика влияния геологической породы на самоочищение ДО наблюдается по Cr; самоочищение воды – по Zn и Ni.

По результатам исследования СС притоков р. Свияга установлено, что р. Гуща имеет

более высокие значения СС воды и ДО; р. Сельдь – самые низкие (рис. 2). Из исследуемого ряда притоков р. Сельдь испытывает наибольшее влияние антропогенных источников, так как впадает в р. Свияга на урбанизированной территории г. Ульяновск.

Для притоков р. Свияга установлена определенная специфика самоочищения компонентов по исследуемому ряду ТМ. Максимальная СС воды от Fe наблюдается во всех притоках: р. Гуща – 58,1%; р. Сельдь – 54,4%; р. Бирюч – 40,9 %.

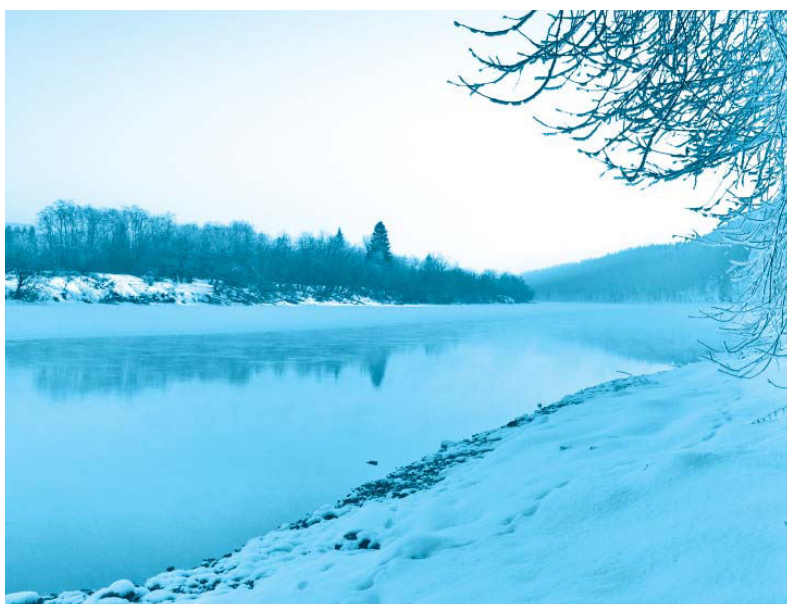
В р. Гуща наблюдается наиболее характерное самоочищение от Ni (79,1 %) и Cu (44,6 %). Самоочищение ДО в р. Сельдь не наблюдается ни по одному ТМ из исследуемого ряда. Во всех исследуемых притоках р. Свияга самоочищение воды и ДО от Cr не наблюдается.

Для сравнения самоочищения компонентов (воды и ДО) нами введена относительная величина – относительный коэффициент самоочищения (ОКС), который позволяет судить о возможности самоочищения водного объекта за счет процессов сорбции/десорбции:

$$\text{ОКС} = \text{СС}_{\text{ДО}} / \text{СС}_{\text{воды}}$$

Интерпретация величин относительного коэффициента самоочищения: $\text{ОКС} \leq 1$, СС воды выше СС ДО (преобладают процессы сорбции ТМ из воды в ДО); $\text{ОКС} = 1$, в системе «вода – ДО» равновесные процессы; $\text{ОКС} \geq 1$, СС ДО выше таковой воды (преобладают процессы десорбции ТМ из ДО в воду).

Сорбционные процессы занимают важное место в самоочищении водных экосистем, перераспределении ТМ в водных объектах.



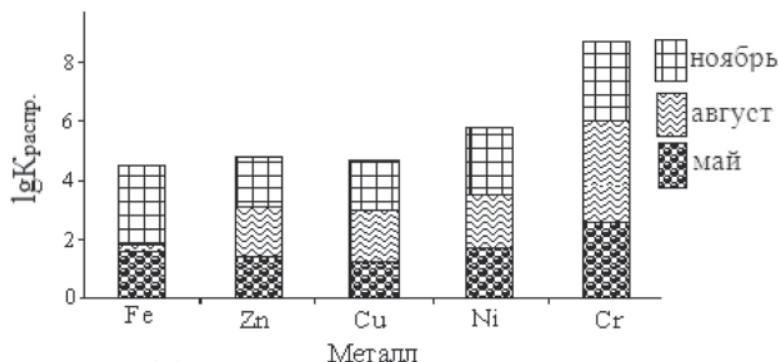


Рис. 3. Коэффициент распределения тяжелых металлов между донными отложениями и водой р. Свияга.

Учитывая значения относительного коэффициента самоочищения по исследуемому ряду ТМ, выявлено, что процессы сорбции из воды в ДО наблюдаются: в верхнем течении – Cu, Ni, Zn; в среднем течении – Fe. Десорбционные процессы ТМ из ДО в воду наблюдаются: в верхнем течении – Cr, Fe; среднем течении – Cu, Ni. Равновесные процессы сорбции-десорбции выявлены для Zn и Cr в среднем течении р. Свияга. Миграционную способность ТМ из ДО в воду можно объяснить посредством коэффициента распределения [4]:

$$\lg K_{\text{распр.}} = \frac{[M]_{\text{ДО}}}{[M]_{\text{вода}}}$$

$\lg K_{\text{распр.}}$ – коэффициент распределения;
 $[M]_{\text{ДО}}$ – содержание металла в ДО, мг/кг;
 $[M]_{\text{вода}}$ – содержание металла в воде, мг/л.
 Интерпретация $\lg K_{\text{распр.}}$ сводится к тому, что чем меньше значение коэффициента распределения, тем интенсивнее миграция металла из ДО в воду.

Использование коэффициента распределения в сезонной динамике для каждого металла позволяет определить периоды максимального их содержания в воде с возможным предположением о влиянии исследуемых факторов на поступление ТМ из ДО в воду и, как следствие этого, на СС воды от ТМ (рис. 3).

В зависимости от значения $\lg K_{\text{распр.}}$, влияния pH, температуры, карбонатной жесткости на характер распределения (миграции) ТМ между ДО и водой можно выделить две группы металлов: Fe, Ni и Cu, Zn. Процессы распределения Cr между ДО и водой носят специфичный характер.

Максимальная миграция Fe ($\lg K_{\text{распр.}} = 0,254$) и Ni ($\lg K_{\text{распр.}} = 1,74$) из ДО в воду наблюдается в летний период (август), рис. 3. Установленные положительные регрессионные коэффициенты (Бета) между температурой и содержанием в воде Fe (Бета = 0,579; $p = 0,035$) и Ni (Бета = 0,536; $p = 0,005$)

указывают на возможное влияние температуры на протекание процессов десорбции ТМ из ДО в воду. Для второй группы металлов (Cu, Zn) влияние температурного фактора носит не основной характер.

Высокая СС воды от Cr (43,5 %) в летний период, не установленное самоочищение ДО в осенний период, возможно, объясняются спецификой распределения Cr между водой и ДО. Установленное влиянием температурного фактора Бета = -0,856 ($p < 0,001$; $R^2 = 73,9\%$) может свидетельствовать о протекании окислительно-восстановительных реакций с участием Cr в водной экосистеме и процессах морозного выветривания металла из геологической породы.

Влияние pH воды для всего ряда металлов (исключение составляет Cr) носит односторонний характер, где наблюдаются отрицательные значения Бета. Установленные отрицательные значения Бета между pH и содержанием в воде Cu (Бета = -0,625; $p < 0,001$) и Zn (Бета = -0,488; $p = 0,016$) объясняют процессы сорбции этих ТМ из воды в ДО в осенний период и возможным последующим физическим массопереносом меди и цинка вниз по течению р. Свияга

Влияние карбонатной жесткости на миграцию ТМ между водой и ДО можно объяснить с помощью констант устойчивости ($\lg K_{\text{уст.}}$) гидрокарбонатных и карбонатных комплексов [5].

Данные об устойчивости доминирующих комплексных соединений металлов в природных водах приведены в табл. 1. Ряд возрастания $\lg K_{\text{уст.}}$ для гидрокарбонатных комплексов можно представить: Zn < Cu < Ni < Fe; комплексов с фульвокислотами Zn < Fe < Ni < Cu; гидроксокомплексов Ni < Zn < Cu < Cr < Fe. Для всех исследуемых ТМ характерна низкая устойчивость гидрокарбонатных комплексов в сравнении с комплексами с фульвокислотами и гидроксокомплексами.

Анализом множественной регрессии установлено, что на содержание железа в воде оказывает влияние карбонатная жесткость

Таблица 1

Константы устойчивости комплексных соединений металлов в пресных водах [5]

Комплекс	Металл, $\lg K_{\text{уст.}}$				
	Zn ⁺²	Cu ⁺²	Ni ⁺²	Fe ⁺³	Cr ⁺³
M[НСО ₃] ⁺	2,1	2,7	3,7	5,0	-
M[ФК] ⁺	5,36	8,4	7,18	7,15	-
M[ОН]	11,19	13,7	8,55	30,67	17,8

Примечание: «-» – отсутствуют расчетные данные.

($\beta = -0,361$; $p = 0,035$). В летний период наблюдается увеличение карбонатной жесткости с $4,81$ ммоль/л до $6,26$ ммоль/л [6, 7]. Увеличение карбонатной жесткости и pH в весенне-осенний период приводит к образованию гидрокарбонатов железа. Эти комплексы неустойчивы ($\lg K_{уст.} = 5,0$), гидролизуются и образуют гидроксиды железа, которые в виде малорастворимых комплексных соединений могут сорбироваться в ДО. Это объясняет возрастание миграционной способности железа из воды в ДО в осенний период ($\lg K_{распр.} = 2,66$).

В водных экосистемах при восстановлении Cr (+6) может образовываться нерастворимое комплексное соединение $Cr(OH)_2^+$ ($\lg K_{уст.} = 17,8$), которое будет сорбироваться ДО. Сезонное увеличение значения pH воды способствует протеканию таких процессов.

Доминирующие комплексы с фульвокислотами Cu и Ni (~90 %) позволяют говорить о возможных конкурирующих процессах между образованием устойчивых гидроксокомплексов и менее устойчивых фульватных комплексов с последующим массопереносом этих металлов по течению реки.

Гидрокарбонатный и карбонатный комплексы Zn в природной воде доминируют в отсутствие органических комплексообразователей. В природной воде цинк, в отличие от других исследуемых ТМ, может находиться в свободной виде (в виде иона Zn^{+2}). Возможно, это объясняет, почему в системе «вода – ДО» только по Zn наблюдаются равновесные процессы сорбции/десорбции (ОКС~1). Используя расчётную величину – коэффициент биологического поглощения (КБП) ТМ биотой относительно воды и ДО была установлена определенная закономерность [8]. КБП металлов в моллюсках относительно воды располагаются в ряд: $Fe > Cr > Zn >$

$Cu > Ni$; в элодее канадской $Fe > Ni > Cr > Zn > Cu$. КБП металлов в моллюсках относительно ДО располагаются в ряд: $Fe > Cr > Zn > Cu > Ni$; в элодее канадской $Fe > Zn > Cr > Cu > Ni$.

Установленная зависимость КБП металлов в моллюсках от содержания соответствующих ТМ в воде и ДО неоднозначна. Различие КБП объясняется специфическим поведением ТМ в природных водах. Это можно объяснить на примере хрома, который содержится в воде в виде аниона CrO_4^{2-} и является более доступным для гидробионтов. При этом необходимо указать, что наблюдаемые высокие значения КБП хрома моллюсками и элодеей, возможно, объясняют снижение его содержания в воде в летний период исследования.

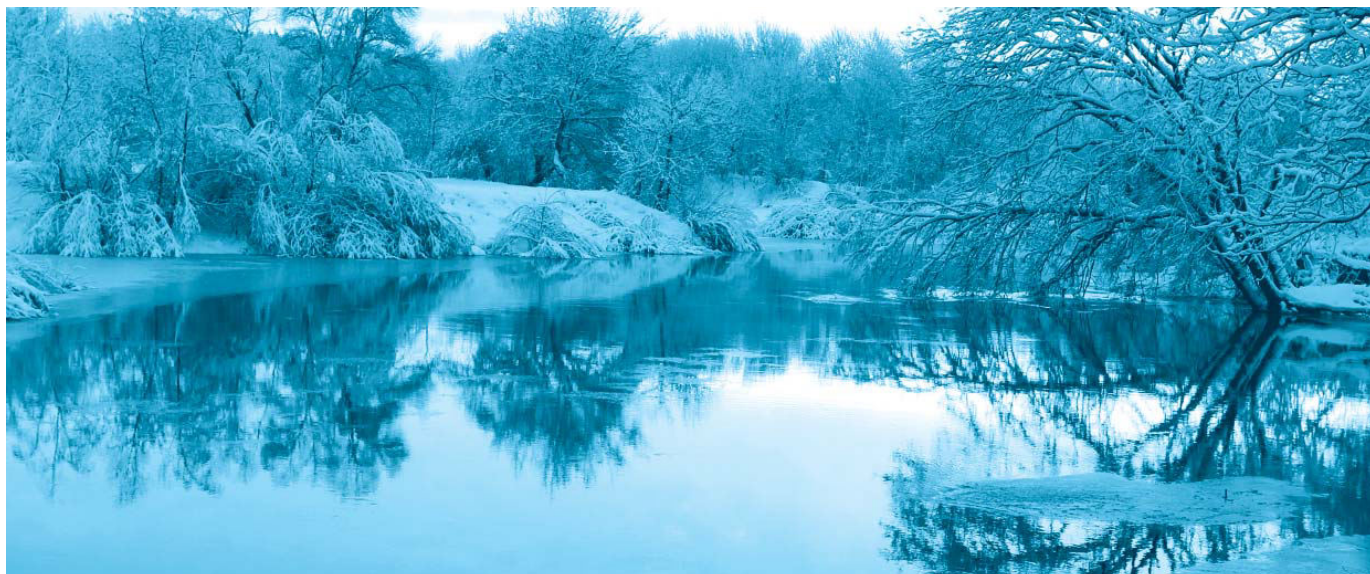
Заключение

Применив дисперсионный и регрессионный анализы, установили характер комплексного влияния антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов на СС р. Свяга и её притоков (рр. Гуца, Сельдь, Бирюч) по исследуемому ряду ТМ (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr).

Исследована миграционная способность ТМ из ДО в воду с помощью критериального показателя – коэффициента распределения ($\lg K_{распр.}$).

Использование коэффициента распределения в сезонной динамике для каждого металла позволяет определить периоды максимального их содержания в воде с возможным предположением о влиянии исследуемых факторов на поступление ТМ из ДО в воду и, как следствие этого, на СС воды.

Установлено, что СС воды в верхнем течении р. Свяга выше в сравнении со средним



течением. В притоке р. Гуша (верхнее течение) СС воды имеет максимальные значения до 35 %; в притоке р. Сельдь (среднее течение) – до 16 %.

Максимальная СС воды в исследуемых притоках наблюдается по железу. Самоочищение воды и ДО от хрома в исследуемых притоках не установлено.

Выявлено, что карбонатная жесткость и температура оказывают влияние на процессы десорбции железа и никеля из ДО в воду в летний период. Увеличение рН воды в осенний период способствует ДО отложения. Специфика распределения хрома между водой и ДО определяется температурным фактором.

Таким образом, проведена оценка самоочищения р. Свяга и её притоков (рр. Гуша, Сельдь, Бирюч) на территории Ульяновской области по совокупности влияния антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов. Определена СС воды и ДО от ТМ в верхнем и среднем течении р. Свяга и её притоков.

Литература

1. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. М.: Высш. шк., 1994. 400 с.
2. Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 444 с.

3. Экологические проблемы малых рек Республики Татарстан (на примере Меши, Казанки и Свяги) / Под ред. В.А. Яковлева. Казань: Изд-во «ФЭН». 2003. 289 с.

4. Корнеева Т.В. Геохимия взаимодействия рудничного дренажа с природными водоемами как естественными гидрохимическими барьерами. Автореф. дис.... к-та геолого-минералогических наук. Новосибирск, 2010. 16 с.

5. Линник П.Н. Формы миграции металлов в природных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 271 с.

6. Ваганова Е.С. Мониторинг влияния жесткости воды на распределение тяжелых металлов в водных экосистемах / Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов, О.А. Давыдова // Тез. докл. Всерос. научно-практической конф. «Экологические проблемы промышленных городов», Саратов, 2011. Саратов: СГТУ, 2011. С. 34-36.

7. Ваганова Е.С. Экологическое состояние водных объектов Ульяновской области / Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов, П.Н. Кузнецов, О.А. Давыдова, Е.С. Климов // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 7. С. 78-79.

8. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 154 с.



E.S. Vaganova, O.A. Davydova

PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF SELF-PURIFICATION OF SMALL RIVERS ON EXAMPLE OF ULYANOVSK REGION

Self-purification assessment of small rivers in Ulyanovsk region was made taking into account anthropogenic sources, geological and physical-chemical factors. Migration capacity of heavy metals (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) from bottom

sediments into water body has been investigated by distribution coefficient. Certain groups of the analyzed metals were determined in accordance with distribution coefficient, pH, temperature and carbonate hardness.

Key words: aquatic ecosystem self-purification, heavy metals, the influence of anthropogenic sources, geological and physical-chemical factors

ОСОБЕННОСТИ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ВОДОТОКОВ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ

Рассмотрены вопросы нормирования предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах рыбохозяйственного значения. На примере р. Преголя, протекающей в пределах одного региона, показаны проблемы организации наблюдений, оценок, прогнозов уровней воды, расхода реки, концентраций вредных веществ.

Введение

Под мониторингом обычно понимают систему повторных целенаправленных наблюдений за исследуемыми объектами в пространстве и времени.

В РФ экологический мониторинг определен как комплекс выполняемых по научно обоснованным программам наблюдений, оценок, прогнозов и разрабатываемых на их основе рекомендаций и вариантов управленческих решений, необходимых и достаточных для обеспечения управления состоянием окружающей природной среды и экологической безопасностью. Одним из важнейших объектов этого мониторинга являются водотоки рыбохозяйственного значения.

16 марта 2010 г. вступил в силу приказ Федерального агентства по рыболовству [1], утвердивший нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ (ПДК) в водных объектах рыбохозяйственного значения. Приказ был официально опубликован в Российской газете от 05.03.2010 г. До настоящего времени с рыбохозяйственными нормативами ПДК и ориентировочно безопасными уровнями воздействия вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, можно было ознакомиться в приказе Госкомрыболовства России от 28.04.1999 № 96 «О рыбохозяйственных нормативах». Однако данный приказ Госкомрыболовства России не был официально опубликован и с формальной точки зрения не являлся нормативным правовым актом, имеющим обязательный характер. Таким образом, нормативы каче-

Н.Л. Великанов*,

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры водных ресурсов и водопользования, ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

В.А. Наумов,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водных ресурсов и водопользования, ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет



ства воды водных объектов рыбохозяйственного значения впервые утверждены нормативным правовым актом, прошедшим процедуру государственной регистрации в Минюсте России и опубликованным в установленном порядке.

ПДК используют при разработке нормативов допустимых сбросов (НДС) вредных веществ и микроорганизмов в водные объекты. Министерство природных ресурсов Российской Федерации в 2008 г. утвердило Методику разработки НДС для водопользователей [2], которая снизила требования к НДС для водоемов рыбохозяйственного значения. В ранее действующих нормах для всех загрязняющих веществ при рыбохозяйственном водопользовании и для веществ, относящихся к 1 и 2 классам опасности при хозяйственно-питьевом и коммунально-бытовом водопользовании, при поступлении в водные объекты нескольких веществ с одинаковым лимитирующим признаком вредности (ЛПВ) и с учетом примесей, поступающих

* Адрес для корреспонденции: monolit8@yandex.ru

в водный объект от вышерасположенных источников, сумма отношений концентраций ($C_1, C_2 \dots C_N$) каждого из веществ в контрольном створе к соответствующим ПДК не должна была превышать единицы:

$$\sum_{k=1}^N P_k \leq 1, P_k = \frac{C_k}{\text{ПДК}_k}, \quad (1)$$

где C_k – концентрация k-го загрязнителя, мг/дм³; ПДК_k – предельно допустимая концентрация k-го загрязнителя, мг/дм³.

В [2] только для веществ, относящихся к 1 и 2 классам опасности при всех видах водопользования, НДС определяются так, чтобы для веществ с одинаковым ЛПВ, содержащихся в водном объекте, сумма отношений концентраций каждого вещества к соответствующим ПДК не превышала 1. Тем не менее, и эти, сниженные нормы, не выполняются.

Р. Преголя относится к рыбохозяйственным водоемам высшей категории, ихтиофауна представлена более чем 30 видами рыб, включающих лещ, судак, угорь, плотва, окунь, жерех, язь, сом, щука, налим, голавль. Р. Преголя имеет существенное значение для воспроизводства рыбных запасов проходных и полупроходных рыб Калининградского залива и Балтийского моря.

Преголя – река, впадающая в пресноводный Калининградский залив. Длина р. Преголя – 123 км, площадь бассейна реки – 15,5 тыс. км². Р. Преголя является самой длинной рекой, полностью протекающей в границах Калининградской области. Она берет начало от слияния рек Инструча и Анграпа, в районе г. Черняховск. Расстояние от г. Черняховск до областного центра (г. Калининград) около 90 км. Ширина р. Преголя в г. Черня-

М.Н. Великанова,
соискатель кафедры
водных ресурсов
и водопользования,
ФГБОУ ВПО
Калининградский
государственный
технический
университет,
системный аналитик
отдела
информационных
технологий,
ООО «Продукты
питания комбинат»,
г. Калининград

ховск составляет 20 м, в г. Калининград – 80 м. Глубина от 2-3 м в верхнем течении и до 8-16 м в нижнем. За г. Гвардейск, примерно в 20 км от г. Калининград, р. Преголя разделяется на два параллельных русла – реки Новая Преголя (северное русло) и Старая Преголя (южное русло). Во многих местах эти русла соединяются протоками, образуя большое число островов. Последний остров перед устьем – Кнайпхоф (остров Канта) в г. Калининград, за ним рр. Старая и Новая Преголя соединяются в единое русло.

Р. Преголя соединена каналом с р. Неман. Фактически рукавом р. Преголя является р. Дейма, которая ответвляется от р. Преголя и впадает в Куршский залив.

Наблюдаются весеннее половодье (март–апрель), летне-осенняя межень. Средний расход воды 90 м³/с.

Шестьдесят процентов стока р. Преголя приходится на Калининградский залив, остальные сорок процентов через р. Дейма отводятся в Куршский залив.

Преголя – равнинная река, скорость течения варьируется от 0,5 м/с ниже г. Черняховск до 0,1 м/с в устье и в рукаве р. Дейма.

Питание реки смешанное – дождевая, составляющая 40 %, снеговая 35 %, грунтовая 25 %. Во время половодья река разливается, затапливая пойму. Нагоны могут приводить к наводнениям, последние сильные наводнения были 19 ноября 2004 г. и 10 августа 2005 г. В прошлом случались катастрофические наводнения.

Ключевые слова:

рыбохозяйственные
водоемы,
вредные вещества,
расход воды

На официальном сайте администрации городского округа «Город Калининград» [3] размещены данные Калининградского Центра по гидрометеорологии и мониторингу



Таблица 1

Данные измерений и превышение ПДК в контрольном створе
р. Преголя ниже г. Калининград (створ 1,0 км выше устья реки)

Дата (день, месяц)	БПК ₅		ХПК		Азот аммонийный		Азот нитритный		Хлориды	
	X ₁	P ₁	X ₂	P ₂	X ₃	P ₃	X ₄	P ₄	X ₅	P ₅
	мг/дм ³	-*	мг/дм ³	-	мг/дм ³	-	мг/дм ³	-	мг/дм ³	-
2008 г.										
19.03	5,0	2,5	57,2	3,8	1,31	3,3	0,048	2,4	-	
28.04	6,6	3,3	54,1	3,6	0,73	1,8	0,040	2,0	1606	5,4
20.05	7,1	3,6	57,2	3,8	0,98	2,4	0,083	4,1	437	1,5
19.06	8,2	4,1	70,7	4,7	1,18	3,0	0,053	2,7	1801	6,0
23.07	9,4	4,7	101,9	6,8	0,55	1,4	0,164	8,2	2559	8,5
12.08	9,4	4,7	95,7	6,4	1,04	2,6	0,157	7,9	2765	9,2
29.09	-		89,4	6,0	1,91	4,8	-		2871	9,6
29.10	6,2	3,1	82,6	5,5	1,39	3,5	0,062	3,1	1659	5,5
12.11	3,2	1,6	26,9	1,8	-		-		-	
24.11	4,8	2,4	67,2	4,5	0,6	1,5	-		2921	9,7
10.12	4,0	2,0	60,0	4,0	0,75	1,9	0,058	2,9	-	
2009 г.										
29.01	4,1	2,1	52,0	3,5	1,79	4,5	-		411	1,4
17.02	4,2	2,1	53,0	3,5	1,22	3,0	0,044	2,2	432	1,4
26.03	4,1	2,1	55,1	3,7	1,07	2,7	0,035	1,8	-	
27.04	5,2	2,6	52,0	3,5	0,73	1,8	0,049	2,5	1297	4,3
20.05	6,8	2,5	58,2	3,9	0,98	2,5	0,037	1,9	709	2,4
22.06	6,8	2,5	67,6	4,5	0,59	1,5	0,097	4,9	603	2,0
08.07	8,0	4,0	62,4	2,4	0,62	1,6	-		510	1,7
10.08	7,4	3,7	59,3	4,0	0,69	1,7	0,029	1,5	929	3,1
06.10	6,6	3,3	62,0	4,4	1,39	3,5	0,048	2,5	2623	8,7
12.11	4,0	2,0	62,0	4,4	0,74	1,9	0,047	2,4	1354	4,5
24.12	4,0	2,0	53,0	3,5	1,27	3,2	0,059	3,0	765	2,6
2010 г.										
27.01	4,0	2,0	65,0	3,7	1,51	3,8	0,050	2,5	751	2,5
17.02	4,2	2,1	58,0	3,9	1,48	3,7	0,043	2,1	1120	3,7
17.03	3,6	1,8	49,0	3,3	0,96	2,4	0,046	2,3	-	
22.04	5,4	2,7	53,0	3,5	-		-		-	
13.05	6,4	3,2	57,0	2,4	-		0,042	2,1	397	1,3
24.06	6,0	3,0	60,3	4,0	0,90	2,2	0,090	4,5	432	1,4
15.07	7,4	3,7	62,4	4,2	1,11	2,8	0,076	3,8	985	3,3
10.08	7,8	3,9	60,3	4,0	0,67	1,7	-		468	1,6
08.09	6,0	3,0	58,2	3,9	0,63	1,6	0,062	3,1	-	
18.10	5,2	2,6	57,2	3,8	0,74	1,9	0,044	2,2	1694	5,6
10.11	4,9	2,5	55,1	3,7	0,48	1,2	0,095	4,8	1170	3,9
27.12	4,0	2,0	41,6	2,8	0,92	2,3	0,055	2,8	716	2,4
2011 г.										
19.01	4,2	2,1	43,7	2,9	0,75	1,9	0,035	1,8	-	
16.02	4,2	2,1	42,6	2,8	0,73	1,8	0,024	1,2	-	
17.03	4,4	2,2	44,7	3,0	0,56	1,4	0,034	1,7	-	
20.04	5,0	2,5	51,0	3,4	-		0,032	1,6	-	

*Примечание: не определялось

окружающей среды о загрязнении р. Преголя ниже г. Калининград. В *табл. 1* приведены эти данные в систематизированном виде.

Данные об ежедневных уровнях воды р. Преголя на двух гидропостах (1 – г. Гвардейск, 2 – г. Черняховск) за 2004-2011 гг. приведены в [4]. За 2010 г. проведено 356 и 355 измерений, соответственно. В 2009 г. количество одновременных измерений на двух гидропостах составило 271. Наблюдается тесная стохастическая связь между уровнями воды на гидропостах, коэффициент корреляции в 2010 г. $r = 0,895$; в 2009 – $r = 0,948$. Но при низких уровнях воды ($H_{\text{Ч}} < 400$ см) коэффициент корреляции мал, $r = 0,176$. Из *рис. 1* видно, что уровни можно считать независимыми случайными величинами и принять $H_{\text{Г}} = H_0 = 555$ см.

Для $H_{\text{Ч}}$, больших 400 см, методом наименьших квадратов находим уравнение линейной регрессии

$$H_{\text{Г}} = 298 + 0,645 \times H_{\text{Ч}} \quad (1)$$

Среднее квадратическое отклонение опытных точек от (1) составляет 4,5 %. Близкие результаты получаются при обработке данных 2009 г. и 2008 г.

Теперь можем восстановить недостающие измерения уровней р. Преголя в 2009 и 2010 гг. По 225 измерениям, выполненным с 1955 по 1973 г., получена эмпирическая зависимость расхода от уровня воды в створе г. Гвардейск на свободной воде (кривая расхода – КР):

$$Q(h) = 450,2 - 2,350 \times h + 2,954 - 10^{-3} \times h^2. \quad (2)$$

На *рис. 3* показана кривая (2) и границы доверительного интервала при $\gamma = 0,95$. КР, полученные в другие годы, лежат в указанных границах.

На *рис. 4-6* показаны результаты обработки данных по загрязнениям (*табл. 1*), по уровням воды и расходам.

Заключение

Количество государственных гидропостов наблюдений за состоянием ключевой водной артерии областного центра р. Преголя явно недостаточно. По сути, три действующих постоянно поста не обеспечивают возможности локализации источников загрязнения, мест резкого изменения расходов.

Отсутствие согласованности в работе действующих гидропостов затрудняет анализ и обработку данных.

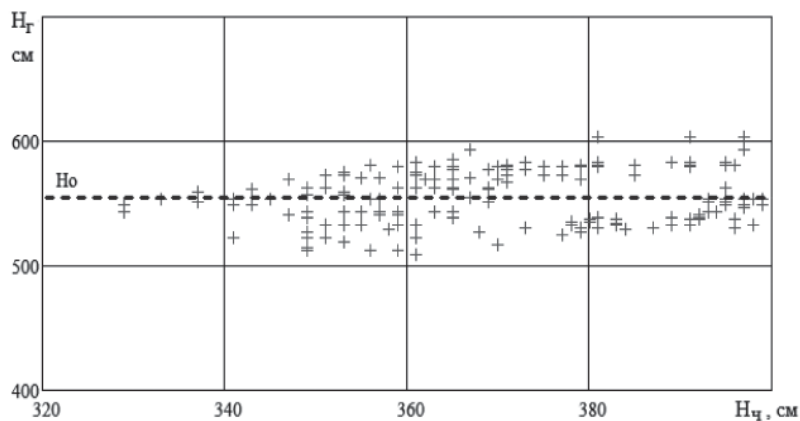


Рис. 1. Связь между уровнями воды р. Преголя в створах г. Гвардейск и г. Черняховск при $H_{\text{Ч}} < 400$ см (2010 г.).

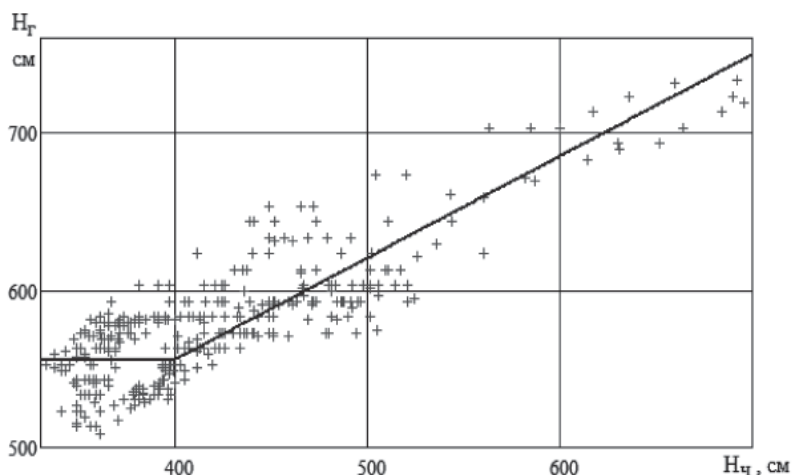


Рис. 2. Связь между уровнями воды р. Преголя в створах г. Гвардейск и г. Черняховск во всем диапазоне измерений (2010 г.).

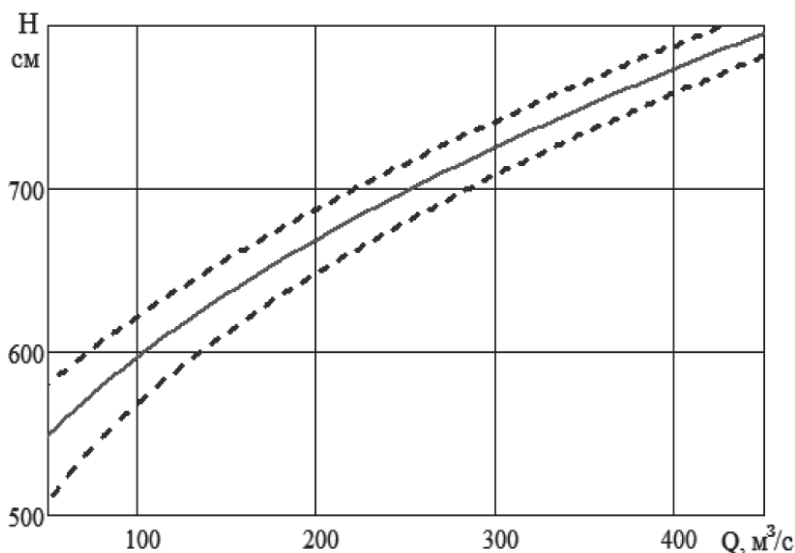


Рис. 3. Эмпирическая зависимость расхода р. Преголя от уровня воды в створе г. Гвардейск (сплошная линия); штриховые линии – границы доверительного интервала математического ожидания.

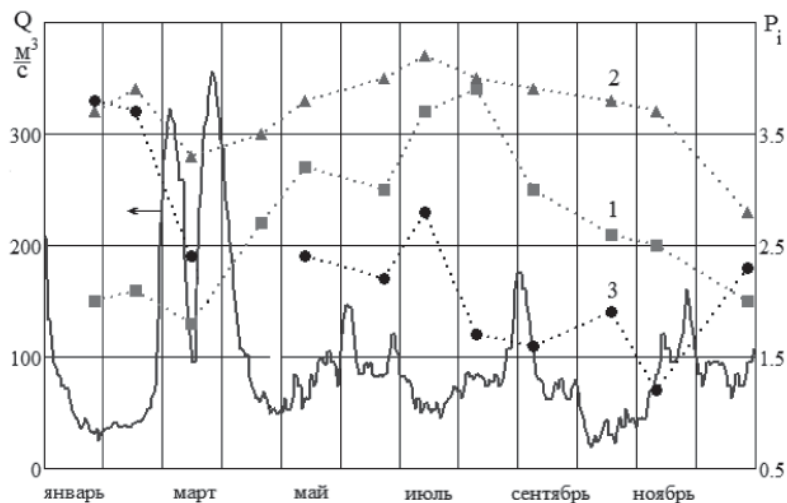


Рис. 4. Превышение ПДК (1 – BPK₅, 2 – XPK, 3 – азот аммонийный) и расход воды р. Преголя, г. Гвардейск (сплошная линия) в 2010 г.

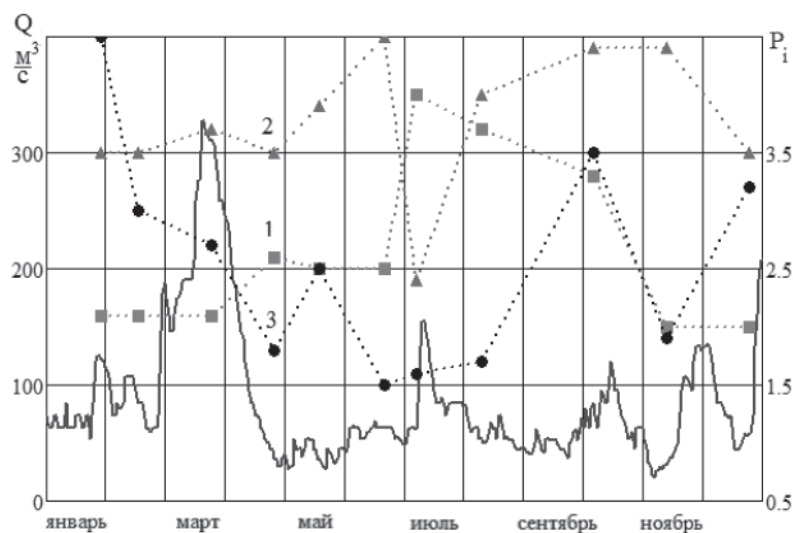
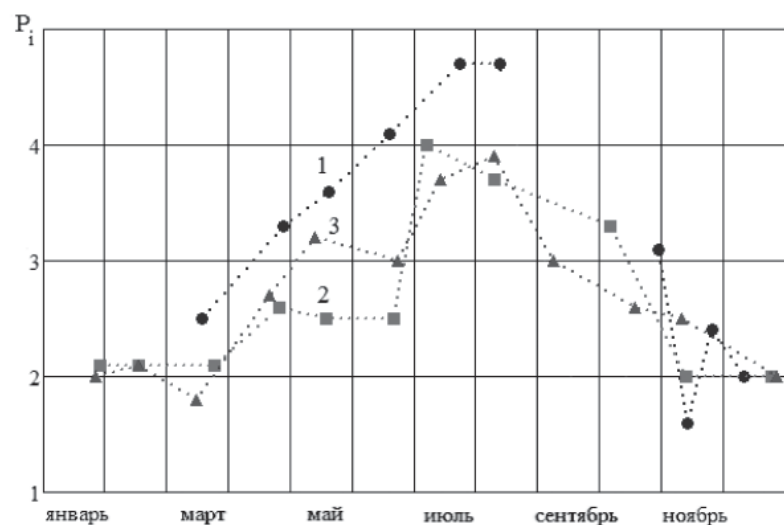


Рис. 5. Превышение ПДК (1 – BPK₅, 2 – XPK, 3 – азот аммонийный) и расход воды р. Преголя, г. Гвардейск (сплошная линия) в 2009 г.



← Рис. 6. Превышение ПДК по BPK₅ в р. Преголя ниже г. Калининград: 1 – 2008 г., 2 – 2009 г., 3 – 2010 г.

Количество снимаемых показателей нуждается в увеличении. Систематические данные имеются только по уровню воды. Отсутствуют системные наблюдения за биологическими индикаторами.

Литература

1. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утверждены приказом Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 № 20. Зарегистрирован в Минюсте РФ 09.02.2010, рег.№ 16326.

2. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей. Министерство природных ресурсов Российской Федерации. Приказ № 333 от 17 декабря 2007 г. Зарегистрирован в Минюсте РФ 21 фев-раля 2008 г., рег. № 11198.

3. Официальный сайт администрации городского округа «Город Калининград» (Электронный ресурс). URL: http://www.klgd.ru/municipal_services/ (дата обращения: 15.05.2011).

4. ГИС-портал Центра регистра и кадастра (Электронный ресурс). URL: <http://gis.waterinfo.ru/> (дата обращения: 15.05.2011).

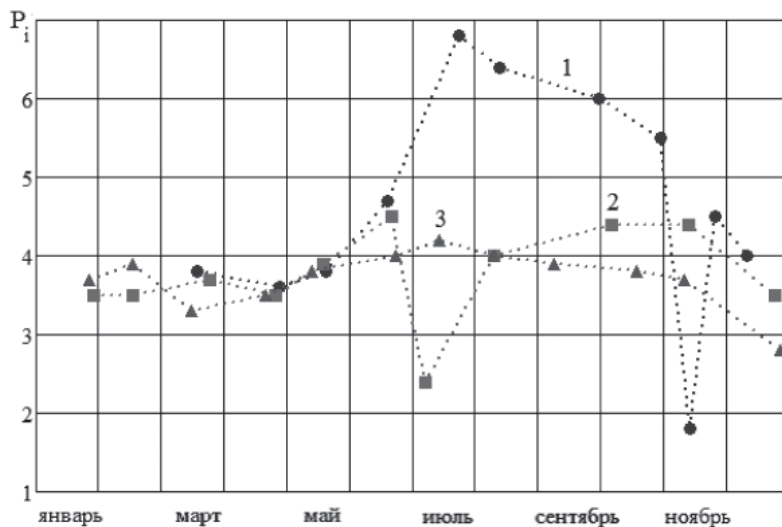


Рис. 7. Превышение ПДК по ХПК в р. Преголя ниже г. Калининград: 1 – 2008 г., 2 – 2009 г., 3 – 2010 г.

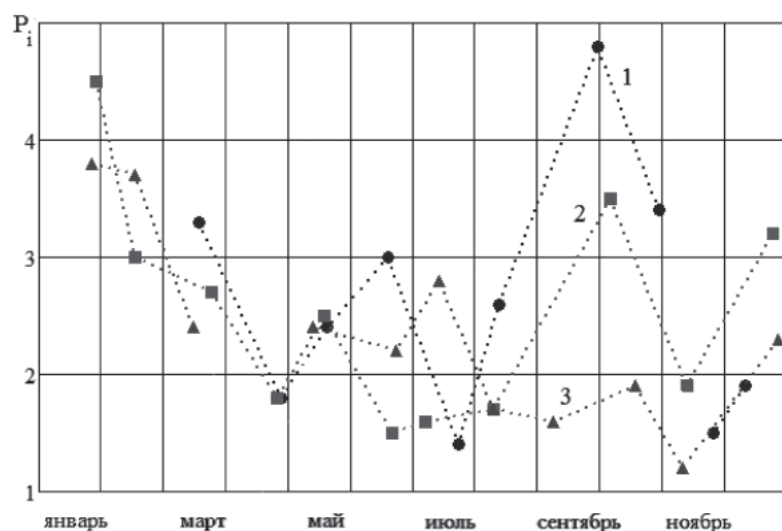


Рис. 8. Превышение ПДК по азоту аммонийному в р. Преголя ниже г. Калининград: 1 – 2008 г., 2 – 2009 г., 3 – 2010 г.

N.L.Velikanov, V.A.Naumov, M.N.Velikanova

MONITORING OF STATE WATER CURRENTS OF COMMERCIAL FISHING IMPORTANCE

Regulation of maximum permissible concentrations of harmful elements in aqueous objects of commercial fishing importance are described. The river Pregolya proceeding within one

region was taken as example. Organization of supervision, assessment, forecast by water level, and harmful substances concentration have been described.

Key words: fishery flowing water reservoir, harmful substances, water discharge

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ от микрокапель дизельного топлива МЕТОДОМ гетероадагуляции на углеродной ткани

Рассмотрены особенности кинетики гидродинамической гетероадагуляции (ГГА) микрокапель солярки радиусом 0,4–6 мкм на углеродной ткани. Укрупнение микрокапель приводит к существенному ускорению очистки воды от примеси солярки и способствует увеличению производительности отстойников, как гравитационных, так и дисковых, разрабатываемых нами. Процесс ГГА может ускорить очистку воды от микрокапель солярки в сотни раз. Однако имеется целый ряд особенностей, которые необходимо учитывать при осуществлении процесса очистки. Важным свойством кинетики ГГА является запаздывание процесса с образованием ступеней и осцилляций. Рассмотрены вербальные модели свойств кинетики гетероадагуляции.

Введение

Гидродинамическая гетероадагуляция (ГГА) – перспективный процесс быстрой очистки водных сред от микрокапель и микрочастиц, который не нуждается в расходе реагентов и тепла, требуется лишь правильная организация потоков и использование стенок, покрытых подходящим материалом. Аппаратура и методология работы с использованием этого метода подробно описаны в [1]. Не столь объёмные, но весьма важные работы по гетероадагуляции представлены в работах [2-5].

Термин «гидродинамическая гетероадагуляция» включает сочетание трех слов: 1) гидродинамический, 2) гетерогенный и 3) адсорбционный. Так получается аббревиатура ГГА.

В широко применяемом и исследуемом родственном процессе гетерокоагуляции [6, 7] сталкиваются капли двух фаз, существенно различающихся по размерам и могущих иметь разную природу и подвижности.

Н.Ф. Коваленко,

кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

В процессе ГГА улавливающая фаза всегда неподвижна. Примером могут служить стенки аппарата, эмульсия же находится в подвижном состоянии. С точки зрения гидродинамики такой способ взаимодействия имеет некоторые преимущества, т.к. при этом достигаются высокие скорости движения мелких частиц и капель относительно неподвижных предметов (стенок, отражательных перегородок и т.п.). При этом возникает дополнительная возможность эффективного управления скоростью относительного движения диспергированных частиц и неподвижных предметов. По достижении предельных возможностей конвективной диффузии частиц, процесс переходит в кинетическую область, в которой его дальнейшее ускорение возможно только за счет увеличения размера поверхности и ускорения поверхностных физико-химических стадий.

В данной работе исследуются процессы с участием микрокапель солярки – продукта, широко применяющегося в качестве дизельного топлива. В силу своего широкого применения и не вполне аккуратного обращения солярка – наиболее существенный загрязнитель акваторий и почв. Как нефтепродукт, содержащий ароматические углеводороды, она обладает очень низкими значениями ПДК из-за её негативного воздействия на гидробионты.

Особенно существенное и трудноустраняемое воздействие оказывают микрокапли солярки, которые образуются при частых ее разливах в условиях штормового состояния акваторий. Очистка воды от микрокапель – весьма трудная задача. Однако она выполнима с использованием методов ГГА, анализ которых про-

* Адрес для корреспонденции: valeri_tarasov@mail.ru

веден в работе [1]. Этим методом возможна также очистка мутных рафинатов экстракционных процессов радиохимических производств.

Муть, основой которой являются микрокапли и твердые микрочастицы, постепенно собирается в гелеобразные “шапки”, известные в англоязычной литературе под названием трудно переводимого слова “stud” [8]. В нашей литературе оно известно как “медуза”. Это слово знают все радиохимики, поскольку в “медузах” концентрируются опасные осколочные элементы. Именно поэтому очистка водной фазы от микрокапель и микрочастиц является насущной проблемой, которую мы решаем путем очистки экстракционных фаз от микроэмульсий и микродисперсий.

Задача данного исследования состоит в том, чтобы выявить все особенности процесса ГГА, которые возникли в изученных условиях.

Материалы и методы исследования

Получение кинетических кривых ГГА описано в работах [9-15]. Особенно всеобъемлющий обзор методов, методологии исследования процессов ГГА и обработки полученных результатов отражен в [1].

Проводимые в настоящей работе исследования включают два этапа: 1) получение микрокапель солянки и хлорбензола при больших частотах вращения ротора диспергатора (до 24500 мин⁻¹) и частоте пульсаций в 10 раз больше; 2) коагуляцию капель с использованием гетероадагулятора при частоте вращения его дисков, не превышающей $n = 2000$ мин⁻¹. Применение дисков принципиально, поскольку они не турбулизируют эмульсию. При определенных частотах вращения дисков наступает “насыщение” и дальнейшее ускорение процесса не очень существенно интенсифицирует гетероадагуляцию, а может даже уменьшать её скорость. Лопастные мешалки намного раньше приводят к полному смешению эмульсии, что не способствует гетероадагуляции, которая осуществляется на углеродной ткани. Применение последней обязательно, поскольку она существенно интенсифицирует процесс гетероадагуляции.

Фотосъёмка микрокапель осуществляется по методу лунки или висячих капель [9-15]. Выражение $\Delta = 1/A_t - 1/A_0 = kat$, используемое в дальнейшем в кинетических исследованиях, выведено нами в предположении того, что лимитирующей стадией является SV-процесс, т.е. реакция, происходящая “прямым” ударом капельки, набегающей из объема вод-

В.В. Тарасов*,
доктор химических
наук, профессор
кафедры
промышленной
экологии,
действительный член
общественной
Российской
экологической
академии,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева.

ной фазы в каплю на поверхности. Но даже если будет лимитировать не эта реакция, а приток или отток, применимо выражение $\Delta = -\beta a (c_t - c_0) = -\beta a (A_t - A_0) = kat$. SV-процесс является намного более вероятным, чем VV-процесс, т.е. встреча двух микрокапель при низкой их концентрации. Этим и высокими скоростями встречи объясняется эффективность SV-процесса.

Микроснимки эмульсий

Была предпринята попытка получить множественную эмульсию типа “вода – масло – вода” (рис. 1), но, как показывает левый (рис. 1а), эта попытка не увенчалась успехом. Сначала мы получали микроэмульсию типа “вода в масле”, для чего в 100 см³ солянки диспергировали 5 см³ воды при 20500 мин⁻¹ в течение 15 мин. Затем эмульсию “вода в масле” добавляли в большой объем воды при не очень интенсивном перемешивании (9500 мин⁻¹). Соотношение фаз было таким: к 100 см³ воды приливали 2,5 см³ эмульсии “вода в масле”. Длительность перемешивания равнялась 30 мин. Результирующая концентрация солянки ~2,38 %.

Более светлый снимок (рис. 1б) был сделан, используя эмульсию концентрацией 2,5 % солянки в воде. Интенсивность перемешивания 13500 мин⁻¹, длительность перемешивания – 30 мин⁻¹.

Вид микрокапель существенно отличается на снимках, полученных различными способами, однако кинетика гетероадагуляции была почти одной и той же. Правый снимок (рис. 1б) содержит большое количество крупных капель, т.е. эмульсия является неоднородной.

На снимке (рис. 1а) можно видеть более “гомогенную” эмульсию. Как окажется, гистограммы этих эмульсий значительно отли-

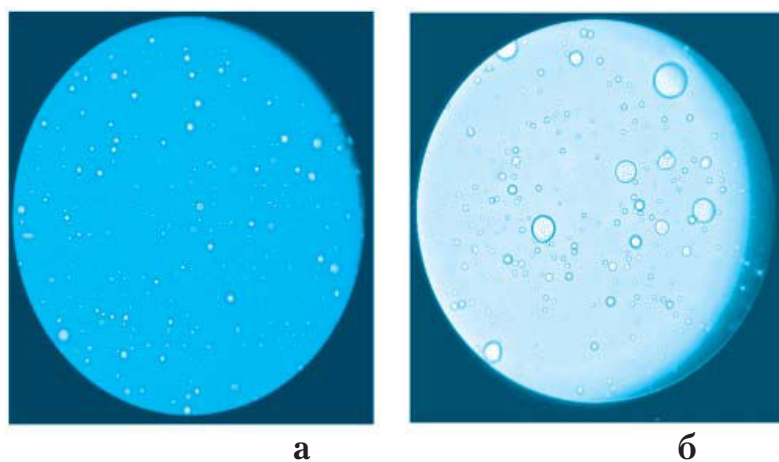


Рис. 1. Изображение капель солянки, полученное при частотах вращения ротора диспергатора 20500 мин⁻¹ + 9500 мин⁻¹ («а») и 13500 мин⁻¹ («б»).

чаются и это приведет к образованию для эмульсии типа «а» кинетических кривых, которые будут более равномерно распределены по времени и по интенсивности вращения дискового ротора гетероадагулятора.

Гистограмма объёмных долей микрокапель

Эмульсию наносили на стекло с лункой. Получены 20 микрофотографий, чтобы иметь представительную пробу, из которой извлекли средние значения и сделали вывод, что множественную эмульсию не удастся получить без стабилизаторов.

Гистограммы объёмных долей микрокапель f_d в зависимости от их радиуса r_d , выраженного в мкм. Для полученной гистограммы характерно нечёткое двухмодальное распределение. Причем, меньшая мода находится на пределе выполненных измерений, и нет уверенности в завершённости ряда статистических величин. Вместе с тем, можно сказать, что первая мода лежит на значении диаметра капель d_d , равном 2 мкм, а вторая (не очень чёткая) мода лежит на значении 16,8 мкм. Быть может, на этом значении не обрывается распределение.

Очевидно, что распределение объёмных долей намного более информативно, чем счетных (частотных) величин. В частности, удалось увидеть вторую моду и длинный “хвост”, свидетельствующий о растянутости распределения. Это означает, что отдельные очень крупные капли возникают, скорее всего, как результат их гетероадагуляции при столкновении мелких капель с углеродной тканью.

Кинетические кривые гетероадагуляции

1. Кинетические кривые “неоднородных” эмульсий

Исследование кинетических кривых очистки воды от микроскопических капель солянки проводилось при интенсивностях вращения мешалки реактора-гетероадагулятора 0-2000 мин⁻¹. Условия эксперимента таковы: дисперсионная среда вода, диспергируемое вещество – солянка в концентрации 2,5 %, интенсивность диспергирования 13500 мин⁻¹, интенсивность гетероадагуляции – переменная. Она указана на рис. 1 (неоднородная эмульсия «б»).

Особенности кинетических кривых полученной эмульсии состоят в том: 1) что асимптоты кривых не достигают и 85 % (при $n = 1200$ мин⁻¹); 2) при 800 мин⁻¹ происходит внезапное уменьшение степени очистки; 3) при 1800 мин⁻¹ проявляется процесс образования “плато” на кинетических кривых гетероадагуляции; 4) при 2000 мин⁻¹ образуется такая же “крутая” кинетическая кривая, как

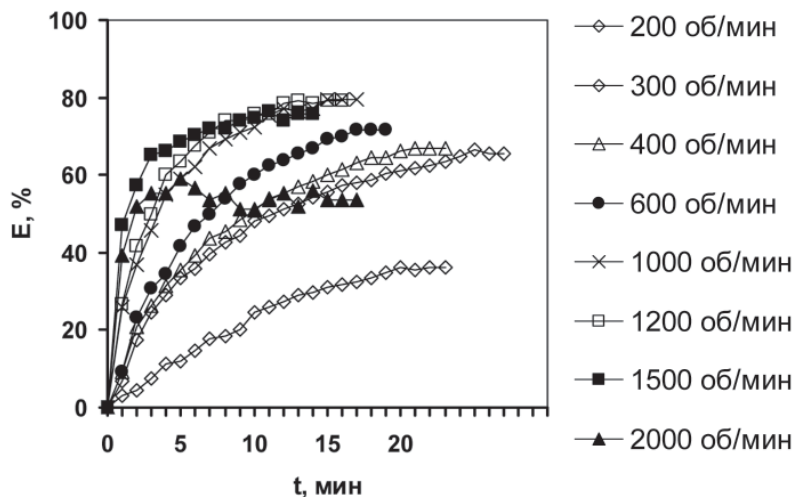


Рис. 2. Зависимость степени осветления эмульсии солянки от интенсивности вращения дисковой мешалки реактора гетероадагулятора (кинетические кривые). Неоднородная эмульсия.

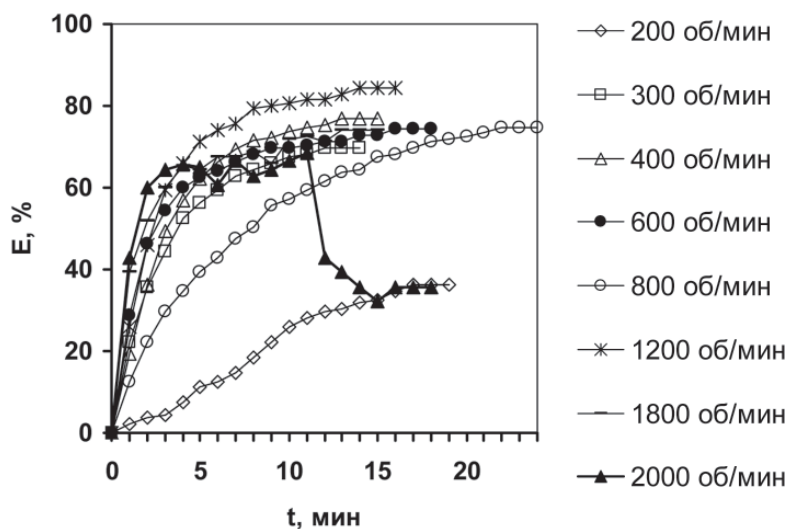


Рис. 3. Зависимость степени осветления эмульсии солянки от интенсивности вращения дисковой мешалки реактора гетероадагулятора (кинетические кривые). Однородная эмульсия.

и при 1800 мин⁻¹, но которая, пройдя через максимум, образует “плато” на высоте ~ E = 30 % (рис. 2).

2. Кинетические кривые “однородных” эмульсий.

Кинетические кривые (рис. 3) получены с помощью эмульсии «а», т.е. при использовании “гомогенной” эмульсии. Её гетероадагуляция обладает теми же особенностями, что и гетероадагуляция при “неоднородной” эмульсии, исключая отсутствие эксцесса, который наблюдался при частоте вращения дисков 800 мин⁻¹. Как и в предыдущем случае, при частоте > 1000 мин⁻¹ начинают отчетливо проявляться процессы обратимости, т.е. включается процесс редиспергирова-

ния. Состояние 100 %-ой степени очистки от микрокапель оказывается недостижимым за одну стадию ни в случае эмульсии «а», ни эмульсии «б».

Величина коэффициента скорости (в частном случае константы) k_n , т.е. начальный угол наклона кинетических кривых, достигает предельного значения, что, однако, не может считаться достижением величины константы скорости. Асимптота наклона кривой $E = f(t)$, равна $\sim 0,45 \text{ мин}^{-1}$, что, тем не менее, мы не можем принять за величину, определяющую кинетический режим. Этот режим достигался, например, при гетероадагуляции микрокапель хлорбензола, когда константы скорости принимали значения порядка $0,7-0,8 \text{ мин}^{-1}$.

Особенные кинетические зависимости процесса ГГА

Ступени, отчетливые в экспериментах 2008-2009 гг. [12, 13] (рис. 4), со временем исчезли. Появление ступеней было объяснено остановками дискового ротора гетероадагулятора при отборе проб. Предпринятые попытки получить их вновь увенчались успехом при использовании системы «хлорбензол – рассол NaCl» в условиях относительной «невесомости» (рис. 5), когда плотность водной фазы и хлорбензола сравнивались путем растворения в воде 142 г/дм^3 поваренной соли.

Наблюдающиеся кинетические кривые гетероадагуляции микрокапель хлорбензола показаны на рис. 5.

Функции $E = f(t)$ обладали следующими свойствами:

1) отчетливо выделялась ступень на самой верхней кинетической кривой; за первой ступенью намечалась вторая, достигающая 100 %-ого извлечения микрокапель, 2) следу-

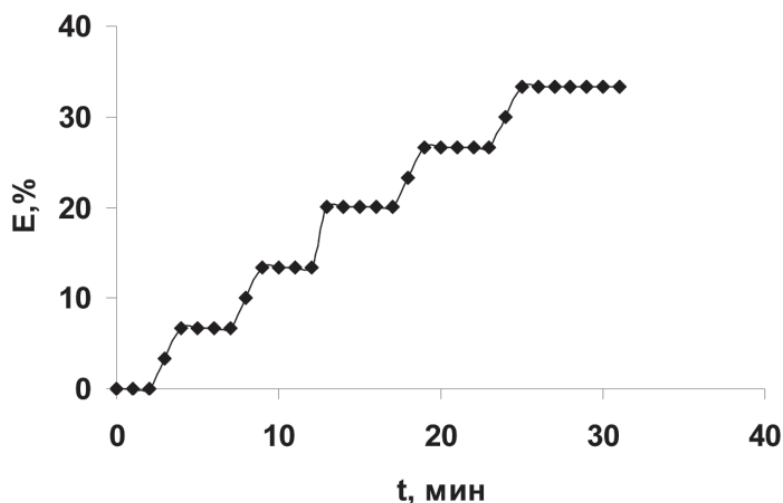


Рис. 4. Ступенчатая «кинетическая» кривая, полученная в 2009 г. на соляровом масле при частоте вращения дисковой мешалки 200 мин^{-1} .

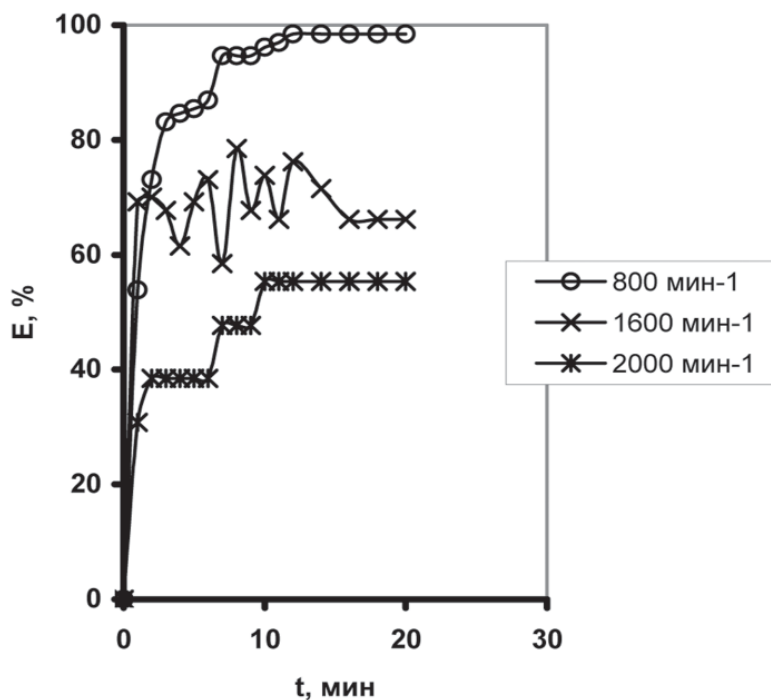


Рис. 5. Функция $E = f(t)$ при различных значениях степеней очистки в условиях равенства плотностей фаз.

ющей шла функция с осцилляциями; она появляется, видимо, когда движущая сила гетероадагуляции и редиспергирования сравнялись и 3) последней показана трехступенчатая кривая, полученная при 2000 мин^{-1} . Важно отметить, что абсциссы подъёмов первой и второй ступеней одинаковы на верхней и нижней кривых. Этот факт имеет решающее значение и не позволяет трактовать явление как случайное. Обсуждение, чем обусловлены ступени функции $E = f(t)$ (рис. 4, 5) и гармоники $\Delta = f(n)$ – функций (рис. 6, 7), приведено далее.

Ежеминутный разрез (рис. 6) $E=f(n)$ –функций гетероадагуляции «однородной» эмульсии типа «а», имеет глобальный максимум при частоте вращения дисков гетероадагулятора – $1400-1500 \text{ мин}^{-1}$. На «гладкую» кривую $E=f(n)$ с растянутым максимумом накладывается квазигармоническая составляющая, природа которой будет обсуждена ниже.

Ещё одна функция представляет исключительный интерес. Обычно Δ -функция ($\Delta = f(t)$) – линейна, а её анаморфоза вида $\Delta = 1/A_t - 1/A_0 = kat$, чаще всего, проходит через плавный максимум. Здесь величины A_t и A_0 – поглощение света в момент времени t и самом начале измерений – 0. Нам удалось наблюдать кривую с острым максимумом и «крыльями». Эта кривая модулирована гармоническими колебаниями (рис. 7). Такие явления требуют объяснения.

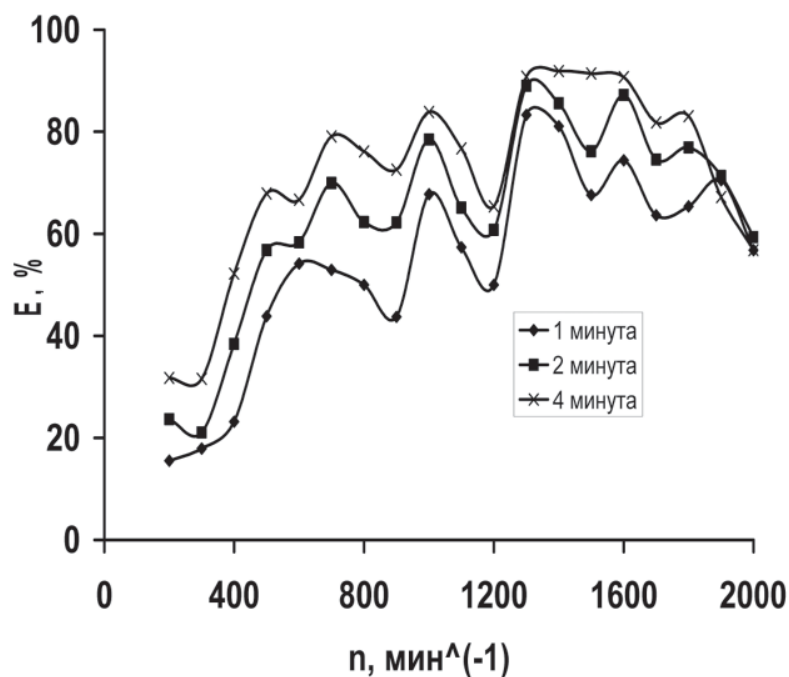


Рис. 6. Изображение функций $E = f(n)$ в первые минуты. Эмульсия “солярка – вода” получена при частоте вращения вала диспергатора 13500 мин^{-1} .

Вербальные модели ступенчатого и гармонического процессов

Опубликованные данные [1, 13] по кинетике в системе “солярка – мазут – вода” ставят под сомнение их начальное объяснение и утверждение, что ступени исключаются только при безостановочном отборе проб. Позднее ступенчатые кривые гетероадагуляции получены и при устранении остановок (рис. 4), а потом чёткие ступени обнаружены и при гетероадагуляции хлорбензола на предельной частоте вращения ротора гетероадагуляции и отсутствии относительной тяжести (рис. 5).

Запаздывание поглощения микрокапель из эмульсии – это время, необходимое для формирования капельных кластеров, размещающихся в щелях и капиллярах, служащих для зарождения и развития “наростов”, которые образуются смесью из субмикронных и микронных капелек.

Повторяемость ступенчатых кривых длительное время была хорошей, но со временем ухудшалась. От ступенчатой кривой оставалась только “подошва” – начальная запаздывающая часть, т.е. та часть кривой, которая совпадает с осью абсцисс (ширина её в нашем случае (рис. 4) равняется 2 мин). Ширина (глубина) “полочки” ступени менялась в широком диапазоне и составляла от 2 до 7 мин (т.е. изменялась в 3,5 раза). Столь большую погрешность и её разброс нельзя рассматривать как результат случайностей –

его нужно отнести к “выбросам”, имеющим физико-химическую природу. Но погрешность определения высоты ступени не превышала 1,5 %.

Формирование “подошвы” присуще также и кинетическим кривым процесса ГГА при очистке воды от микрокапель три-н-бутилфосфата и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Ширина “подошвы” в первом случае составляет 2,5 мин., во втором – 4 мин [1]. Понятно, что такие лаг-фазы имеют большое практическое значение, например, при экстракции редких и радиоактивных элементов. Они резко уменьшают эффективность многоступенчатой массообменной аппаратуры. Объясняя ступенчатую кривую, мы должны ответить на три основных вопроса: 1) какова природа “подошвы”; 2) почему образуется горизонтальная часть ступени – полочка и 3) какие процессы запускают, а также останавливают внезапный рост и столь же внезапное прекращение роста ступени.

Солярка, как и вода, способны растекаться по углеродной ткани, оставляя “лужи” названных компонентов. В свою очередь, эти “лужи” так же внезапно могут покрыть всю поверхность углеродной ткани. Такое явление мы объясняем высокой чувствительностью напряжения растекания компонентов по твердой поверхности [17] к состоянию ткани, смоченной водой или органической фазой ($\sigma^{ow(s/w)}$ или $\sigma^{ow(s/o)}$). Здесь надстрочные знаки s/w и s/o означают, что ткань смочена водой или органической фазой. Явление уже описано нами в работе [1].

В том случае, когда вода покрывает всю поверхность сплошным (вполне возможно, мономолекулярным слоем [11]), падающие на поверхность капли солярки полностью

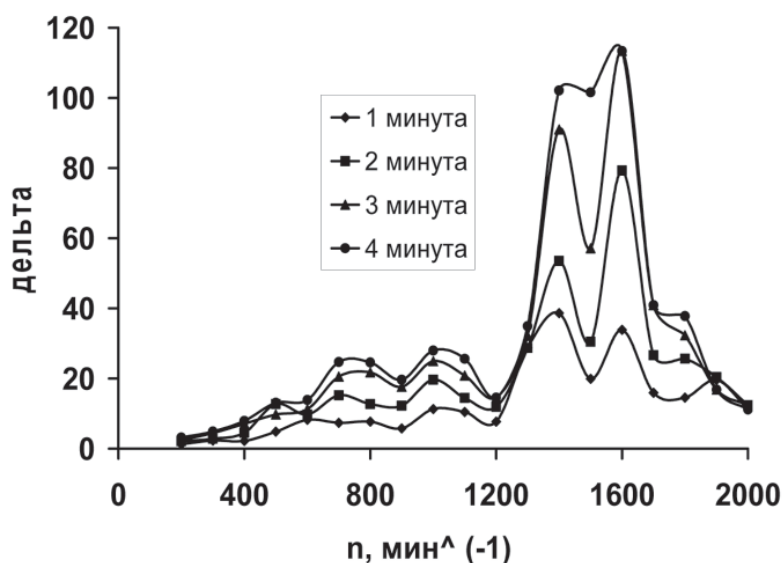


Рис. 7. Зависимость параметра Δ от частоты вращения дисков гетероадагулятора (эмульсия $20500 + 9500 \text{ мин}^{-1}$).

отражаются от неё. В этом случае гетероадагуляция прекращается и такая ситуация соответствует образованию горизонтальной полочки ступени, напоминая ту, которая была рассмотрена в работе [18].

Углеродная ткань, смоченная водой, способна, вдруг, очиститься от слоя воды и покрыться слоем солярки (триггерный или анкерный режим). При этом поверхность ткани начнет вновь воспринимать “дождь микрокапель солярки”, что будет соответствовать возникновению новой растущей ступени. В отрезки времени, когда капли не воспринимаются поверхностью, концентрация капель в воде остается неизменной, что графически выражается в виде горизонтальной “полочки” ступени. Анкерный режим обеспечивает ступенчатость кривых с образованием “полочки” при $A_t = const$ после существенного изменения величины A_t . Это изменение оптической прозрачности мы называем “подъёмом” ступени. Как правило, этот “подъём” должен в три раза превосходить ошибку эксперимента, т.е. быть больше текущей величины на 6-8 %. Четкие ступени хорошо продемонстрированы в работе [1] и в данной статье (рис. 4, 5).

В тот период, когда поверхность свободна от слоя солярки, активные центры с капельными кластерами максимально сосредотачивают на себе “наросты” более свободных, чем в кластерах, капель солярки. Эти “наросты”, состоящие из множества капель солярки, время от времени отрываются турбулентными пульсациями. Оторвавшиеся “наросты” способны благополучно “добраться” до спокойных зон сверху (или внизу) аппарата. Если же “нарост” не успеет это сделать, то его ожидает встреча с пульсацией, масштаб

Ключевые слова:

микрокапли,
гетероадагуляция,
кинетика,
гистограммы,
микрокапли,
микрофотоснимки,
углеродная ткань,
солярка,
ступени и осцилляции,
хлорбензол,
освещение,
вейвлеты

которой сопоставим с размером “нароста”, что приведет к дроблению последнего и к началу процесса, который мы называем редиспергированием. Физически это вновь приводит к увеличению мутности и процесс осветления воды требует определённого времени до того момента, когда поверхность волокон ткани опять покроется соляркой. В этом состоянии происходит переключение “триггера или анкера” и поверхность, только что не поглощавшая “дождь” капель солярки, начинает делать это. Возникает и развивается новая “полочка” другой ступени.

Для описания этого ступенчатый процесса, существует математический аппарат, он называется вейвлет-функциями [19, 20]. Однако его применение не может дать ответ на вопрос, что запускает и что останавливает развитие ступеней, а также что определяет их высоту. Мы знаем, что только экспериментом может быть определено, какие параметры будут иметь ступени.

Можно предложить вербальную модель образования гармонических функций $\Delta = f(n)$ (рис. 7) и $E = f(n)$ (рис. 6), но трудно верифицировать её. Модель состоит в осаждении капель на поверхность углеродной ткани (нитей) и сбросе капель в местах многочисленных стоков при увеличении скорости вращения дисков. Всё это происходит при наложении гармоник на кинетическую кривую ГГА.

Таким образом, функциональная кривая гетероадагуляции осложняется максимумами и минимумами. Гармоники, природа которых будет рассмотрена далее, скрывают глобальный максимум, который всё же просматривается при частоте вращения дисков, равной 1400-1600 мин⁻¹.



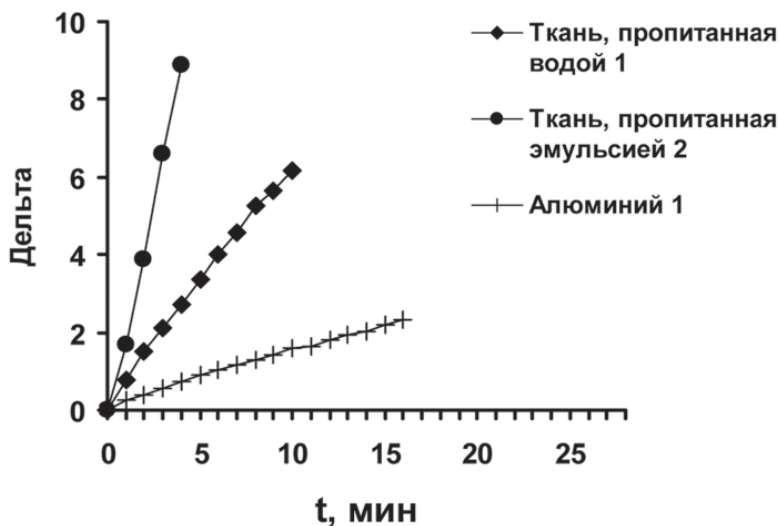


Рис. 8. График зависимости параметра Δ от длительности процесса при интенсивности вращения ротора гетероадагулятора – 1000 мин^{-1} .

Важнейшим является вопрос возникновения гармонических составляющих и наложения их на основную кривую гетероадагуляции. Возрастающая ветвь гармоник $E = f(n)$ и $\Delta = f(n)$ “подвержена” воздействию замедляющейся скорости радиального увеличения “нароста”. Турбулентные пульсации, как уже отмечалось, могут разрушить оторвавшийся “нарост”, образуя “фрагмент” с подавляющей массой и “облако” очень мелких капелек. Именно они и фиксируются спектрофотометром или фотоэлектроколориметром и обуславливают “обратный ход” гармоники. Поскольку частота вращения дисков увеличивается, происходит формирование следующих гармоник на кривых $E = f(n)$ и $\Delta = f(n)$ (рис. 6, 7).

Мы уверены в функциональном характере гармоник прежде всего потому, что следующая гармоника повторяет предыдущую и сходна с последующей. Средне-квадратичное отклонение результатов оказалось в пределах $0,038 > S > 0,075$. Относительная погрешность лежит в диапазоне $3,5\% < \delta < 8,6\%$, что существенно меньше размаха гармоник функции $E = f(n)$, достигающего 30–40%. Но самое главное заключается в очень похожем поведении функций $E = f(n)$ и $\Delta = f(n)$ – столь систематичное поведение функций не может быть приписано случайным процессам.

Влияние типа стенки, на которой происходит гетероадагуляция

Кинетические кривые очистки воды от микроскопических капель особенно удобно представлять в виде функций $\Delta = 1/A_t - 1/A_0 = kat$. Это делается на системе «вода – со-

лярка» при интенсивности вращения дискового гетероадагулятора равной 1000 мин^{-1} . Здесь k – коэффициент скорости гетероадагуляции, a – величина удельной поверхности.

Материалами, используемыми в качестве стенок реактора гетероадагулятора, были углеродная ткань и алюминиевая фольга.

Дельта–функции оказались строго линейными на большей части своей протяженности. Цифры 1 и 2 означают первый или второй по очередности эксперименты, производимые не дольше, чем через один час.

Весьма показательны гистограммы (рис. 9), в которых по оси абсцисс отложены материалы и виды их обработки, а по оси ординат степень очистки воды от микрокапель за 2 мин. Последняя величина является коэффициентом скорости очистки, поскольку для его расчета следует использовать только линейные части наклона кинетических кривых.

Столбцы, идущие слева направо, означают следующие материалы и способы их обработка:

1 – углеродная ткань, пропитанная водой в первом эксперименте; 2 – та же ткань, пропитанная водой во втором эксперименте; 3 – первый эксперимент на той же ткани, но пропитанной эмульсией типа «масло в воде» с содержанием «масла» в 2 раза больше, чем в кинетических опытах; 4 – второй эксперимент на той же ткани, но пропитанной эмульсией с содержанием масла в 2 раза больше, чем в кинетических экспериментах; 5 – первый эксперимент на углеродной ткани, пропитанной соляркой; 6 – второй эксперимент на углеродной ткани, пропитанной соляркой; 7 – первый эксперимент на алюминии; 8 – второй эксперимент на алюминии.

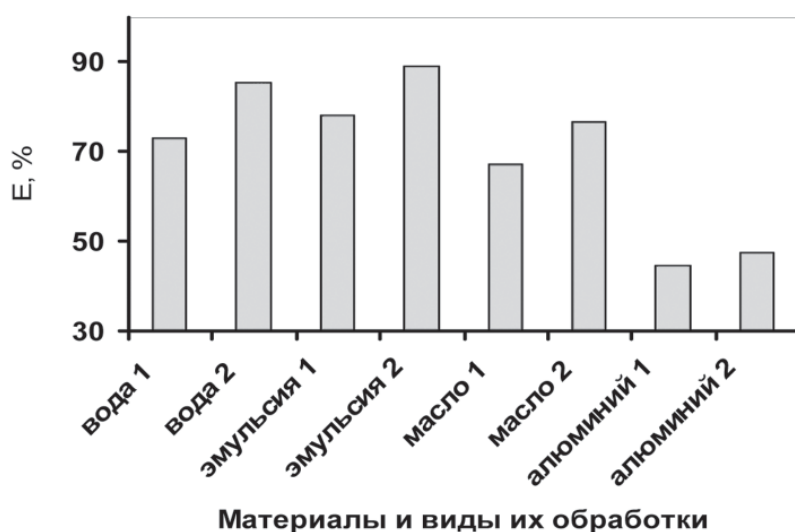


Рис. 9. Влияние типа материала и его пропитки различными жидкостями на степень очистки воды от микрокапель солярки (длительность процесса 4 мин).



Прежде всего, отмечено влияние типа пропитывающего раствора. Пропитка эмульсией «масло-вода» даёт наилучшие результаты. Наблюдается также ясная картина – повторный эксперимент всегда приводит к большей степени очистки. Исключение не наблюдается, даже если вместо пористой углеродной ткани использовать алюминиевую фольгу. Однако эффект пропитки в этом случае существенно меньше. Видимо, и в случае алюминия происходит постепенное заполнение всех подходящих для адсорбции мест. Этот эксперимент свидетельствует о том, что основную роль в гетероадагуляции играют поверхностные процессы. Это объясняет длительность функционирования ткани и ненужность фильтрации (в отличие от классических фильтрационных патронов) [21]. Чем объяснить тот факт, что после “отдыха” углеродная ткань начинает “работать” более эффективно? Видимо “отдых”, продолжительность которого составляет не менее 1 ч, привел к перестройке положений формирующих (первичных) кластеров в щелях и капиллярах.

Заключение

Для того чтобы понять процессы, которые происходят при гетероадагуляции, были получены и охарактеризованы микрфотоснимки двух типов эмульсий:

1) полученной при частоте вращения ротора диспергатора 13500 мин^{-1} и 2) полученной при частоте 20500 мин^{-1} обработки эмульсии “вода в масле”, с предпринятой попыткой получения множественной эмульсии “вода – масло – вода”. Это попытка, завершившаяся при 9500 мин^{-1} , не привела к успеху. Тем не менее, в результате удалось получить очень

мелкие и однородные микрокапли солярки, на что указывают микрофотографии и расчеты размеров микрокапель солярки ($r_d = 0,4-5,8 \text{ мкм}$).

Кинетические кривые гетероадагуляции, выполненные на углеродной ткани, подтвердили однородность эмульсии (рис. 1 а). Наблюдался непрерывный рост скорости процесса гетероадагуляции, по крайней мере, до интенсивности вращения дисковой мешалки, равной $1400-1500 \text{ мин}^{-1}$.

Среди особенностей кинетики основное место занимал процесс образования ступенчатых кривые ГТА. Были устранены все возможные причины механического плана, но ступенчатые кривые сохранились. Получена 6-ти ступенчатая кривая в системе “солярка – вода”, а в условиях относительной “невесомости” образовывалась трехступенчатая кривая гетероадагуляции в системе “хлорбензол – рассол NaCl”. Периодические процессы наблюдались и при получении Δ -функций гетероадагуляции. Во всех случаях созданы вербальные модели многоступенчатых и квазигармонических процессов гетероадагуляции.

Установлено влияние на кинетику гетероадагуляции природы стенки и способа подготовки стенки, на которой происходят поверхностные процессы.

Литература

1. Тарасов В.В. Применение метода гидродинамической гетероадагуляции для очистки воды от микрокапель и для исследования кинетики их взаимодействия с твердыми поверхностями // Теор. осн. хим. технологии. 2010. Т. 44. № 5. С. 483–497.
2. Лунина М.А. Гетероадагуляция частиц высокодисперсных металлов на поверхности полимерных волокон / М.А. Лунина, М.Г. Иванова, А.А. Хачатурян // Коллоидный журнал, 1995. Т. 57. № 6. С. 825–828.
3. Лунина М.А. Критерии гетероадагуляционной активности частиц высокодисперсных металлов в различных системах / М.А. Лунина, А.А. Хачатурян // Коллоидный журнал, 1997. Т. 59. № 3. С. 407–408.
4. Tamai H. Latex deposition on fibers: effect of electrolyte on rate and interaction energy / Ta-mai H., Suzawa T. // J. Colloid and Int. Sci., 1982. V. 88. № 2. P. 372–377.
5. Tamai H. Latex deposition on fibers / Tamai H., Nagai Y. Suzawa T. // J. Colloid and Int. Sci., 1983. V. 91. № 2. P. 464-468.
6. Golikova E.V. Investigation into the Heterocoagulation of Two-Component Dispersed System Containing Nanosized and Submicron Particles with Different Degrees of Hydrophili-

city / E.V. Golikova, Yu. M. Chernoberezhskii // *Glass Physic and Chemistry*, 2005. V. 31. No. 3. P. 280-290.

7. Dukhin A.S. Gravity as a factor of aggregative stability and coagulation / A.S. Dukhin, S.S. Dukhin, P.J. Goetz // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007. V. 134-135. P. 35-71.

8. SYTEC, Case Study. Crud: How It Forms and Techniques for Controlling It – Metal Extraction. 2006. P. 1-4.

9. Тарасов В.В. Модель гетерогенной гидродинамической коагуляции микрокапель / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, Н.Е. Кручинина, С.А. Шилин // *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 8. С. 1300–1304.

10. Тарасов В.В. Укрупнение микрокапель “масел” при обтекании эмульсиями твердых поверхностей // *Доклады АН*. 2008. Т. 421. № 5. С. 649-653.

11. Тарасов В.В. Кинетика и механизм миграции по воде экстрагентов и их комплексов / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, Г.С. Щербакова // *Теор. осн. хим. технологии*, 2006, Т. 40. № 3. С. 252-257.

12. Тарасов В.В.. Очистка воды от микрокапель органических жидкостей методом гидродинамической гетероадагуляции // *Вода: химия и экология*, 2008. № 4. С. 6-15.

13. Тарасов В.В. Влияние совместного извлечения и гетероадагуляции на количество капель масла “ХА-30” в воде // *Вода: химия и экология*. 2009. № 1. С. 14-23.

14. Тарасов В.В. Особенности гетероадагуляции микрокапель компрессорного масла и очистка от них воды на углеродной ткани / В.В. Тарасов, Коваленко Н.Ф., Чжан Дунсян // *Химическая технология*. 2010, т. 11, № 1, 48 – 56.

15. Тарасов В.В. Гетероадагуляция для очистки воды от микрокапель три-н-бутилфосфата / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, М.В. Ястребова // *Химическая технология*. 2009. Т. 10. № 5. С. 315-319.

16. Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию. М.: Мир. 1987. 278 с.

17. М. Джейкок. Химия поверхностей раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит. М.: Изд-во Мир, 1984, 269 с.

18. Чжан Дунсян. Влияние электростатического поля на массообмен щавелевой кислоты и ди-2-этилгексилфосфосфата меди / Чжан Дунсян, В.В. Тарасов // *Ж. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 4. С. 594-600.

19. Добеши П. Десять лекций по вейвлетам. ГОРОД: Изд-во РХД. 2001. 464 с.

20. Флетчер К. Численные методы на основе метода Галеркина. М.: Изд-во Мир, 1988. 387 с.

21. Тарасов В.В. Очистка воды от микрокапель жидких пищевых масел в аппаратах с волокнистой насадкой / В.В. Тарасов, А.Ю. Олейник, Н.Ф. Коваленко // *Хим. технология*. 2008. Т. 9. №1. С. 45-48.



N.F. Kovalenko, V.V. Tarasov

KINETICS OF WATER PURIFICATION FROM FUEL MICRODROPS BY HETEROADAGULATION ON CARBON FABRIC

The peculiarities of kinetic of hydrodynamic heteroadagulation (HNA) of diesel oil micro drops with radius 0.4–6 mkm onto carbon fabric have been studied. The drops enlargement leads to acceleration of water purification from micron and submicron oil droplets. HNA process can be accelerated of water

purification in ~ 100 times. However there are many peculiarities which complicate the process of purification. Very important property of HNA kinetics is time lag, form steps and oscillations. It has been proposed a verbal model of heteroadagulation kinetics with steps and oscillations.

Key words: micro drops, heteroadagulation, kinetics, histograms microphotos, carbon fabric, diesel fuel, chlorobensene, purification degree, steps and oscillations, wavelets

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ из городских поверхностных стоков с использованием волокнистых хемосорбционных **МАТЕРИАЛОВ**

Описаны условия проведения натурных испытаний на московском очистном сооружении сконструированных и изготовленных сорбционных фильтров. Показана эффективность применения фильтров, заполненных волокнистыми хемосорбентами, для очистки реальных городских поверхностных стоков от тяжелых металлов.

Введение

В работе [1] обоснована целесообразность применения волокнистых хемосорбентов для улавливания тяжелых металлов (ТМ) из городских поверхностных стоков. На модельных растворах индивидуальных солей и их смесей [1], а также на реальных стоках, отобранных после прохождения очистного сооружения «Покровские холмы» [2], была исследована способность волокнистых хемосорбентов марок ВИОН АН-1 и КН-3 для улавливания ионов ТМ (железо, медь, цинк, свинец). Полученные результаты позволили рекомендовать волокнистый хемосорбент марки КН-1 в Na-форме в качестве хемосорбента при изготовлении фильтров дополнительной очистки поверхностных стоков от ТМ.

Настоящая работа посвящена разработке, изготовлению, монтажу и натурным испытаниям экспериментальных образцов фильтров на реальных поверхностных стоках московского очистного сооружения «Покровские холмы». Контроль над эффективностью работы фильтров осуществляли путем замера концентраций железа, меди, цинка, свинца.

Результаты и их обсуждение

Разработка и согласование технологической схемы дополнительного узла очистки

Очистное сооружение напорного типа «Покровские холмы» является сооружением,

В.М. Мисин*,
доктор химических наук, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

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



предназначенным для локальной очистки городского поверхностного стока от плавающего мусора, взвешенных веществ и нефтепродуктов. Проектом этих сооружений предусмотрена многоступенчатая схема очистки (рис. 1).

1. Сточная вода поступает в приемный канал, оборудованный мусорозадерживающей корзиной, и далее в камеру грубой очистки.
2. Осветленный поток воды переливается через водослив в распределяющую емкость для дополнительного отстаивания воды. Далее вода подается насосом № 1 на фильтровальную станцию глубокой очистки, оборудованную напорными фильтрами.
3. Напорные фильтры I ступени заполнены войлокоподобным фильтрующим материалом (дорнит), задерживающим взвешенные вещества.
4. Напорные фильтры II ступени заполнены активированным углем марки АГ-3, задерживающим, прежде всего, нефтепродукты.

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

5. Резервные напорные фильтры 1–4 не заполнены какими-либо материалами и собраны системой трубопроводов и вентилей в единый узел.

Целевая очистка от ТМ не предусмотрена. Очищенные сточные воды, прошедшие многоступенчатую фильтрацию, сбрасываются в подводящий коллектор и далее в р. Химка. Степень загрязненности воды, прошедшей через очистное сооружение «Покровские холмы», показана в табл. 1 и отражает

реальные условия, в которых должны работать фильтры, удерживающие ТМ. Было обнаружено превышение фактического содержания ионов различных ТМ по сравнению ПДК в 6–57 раз за полугодовой отрезок времени.

Концентрация взвешенных веществ могла превышать нормативное содержание в 1,7 раза, а концентрация нефтепродуктов в 6–180 раз. Замеряемые параметры имели объяснимые максимальные отклонения от величин

Рис. 1. Технологическая схема напорного очистного сооружения «Покровские холмы». ↓

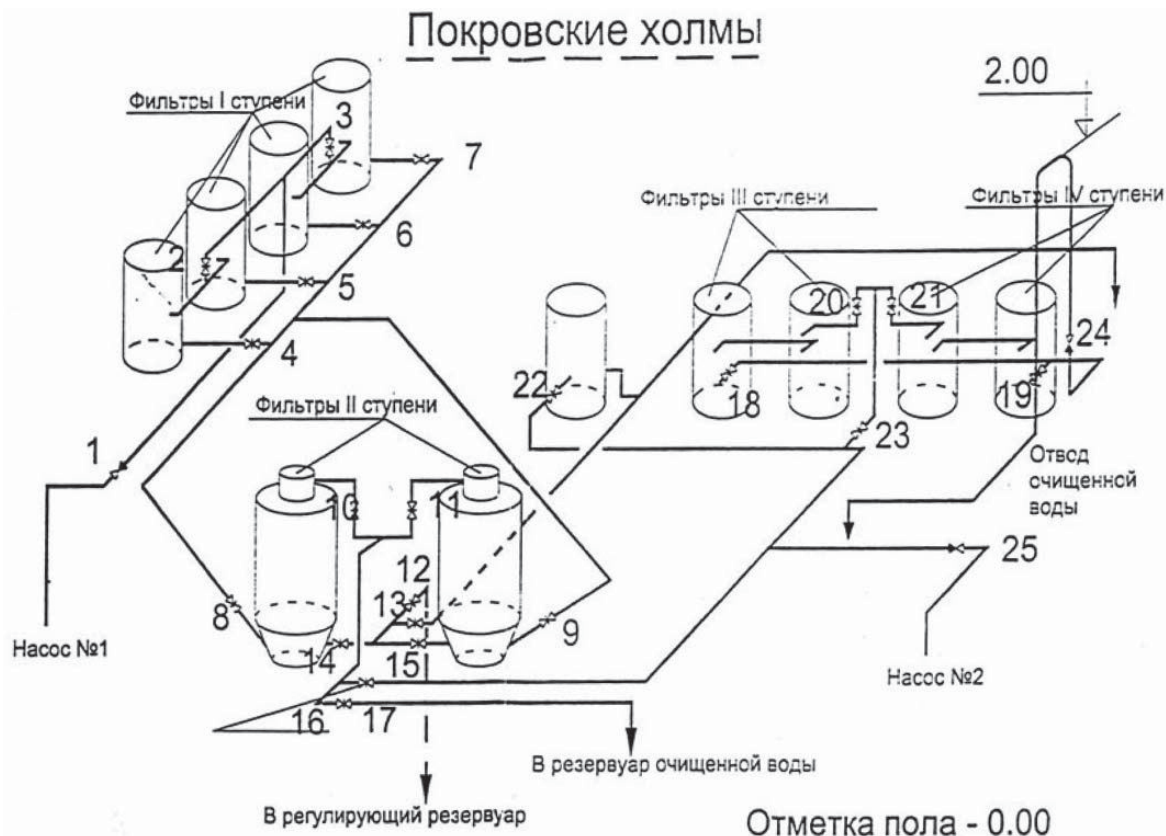


Таблица 1

Результаты измерения содержания примесей на выходе из очистного сооружения «Покровские холмы» в 2004 г. до установки на нём фильтра дополнительной очистки стоков

№ п/п	Содержание примесей или показатель	ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения	Месяц проведения замера					
			Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август
1	Ион железа (общ.), мг/л	0,100	-	3,070	-	2,900	1,440	1,640
2	Ион цинка, мг/л	0,010	-	0,560	-	0,570	0,257	0,030
3	Ион меди, мг/л	0,001	-	0,012	-	0,013	0,034	0,009
4	Ион свинца, мг/л	0,006	-	0,035	-	0,032	0,014	<0,002
5	pH	6,5 - 8,5	7,3	7,8	6,8	8,0	7,8	7,7
6	Взвешенные вещества, мг/л	10,75	10,25	16,50	13,25	14,12	3,00	15,50
7	Нефтепродукты, мг/л	0,05	0,096	0,13	0,32	0,27	9,24	0,111

Примечание: прочерк означает отсутствие измерений.

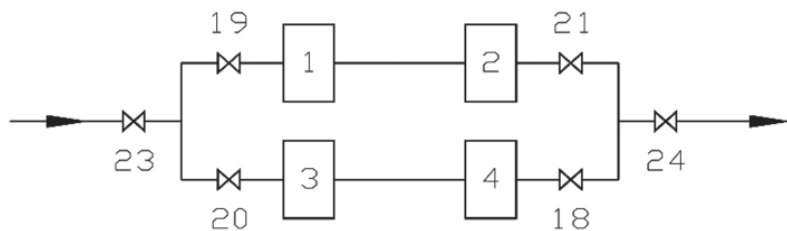


Рис. 2. Схема монтажа дополнительных фильтров очистки городских поверхностных стоков от ТМ.

ПДК в месяцы, обеспечивающие наибольшее поступление поверхностных городских стоков (весеннее снеготаяние и летние обильные дожди).

Экспериментальные образцы фильтров необходимо было включить в штатную цепь очистки сточных вод, предварительно прошедших последовательную очистку от мусора, взвеси и нефтепродуктов. С учетом имеющихся внутренних технологических коммуникаций в закрытом ограниченном помещении очистного сооружения был подготовлен проект технологической схемы узла дополнительной очистки стоков, в котором экспериментальные образцы фильтров монтировали на месте напорных фильтров 1–4 в виде единого узла дополнительной очистки стоков. В таком узле возможно комбинировать как последовательный, так и параллельный монтаж разрабатываемых фильтров (рис. 2).

Предложенная схема давала возможность:

- монтировать фильтры дополнительной очистки на отбираемой части стоков, выходящей из очистного сооружения, в параллельном и/или последовательном режимах на одном или двух параллельных участках технологической схемы;
- проводить монтаж и демонтаж разработанных фильтров без применения специальных сложных механизмов и устройств;
- не нарушать штатный режим работы очистного сооружения при монтаже и демонтаже фильтров дополнительной очистки;
- отбирать пробы воды до и после прохождения фильтров дополнительной очистки.

Принимая во внимание выше сказанное, экспериментальные образцы фильтров могли иметь лишь небольшие размеры. Следует отметить, что, например, штатный узел очистки стоков от нефтепродуктов представляет собой большой угольный фильтр диаметром примерно 200 см и высотой около 250 см.

Все виды конструкторских и монтажных работ, проведение натурных испытаний на очистном сооружении «Покровские холмы» были согласованы с ЛОГМ ГУП «Мосводосток», эксплуатирующим это очистное сооружение.

Разработка, изготовление и монтаж экспериментальных образцов фильтров дополнительной очистки

Для улавливания ионов металлов необходимо длительное взаимодействие очищаемой жидкости с поверхностью очищающего материала (хемосорбента), содержащего в себе вакансии для ионообменного процесса, что было учтено при разработке экспериментальных образцов фильтров дополнительной очистки. Кроме того, были учтены выше перечисленные требования, обеспечивающие изготовление фильтров необходимых размеров, а также их монтаж и демонтаж на очистном сооружении, в частности, заданные габаритные и присоединительные размеры.

Применяемая на очистном сооружении «Покровские холмы» технология делала необходимым изготовление фильтра дополнительной очистки в виде герметично закрытой емкости, через которую принудительно прокачивается очищаемая жидкость и которая смонтирована на выходном патрубке очистного сооружения. Всего было разработано и изготовлено три группы экспериментальных образцов фильтров, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям. Фильтры всех трех групп имели одинаковые наружные корпуса следующих размеров: наружный диаметр - 30 см, высота - 100 см. Между собой фильтры отличались устройством внутренней части и способом загрузки хемосорбента.

Первая группа фильтров – фильтры цилиндрической формы с радиальным током очищаемой жидкости от периферии цилиндра к его оси, где располагается перфорированный трубчатый коллектор для сбора очищенной жидкости. Хемосорбент в виде нетканого полотна, ширина которого равна высоте цилиндра, наматывается на трубчатый коллектор до полного заполнения цилиндрической полости.

Вторая группа фильтров – фильтры с осевым током очищаемой жидкости от одного основания цилиндра к другому, где располагается приёмная горловина с сеткой, предотвращающей движение хемосорбента под напором очищаемой жидкости. Скрученный в бескаркасный рулон нетканого полотна занимает весь объем цилиндрической полости.

Третья группа фильтров представляет собой фильтры 2-й группы, отличающихся лишь тем, что полотно скручивается в рулон с равномерно распределёнными элементами, создающими осевую жесткость и предотвращающими уплотнение хемосорбента под напором очищаемой воды.

Поскольку все описанные конструкции удовлетворяли разработанным требованиям, их монтаж не представлял трудностей.

Уже после окончания работ по испытанию экспериментальных образцов фильтров авторам удалось создать конструкцию, увеличивающую эффективность очистки водных стоков от ТМ при минимуме энергетических затрат на эту очистку [3].

Проведение натурных испытаний и оценка эффективности работы фильтров дополнительной очистки стоков

Испытанию по оценке эффективности удержания ТМ подвергали только фильтры групп 1 и 3. Во всех случаях отбирали пробы воды, прошедшей очистку от мусора, взвеси и нефтепродуктов и еще не попавшей в экспериментальный образец фильтров, а также воды, прошедшей очистку в этом фильтре. Эффективность работы различных фильтров узла очистки сравнивали по следующему критерию, принятому ГУП «Мосводосток»:

$$\varepsilon = \frac{([Me]_{исх.} - [Me]_{конеч.})}{[Me]_{исх.}} \cdot 100, [\%]$$

Где: $[Me]_{исх.}$ - концентрация металла в воде, прошедшей штатную очистку на очистном сооружении, но не попавшую в фильтр с хемосорбентом;

$[Me]_{конеч.}$ - концентрация металла в воде после фильтров с хемосорбентом.

Содержание ТМ в пробах определяли в лаборатории аналитического контроля ГУП «Мосводосток» в соответствии с [4] с помощью атомно-абсорбционного спектрометра 3300 с пламенным атомизатором производства фирмы «Perkin-Elmer». Анализы были проведены аккредитованной Лабораторией аналитического контроля ГУП «Мосводосток».

В первой серии испытаний в штатную цепь очистки сточных вод подключали два одинаковых фильтра группы 1, соединенных

Ключевые слова:

очистка городских
поверхностных
стоков,
тяжелые металлы,
волоконистые
хемосорбенты

параллельно (1, 3 на *рис. 2*). Испытания проводили в сентябре - в период поступления большого количества сточных вод в очистное сооружение. Пробы отбирали через 7 дней после ввода исследуемых фильтров в цикл очистки сооружения «Покровские холмы». Этого времени было достаточно для того, чтобы из трубопроводов, всех фильтров и узлов очистки исчезли воздушные пробки и застойные зоны, а также для того, чтобы узел дополнительной очистки стоков пришел в устойчивый гидродинамический режим работы. Результаты измерений представлены в *табл. 2*.

Видно, что находящийся после угольного сорбента волоконистый хемосорбент улавливает дополнительное количество ТМ из сточных вод на выходе из очистного сооружения. Содержание железа, меди и цинка уменьшилось, соответственно, на 16,7, 33,3 и 10,3 %. В проведенном эксперименте в пределах ошибки измерений не удалось обнаружить уменьшение содержания в воде свинца. По-видимому, эффект уменьшения содержания свинца в сточных водах отсутствует из-за его малого содержания в стоках. Этот эффект трудно регистрируется по причине больших ошибок измерения при малых концентрациях этого металла в стоках [4].

Полученные результаты свидетельствовали о необходимости увеличения эффективности работы фильтров, содержащих волоконистый хемосорбент, что требовало применение более значительного объема фильтра. Действительно, путь прохождения раствора в фильтре первоначальной конструкции менее 15 см. Для сравнения, путь, проходимый жидкостью через угольный фильтр, составляет 250 см. Однако существовали вышеуказанные принципиальные ограничения по выбору размеров и формы конструкции фильтров. Поэтому предлагаемые конструктивные изменения должны были касаться лишь внутренней части фильтров дополнительной очистки поверхностных стоков. С этой целью была изготовлена и испытана вторая группа фильтров.

Однако оказалось, что через 15-17 мин после включения насоса очистного сооружения

Таблица 2

Результаты первого испытания по оценке эффективности фильтров 1 группы по очистке стоков от ТМ

№ п/п	Металл	Концентрация металла в воде, мг/л		Кратность уменьшения содержания металлов, N	Эффективность работы узла очистки, Э, %
		До фильтров с хемосорбентом $[Me]_{исх.}$	После фильтров с хемосорбентом $[Me]_{конеч.}$		
1	Железо	1,020±0,2	0,850±0,07	1,2	16,7
2	Медь	0,009±0,003	0,006±0,002	1,5	33,3
3	Цинк	0,145±0,015	0,130±0,004	1,1	10,3
4	Свинец	< 0,002	< 0,002	1	1

Таблица 3

Результаты второго испытания по оценке эффективности фильтров 1 и 3 групп по очистке стоков от ТМ

№ п/п	Металл	Концентрация металла в воде, мг/л		Кратность уменьшения содержания металлов, N	Эффективность работы узла очистки, Э, %
		До фильтров с хемосорбентом [Me] _{исх.}	После фильтров с хемосорбентом [Me] _{конеч.}		
1	Железо	0,65±0,2	0,22±0,07	2,95	66
2	Медь	0,01±0,003	0,007±0,002	1,4	30
3	Цинк	0,05±0,015	0,01±0,004	5,0	80
4	Свинец	0,04±0,01	0,02±0,005	2,0	50

Таблица 4

Результаты третьего испытания по повторной оценке эффективности фильтров 1 и 3 групп по очистке стоков от ТМ

№ п/п	Определяемый показатель или металл	Концентрация металла в воде, мг/л		Кратность уменьшения показателя или содержания металлов, N	Эффективность работы узла очистки, Э, %
		До фильтров с хемосорбентом [Me] _{исх.}	После фильтров с хемосорбентом [Me] _{конеч.}		
1	pH	6,69±0,2	6,64±0,2	1	1
2	Взвешенные вещества	25,0±5,0	5,0±1,5	5	80
3	Нефтепродукты	0,21±0,08	0,36±0,14	Нет изменения в пределах ошибки измерения	Нет изменения в пределах ошибки измерения
4	Железо	0,71±0,21	0,44±0,13	1,6	38
5	Медь	0,0067±0,002	0,0066±0,002	Нет изменения в пределах ошибки измерения	Нет изменения в пределах ошибки измерения
6	Цинк	0,07±0,02	< 0,01 (0,006)	7,0	86
7	Свинец	< 0,002	< 0,002	Нет изменения в пределах ошибки измерения	Нет изменения в пределах ошибки измерения

дебет воды уменьшился в 15-20 раз из-за оседания массы фильтрующего волокнистого хемосорбента КН-1 на дно фильтра. Поэтому все испытания фильтров 2 группы были прекращены и начаты испытания фильтров 3 группы.

Во второй серии испытаний включаемая цепочка исследуемых фильтров выглядела следующим образом: в одной из параллельно соединенных ветвей смонтированы фильтры 1 и 3 группы; во второй параллельной цепи – только фильтр группы 1 (рис. 2: 1, 3 - фильтры 1 группы, 2 – фильтр 3 группы). Испытания проводили в марте (в начале эффективного снеготаяния), с началом штатного режима работы очистного сооружения. Обнаружено (табл. 3), что содержание железа, меди, цинка и свинца в сточных водах уменьшалась в 1,4–5 раз, а эффективность очистки стоков от железа, меди, цинка и свинца изменялась в интервале 30-80 %.

Дополнительные испытания фильтра группы 3 проводили в апреле. Кроме того, в стоках, входящих в фильтр с хемосорбентом и выходящих из него, были определены величина pH, содержание взвешенных веществ и нефтепродуктов. Результаты, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о следующем:

- ◆ содержание железа и цинка в поверхностных сточных водах уменьшается в 1,6 и 7 раз; соответствующие величины эффективности составляют 38 и 86 %;
- ◆ содержание меди и свинца в образцах было крайне мало, поэтому не наблюдали изменений концентраций этих металлов в пределах ошибки измерений;
- ◆ величина pH практически неизменна и соответствует нормативным документам;
- ◆ содержание нефтепродуктов на входе в фильтр с хемосорбентом вдвое превышает норму;
- ◆ содержание взвешенных веществ превышает норму в 2,5 раза, но уменьшается

в 5 раз после прохождения фильтра с хемосорбентом.

Из этого следует, что на волокнистых хемосорбентах происходит эффективное дополнительное осаждение взвешенных веществ, что улучшает работу всего очистного сооружения. Однако осаждение взвешенных веществ на волокнистых хемосорбентах загрязняет их поверхность, уменьшая тем самым эффективность улавливания ТМ этими хемосорбентами. Поэтому необходима регулярная замена фильтрующего материала, улавливающего взвешенные вещества в специальных фильтрах очистного сооружения «Покровские холмы».

Очистка городских поверхностных стоков от ТМ происходит в фильтрах, заполненных волокнистыми хемосорбентами. Причем эффективность очистки существенно возрастает с увеличением толщины сорбента.

Необходимо подчеркнуть, что обсуждаемые результаты были получены при следующих ограничениях, не позволяющих в принципе получить более высокую эффективность очистки поверхностных стоков очистного сооружения:

- испытывали лишь один или два полно загруженных фильтра из четырех возможных фильтров узла дополнительной очистки стоков очистного сооружения «Покровские холмы»;

- технические возможности очистного сооружения не позволяли конструировать и испытывать экспериментальные образцы фильтров, которые могли бы иметь большие габариты (высоту и диаметр), а значит большую эффективность.

Заключение

Натурные испытания экспериментальных образцов фильтров дополнительной очистки подтвердили целесообразность применения волокнистых хемосорбентов для целевой очистки городских поверхностных стоков от ТМ.

Продемонстрирована необходимость тщательной предварительной очистки стоков от нефтепродуктов и взвешенных веществ.

Полученные экспериментальные результаты могут быть положены в основу материалов, необходимых для проектирования опытного образца фильтра по очистке городских поверхностных стоков от ТМ.

Литература

- Мисин В.М. Метод очистки поверхностных стоков от ионов тяжелых металлов с использованием волокнистых хемосорбентов / В.М. Мисин, Е.В. Майоров // Вода: химия и экология. 2010. № 8. С. 10-15.
- Мисин В.М. Применение волокнистых хемосорбентов для очистки ливневого стока от тяжелых металлов / В.М. Мисин, Е.В. Майоров // Водное хозяйство России. 2011. № 1. С. 47-57
- Пат. 101442 РФ / Мисин В.М., Майоров Е.В., Фаткуллина Л.Д. Устройство для доочистки воды от тяжелых металлов Заявлено 28.09.2010. Опубликовано 20.01.2011. Приоритет 28.09.2010.
- ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 // М.: Госкомитет РФ по охране окружающей среды, 2004.

V.M. Misin, E.V. Mayorov

HEAVY METAL REMOVAL FROM URBAN RUNOFF WITH THE USE OF FIBROUS CHEMISORPTION MATERIALS

Pilot tests of designed and produced sorption filters on Moscow water treatment plant have been carried out. The efficiency of

filters, filled with fibrous chemisorption material was proved to be higher for heavy metal removal.

Key words: purification of urban surface outflow, heavy metals, fibrous chemisorbents

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЛИЯНИИ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ на состояние ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ

Представлены обобщенные данные о влиянии качества питьевой воды на состояние здоровья населения. Показано, что избыток или недостаток химических веществ в воде выступают в качестве специфических и неспецифических факторов, провоцирующих развитие тех или иных заболеваний.

Многочисленными исследованиями как в России, так и за рубежом установлено влияние качества питьевой воды (ПВ) на состояние здоровья населения. Цель настоящего обзора – обобщить современные научные представления по данной проблеме. Нами были проанализированы работы отечественных и зарубежных ученых, представленные в ведущих научных изданиях за последние 10 лет.

Наиболее зависимы от гидрохимического состава ПВ эндемические болезни, патология сердечно-сосудистой системы и желудочно-кишечного тракта [1-4]. Установлено, что риск воспалительных заболеваний кишечника, в т.ч. неспецифического язвенного колита и болезни Крона, связан с высоким содержанием в ПВ железа, который катализирует окислительный стресс, вызывает воспаление, увеличивает скорость клеточных мутаций и вероятность иммунных реакций у генетически предрасположенных лиц [5]. Среди населения, употребляющего высокоминерализованную сульфатно-кальциевую воду, чаще встречаются заболевания органов пищеварения [6]. Химический состав ПВ способен влиять на минеральный гомеостаз организма человека. Различия в содержании Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} могут иметь отношение к распространенности артериальной гипертензии [7]. Избыток кремния и марганца, а также дефицит и дисбаланс кальция и магния можно рассматри-

А.В. Иванов,
доктор медицинских наук, профессор кафедры гигиены, медицины труда с курсом медэкологии ГБОУ ВПО Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России

Е.А. Тафеева*,
доктор медицинских наук, доцент кафедры гигиены, медицины труда с курсом медэкологии ГБОУ ВПО Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России

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



вать в качестве потенциальных факторов риска возникновения у населения мочекаменной болезни, заболеваний кожи, сердечно-сосудистой системы и органов пищеварения [8]. В то же время, в последние годы появился ряд работ, в которых говорится о том, что такие показатели ПВ, как жесткость, содержание кальция и магния не оказывают влияние на заболеваемость сердечно-сосудистой системы [9]. В исследовании нидерландских ученых связи между жесткостью ПВ, содержанием в ней кальция, магния и смертностью от ишемической болезни сердца (ИБС) и инсульта, отмечено отсутствие значимой связи между этими показателями. Авторы указывают на необходимость дополнительных исследований для изучения влияния магния ПВ на смертность от ИБС и инсульта у лиц с низким поступлением данного макроэлемента с пищей [10]. В аналитическом обзоре английских ученых [11] также говорится о различных результатах исследований, посвященных влиянию жест-

* Адрес для корреспонденции: tafeeva@mail.ru

кости ПВ и содержанию кальция на возникновение сердечно-сосудистых заболеваний. При этом отмечается, что большинство авторов при выполнении подобных исследований свидетельствуют о наличии обратной связи между уровнем магния в воде и болезнями сердечно-сосудистой системы.

Нитраты и нитриты оказывают неблагоприятное воздействие на многие системы организма, приводят к снижению резистентности организма к действию канцерогенов, мутагенов и других факторов [12-14]. Установлена корреляционная зависимость между концентрацией нитратов в ПВ и болезнями крови и кроветворных органов, новообразованиями, болезнями органов пищеварения, врожденными аномалиями среди детей до 14 лет [15]. Существует связь между содержанием нитратов в ПВ и аномалиями развития центральной нервной системы у новорожденных. [16], а также высоким риском смерти детей от опухоли мозга [17]. Повышенное содержание нитратов является фактором риска для развития дисфункции щитовидной железы [18].

Имеются данные о том, что хроническое поступление марганца с ПВ оказывает нейротоксическое действие и вызывает интеллектуальные нарушения у детей [19], избыток данного элемента является также причиной повышенного риска смертности в течение первого года жизни [20].

Избыточное поступление алюминия, меди, цинка и железа играет определенную роль в процессе старения, в частности, возникновения болезни Альцгеймера и других нейродегенеративных заболеваний. [21-23]. В результате 15-летнего наблюдения во Франции установлено, что снижение когнитивных функций и риск развития деменции выше в случае высокого поступления алюминия с ПВ, а также установлена обратная связь между содержанием в ней кремния и риском развития деменции [24]. Значение кремния в снижении риска развития деменции пожилых людей показано и в других работах [25, 26].

В обзоре, посвященном анализу эффектов мышьяка и хрома, содержащихся в ПВ, приводятся данные о влиянии мышьяка на частоту самопроизвольных аборт, мертворождений и младенческой смертности. Потребление воды с повышенным содержанием мышьяка увеличивает риск развития ИБС. При содержании мышьяка в концентрации выше 100 мкг/л возникают характерные изменения кожи туловища и конечностей, узловой кератоз на ладонях и подошвах стоп. Эпидемиологические исследования, проведенные в Китае и США, показали, что повышенное содержание шестивалентного

К.В. Вавашкин,
аспирант кафедры
гигиены, медицины
труда с курсом медэ-
кологии ГБОУ ВПО
Казанский ГМУ
Минздравсоц-
развития России

хрома в ПВ приводит к увеличению риска заболевания раком желудка [27, 28]. В проведенном во Франции исследовании по оценке влияния бора на состояние здоровья населения отмечается благотворное влияние данного элемента в концентрации менее 1 мг/л/ [29]. Установлена связь роста заболеваемости нефролитиазом с высокой природной минерализацией и жесткостью воды, высоким уровнем содержания хлоридов и сульфатов [30].

Одним из факторов риска здоровью населения является присутствие в ПВ галогенсодержащих соединений (ГСС). Хлороформ и другие ГСС перманентно образуются под действием хлора из предшественников, которыми являются многие вещества природного растительного происхождения, присутствующие в воде в естественных условиях и обуславливающие ее цветность (гуминовые и фульвокислоты, танины, хиноны, дубильная, карбоксильная, лимонная и аминокислоты, экстрацеллюлярные продукты жизнедеятельности различных водорослей, в том числе синезеленых и др.). Это большая группа веществ, нередко высокотоксичных, кумулятивных, обладающих полиморфизмом биологического действия и способностью вызывать отдаленные эффекты, включая канцерогенез и нарушение репродуктивной функции [31-35]. Интегральным показателем загрязнения хлорорганическими соединениями является цветность ПВ. Между онкологической смертностью и цветностью ПВ установлена прямая положительная корреляция с высоким коэффициентом. У жительниц городов, употребляющих хлорированную воду с высокой остаточной цветностью 45-190 градусов, установлено наибольшее число нарушений течения беременности, родов и патологии [36]. Тригалометаны также могут повлиять на развитие плода у генетически предрасположенных новорожденных [37].





Одним из важнейших критериев оценки качества ПВ, способным воздействовать на состояние и развитие человеческого организма как на клеточном, так и макроуровне, является ее физиологическая полноценность, т.е. то, в какой степени вода является источником необходимых для человека биогенных микро- и макроэлементов. С ПВ человек может получить до 20 % суточной дозы кальция, до 25 % магния, до 50–80 % фтора, до 50 % йода. К настоящему времени получены данные, что потребление воды улучшенного качества по микроэлементному составу и витаминам может применяться в профилактических целях или в восстановительной медицине, так как приводит к улучшению цитологического состояния слизистых носа и рта, нормализуя и благотворно влияя на их цитологический статус как один из показателей состояния здоровья [38–40]. Исследование, проведенное бразильскими учеными, показало эффективность использования обогащенной железом ПВ для профилактики анемии у детей дошкольного возраста [41]. В работе, посвященной качеству ПВ для детей первого года жизни, приводятся следующие данные: содержание фторид-иона должно быть не более 0,3 мг/л, чтобы предотвратить развитие флюороза; содержание нитратов – не более 25,0 мг/л (для предотвращения водно-нитратной метгемоглобинемии). ПВ рассматривается как источник кальция (24–56 % суточной потребности), содержание которого должно составлять от 50,0 до 100,0 мг/л [42].

ПВ является основным источником поступления в организм фтора, из которой он усваивается на 90–97 %. В докладе Всемирной организации здравоохранения «Фтор в питьевой воде», посвященном этой проблеме, представлены последние научные данные о распространенности фтора, последствиях его воздействия на здоровье. При пониженном поступлении фтора в организм снижается устойчивость эмали зубов к кислым пище-

Ключевые слова:

питьевая вода,
качество,
химический состав,
здоровье

вым продуктам и продуктам бактериального разложения, что приводит к разрушению зубов (кариесу). Избыточное поступление фтора приводит к флюорозу. Для клинического флюороза зубов характерны изменение окраски и эрозия эмали зубов. В более тяжелых случаях может быть повреждена вся зубная эмаль. При флюорозе скелета фтор в течение многих лет постепенно накапливается в костях, что приводит к тугоподвижности и боли в суставах. В тяжелых случаях это может вызвать изменения костных структур, кальциноз связок и деформации [43].

В последние годы накапливается все больше данных, свидетельствующих о том, что существует еще один, не учитываемый пока критерий качества ПВ - физический, связанный со степенью её структурированности. Вода является гетерогенной системой, состоящей из свободной и связанной (структурированной) фазы. При этом структурированная вода выполняет роль триггерного механизма передачи энергии между внешней средой и метаболическими процессами. Изменения в структуре связанной воды отражаются в организмах в виде искажения структуры белковых молекул, что приводит к возникновению различных заболеваний. Так, имеются данные, что длительное потребление деструктурированной воды приводит к усилению гипацидного состояния и анафилактических реакций в организме, а ежедневное введение в организм структурированной воды в объеме 1 % от массы тела вызывает уменьшение тяжести проявления этих реакций. В то же время, значительное повышение массы структурированной воды в организме приводит к активизации обменных электрофизиологических процессов с внешней средой, что выражается в сверхактивации митохондриальной ферментативной активности, выделению ряда химически активных свободных радикалов, под действием которых происходит деградация внутриклеточных структур. Так, у лиц, длительное время потреблявших ледниковую воду с высокой метаболической активностью, наблюдалась повышенная заболеваемость органов пищеварительного тракта. Изучение влияния воды с различной степенью структурированности на состояние иммунологической реактивности организма показало, что длительное потребление воды с повышенной степенью структурированности приводит к стимуляции реакции гиперчувствительности замедленного типа и активации фагоцитарной активности лейкоцитов. Таким образом, активность воды, используемой для поддержания жизнедеятельности организма, должна соответствовать опреде-

ленному диапазону структурированности [44-46]. Последняя может меняться под действием различных факторов окружающей среды, в том числе в бытовых условиях. Сравнительная оценка стабильности структурного состояния воды при контакте ее с различными материалами в процессе хранения показала, что материал посуды, имеющий кристаллическую структуру (металл, керамика), оказывает структурирующее действие на воду, а аморфные материалы не поддерживают структурное состояние воды [47]. Установлено, что изменения температурных условий хранения воды также приводят к перестройке ее супрамолекулярной структуры и изменению ее биологической ценности [48].

Заключение

Таким образом, накопленные в литературе данные подтверждают, что качество питьевой воды является фактором, оказывающим значительное влияние на формирование показателей здоровья населения.

Литература

1. Булатов В.П. Влияние длительного употребления питьевой воды неблагоприятного минерального состава / В.П. Булатов, А.В. Иванов, Н.В. Рылова // Педиатрия. 2004. № 1. С. 71-75.
2. Colford J.M. A review of household drinking water intervention trials and an approach to the estimation of endemic waterborne gastroenteritis in the United States / J.M. Colford, S. Roy, M.J. Beach et al. // J Water Health. 2006. V. 4. P. 71-88.
3. Catling L.A, A systematic review of analytical observational studies investigating the association between cardiovascular disease and drinking water hardness / L.A. Catling, I.

Abubakar, L. Swift, P.R. et al. // J Water Health. 2008. V. 6. № 4. P. 433-442.

4. Tukiendorf A. New data on ecological analysis of possible relationship between magnesium in drinking water and liver cancer / A. Tukiendorf, Z. Rybak // Magnes Res. 2004. V. 17. № 1. P. 46-52.

5. Aamodt G. The association between water supply and inflammatory bowel disease based on a 1990-1993 cohort study in southeastern Norway / G. Aamodt, G. Bukholm, J. Jahnsen et. al.// Am. J. Epidemiol. 2008. V. 168. № 9. P. 1065-1072.

6. Рылова Н.В. Влияние минерального состава питьевой воды на здоровье детей // Гигиена и санитария. 2009. № 1. С. 43-45.

7. Абдулкадырова С.О. Экологические проблемы артериальной гипертонии: влияние химического состава питьевой воды на содержание электролитов крови и артериальная гипертония / С.О. Абдулкадырова, Г.Э. Гаджиев, А.Т. Маммаев // Вестник Российской Военно-медицинской академии. 2008. Прил. 2 (часть II). № 3 (23). С. 456-457.

8. Маслов Д.В. Гигиеническая оценка качества централизованного питьевого водоснабжения в Приморском крае / Д.В. Маслов, Е.М. Нечухаева, С.И. Афанасьева-Григорьева и др. // Итоги и перспективы научных исследований по проблеме экологии человека и гигиены окружающей среды. М., 2005. С. 174-179.

9. Morris R.W. Hard drinking water does not protect against cardiovascular disease: new evidence from the British Regional Heart Study / R.W. Morris, M. Walker, L.T. Lennon et al. // Eur. J. Cardiovasc. Prev. Rehabil. 2008. V. 15. № 2. P. 185-189.

10. Leurs L.J. Relationship between tap water hardness, magnesium and calcium concentration and mortality due to ischemic heart disease or stroke in The Netherlands / L.J. Leurs, L.J. Schouten, M.N. Mons et al. // Environ. Health Perspect. 2010. V. 118. № 3. P. 414-420.



11. Catling L.A. A systematic review of analytical observational studies investigating the association between cardiovascular disease / L.A. Catling, I. Abubakar, I.R. Lake et al. // *J. Water Health*. 2008. V. 6. № 4. P. 433-442.
12. Ильницкий А.П. Нитраты и нитриты питьевой воды как фактор онкологического риска // *Гигиена и санитария*. 2003. № 6. С. 81-83.
13. Croen L.A. Maternal Exposure to nitrate from drinking water and diet and risk for neutral tube defects / L.A. Croen K. Todoroff, G.M. Shaw // *Am. J. Epidemiol.* 2001. V. 153. P. 325-331.
14. Kousa A. Geochemistry of ground water and the incidence of acute myocardial infarction in Finland / A. Kousa, E.Moltchanova, M. Viik-Kajander et al. // *J. Epidemiol. and Community Health*. 2004. V. 58. № 2. P. 136-139.
15. Онищенко Г.И. Устойчивое обеспечение питьевой водой населения России для профилактики заболеваемости инфекционными и неинфекционными заболеваниями // *Гигиена и санитария*. 2003. № 2. С. 3-6.
16. Fewtrell L. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion / L. Fewtrell // *Environ. Health Perspect.* 2004. V. 112. № 14. P. 1371-1374.
17. Weng H.H. Nitrates in drinking water and the risk of death from childhood brain tumors in Taiwan / H.H. Weng, S.S. Tsai, T.N. Wu et al. // *J. Toxicol. Environ. Health A*. 2011. V. 74. № 12. P. 769-778.
18. Gatseva P.D. Iodine status of children living in areas with high nitrate levels in water / P.D. Gatseva, M.D. Argirova // *Arch. Environ. Occup. Health*. 2005. V. 60. № 6. P. 317-319.
19. Bouchard M.F. Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese from drinking water / M.F. Bouchard, S.Sauve, B. Barbeau et al. // *Environ Health Perspect.* 2011. V. 119. № 1. P. 138-143.
20. Hafeman D. Association between manganese exposure through drinking water and infant mortality in Bangladesh / D. Hafeman, P. Factor-Litvak, Z. Cheng et al. // *Environ. Health Perspect.* 2007. V. 115. № 7. P. 1107-1112.
21. Campbell A. The role of aluminium and copper on neuroinflammation and Alzheimers disease // *J. Alzheimers Dis.* 2006. V. 10. № 2-3. P. 165-172.
22. Brewer G.J. Risks of copper and iron toxicity during aging in humans // *Chem. Res. Toxicol.* 2010. V. 23. № 2. P. 319-326.
23. Becaria A. Aluminium and copper in drinking water enhance inflammatory or oxidative events specifically in the brain / A. Becaria, D.K. Lahiri, S.C. Bondy et al. // *J. Neuroimmunol.* 2006. V. 176. № 1-2. P. 16-23.
24. Rondeau V. Aluminium and silica in drinking water and the risk of Alzheimers disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort / V. Rondeau, H. Jacqmin-Gadda, D. Commenges et al. // *Am. J. Epidemiol.* 2009. V. 169. № 4. P. 489-496.
25. Gillette Guyonnet S. The potential influence of silica present in drinking water on Alzheimers disease and associated disorders / S. Gillette Guyonnet, S. Andrieu, B. Vellas // *J. Nutr. Health Aging*. 2007. V. 11. № 2. P. 119-124.
26. Gillette Guyonnet S. Cognitive impairment and composition of drinking water in women: findings of the EPIDOS Study / S. Gillette-Guyonnet, S. Andrieu, F. Nourhashemi et al. // *Am. J. Clin. Nutr.* 2005. V. 81. № 4. P. 897-902.
27. Smith A.H. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: recent human findings // A.H. Smith, C.M. Steinmaus // *Annu. Rev. Public Health*. 2009. V. 29. P. 107-122.
28. Sedman R.M. Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water / R.M. Sedman, J. Beaumont, T.A.McDonald et al. // *J. Environ. Sci. Health C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 2006. V. 24. № 1. P. 155-182.
29. Yazbeck C. Health impact evaluation of boron in drinking water: a geographical risk assessment in Northern France / C. Yazbeck, W. Kloppmann, R. Cottier et al. // *Environ. Geochem. Health*. 2005. V. 27. № 5-6. P. 419-427.
30. Кадыров З.А. Оценка влияния биогеохимических факторов на распространенность мочекаменной болезни в регионах Таджикистана / З.А. Кадыров, И. Нусратуллоев, С.И. Сулейманов и др. // *Гигиена и санитария*. 2010. № 1. С. 56-59.
31. Красовский Г.Н. Хлорирование воды как фактор повышенной опасности для здоровья населения / Г.Н. Красовский, Н.А. Егорова // *Гигиена и санитария*. 2003. № 1. С. 17-21.
32. Луцевич И.Н. Гигиеническая оценка трансформации сложных органических веществ, образующихся в результате обеззараживания питьевой воды хлором // *Казанский медицинский журнал*. 2003. Т. 84. № 2. С. 142-145.
33. Plewa M.J. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of new drinking water disinfection byproducts / M.J. Plewa, E.D. Wagner, A.C. Kim et al. // *Environ. and Mol. Mutagenes.* 2003. V. 41. № 3. P. 199.
34. Ashley D.L. Changes in blood trihalomethane concentrations resulting from differences in water quality and water use

- activities / D.L. Ashley, B.C. Blount, P.C. Singer et al. // Arch. Environ. Occup. Health. 2005. V. 60. № 1. P. 7-15.
35. Contu A. Trihalomethanes and chlorites in finished drinking water in Sardinia (Italy) and possible health effects / A. Contu, M. Carlini, P. Meloni et al. // Ann. Ig. 2004. V. 16. № 5. P. 639-646.
36. Жолдакова З.И. Гигиеническая оценка способов очистки и обеззараживания воды с применением коагулянтов и активного хлора / З.И. Жолдакова, Е.Е. Полякова, Т.З. Артемьева и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. № 9. С. 9-12.
37. Infante-Rivard C. Drinking water contaminants, gene polymorphisms, and fetal growth // Environ. Health Perspect. 2004. V. 112. № 11. P. 1213-1216.
38. Рахманин Ю.А. Актуальные проблемы обеспечения населения доброкачественной питьевой водой и пути их решения / Ю.А. Рахманин, Р.И. Михайлова, Л.Ф. Кирьянова и др. // Вестник Российской АМН. 2006. № 4. С. 9-17.
39. Рахманин Ю.А. Научные основы кондиционирования минерального состава питьевой воды для различных групп населения / Ю.А. Рахманин, Е.М. Севостьянова, Р.И. Михайлова, Д.Б. Каменецкая // Итоги и перспективы научных исследований по проблеме экологии человека и гигиены окружающей среды. Сб. материалов Всерос. науч. конф. «Экология человека, гигиена и медицина окружающей среды на рубеже веков: состояние и перспективы развития», под ред. Ю.А. Рахманина. М., 2006. С. 127-134.
40. Deveau M. Contribution of drinking water to dietary requirements of essential metals / M. Deveau // J. Toxicol. Environ. Health A. 2010. V. 73. № 2. P. 235-241.
41. Beinrer M.A. Effect of iron-fortified drinking water of daycare facilities on the hemoglobin status of young children / M.A. Beinrer, J.A. Lamounier, C. Tomaz // J. Am. Coll. Nutr. 2005. V. 24. № 2. P. 107-114.
42. Vitoria Minana I. Drinking water in infants // An. Pediatr. (Barc). 2004. V. 60. № 2. P. 161-169.
43. Доклад ВОЗ «Фтор в питьевой воде». Электронный ресурс: <http://www.who.int/mediacentre/news/new/2006/nw04/ru/index.html>
44. Савостикова О.Н. Криофизический метод оценки содержания структурированной фазы воды / О.Н. Савостикова, А.А. Стехин, Г.В. Яковлева и др. // Гигиена и санитария. 2007. № 6. С. 46-50.
45. Рахманин Ю.А. Структурно-энергетические изменения воды и ее биологическая активность / Ю.А. Рахманин, А.А. Стехин, Г.В. Яковлева // Гигиена и санитария. 2007. № 5. С. 34-36.
46. Федосеева В.Н. Влияние структурированности воды на формирование ее биологической активности по отношению к фагоцитарной активности лейкоцитов и клеточного звена иммунитета / В.Н. Федосеева, Р.И. Михайлова, О.Н. Савостикова и др. // Гигиена и санитария. 2009. № 5. С. 82-84.
47. Теленкова О.Г. Гигиеническое обоснование условий, обеспечивающих стабильность структурного состояния воды. Автореф. дис. ... канд. мед. наук. М., 2011. 24 с.
48. Савостикова О.Н. Температурная зависимость структурированного состояния воды / О.Н. Савостикова, А.А. Стехин, Г.В. Яковлева, М.Г. Кочеткова // Гигиена и санитария. 2009. № 5. С. 18-20.



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

DRINKING WATER IMPACT ON HUMAN HEALTH

Generalized data on the effect of drinking water quality on public health is represented. Lack or excess of chemicals in water acts as a

specific and nonspecific factors that provoke development of certain diseases.

Key words: drinking water, quality, chemical composition, health

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЗМОВ ОБРАСТАНИЯ НА СУДАХ И БУЙКОВЫХ СТАНЦИЯХ В МОРСКОЙ СРЕДЕ

Обсуждаются особенности распределения организмов обрастания на судах и буйковых станциях. Показано, что распределение обрастания на судах может определяться не только освещенностью и скоростью потока воды.

Приведены примеры зависимости вертикального распределения организмов обрастания на подвижных и фиксированных субстратах от других факторов. При этом в каждом конкретном случае могут быть свои закономерности этого распределения, что подразумевает обязательность анализа его особенностей и условий среды.

Введение

Существует мнение, что распределение обрастания на незащищенной от него подводной части судов зависит, как правило, от освещения поверхности и скорости потока воды [1-4].

Так, суда непосредственно под ватерлинией в зоне хорошего освещения обрастают преимущественно зелеными водорослями. Их пояс на миделе шириной, обычно, 30-50 см, более четко выражен на больших судах, менее – на мелких [5]. По данным [6] на тихоходных судах, плавающих со скоростью до 6 узлов, заметной градации организмов обрастания обычно не наблюдается, поскольку такие суда имеют небольшую осадку и их подводная часть хорошо освещается. Плотность обрастания на них небольшая. В одном из наиболее распространенных случаев обрастания, образованного почти исключительно баянусами, их плотность составляет 400-600 экз./м². При этом следует отметить, что в соответствии с современной системой усоногих раков не все животные, относимые в процитированной работе [6] к

Ю.Л. Ковальчук*,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук (ИПЭЭ РАН)

И.Н. Ильин, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

баянусам, принадлежат к роду *Balanus*, в данном случае корректно говорить о представителях надсемейства *Balanoidea*.

Иная картина наблюдается у судов, плавающих со скоростью 8-14 узлов. Плотность обрастания на них всегда выше в кормовой части, чем в носовой. Так, например, плотность поселения баянусов (представителей надсемейства *Balanoidea* с точки зрения современной системы) может отличаться в 2-10 раз [6]. Это соответствует уменьшению в направлении от носа к корме сопротивления воды движению судна. Вязкость воды, сила трения и форма обводов корпуса судов с округлой и тупой кормой значительно повышает ее турбулентность в их кормовой части. Напомним, что личинки баянусов оседают в такого рода токах воды при ее скорости от 0,2 до 3,0 м/с [7].

Результаты и их обсуждение

Предположение [1] о том, что пятнистость поселения обрастателей связана с характером обтекания корпуса судна потоком воды и микромасштабной турбулентности в местах срыва потока, подтверждено результатами недавнего обследования 28 судов [4]. Показано, что особенности распределения обрастателей вдоль корпуса судна – результат локальных благоприятных условий, в частности гидродинамических, для их оседания и дальнейшего развития. Характерно, что к этим местам приурочено также более интенсивное вымывание биоци-

* Адрес для корреспонденции: wtc-karpov@rambler.ru

дов из защитного покрытия корпуса. При этом, чем больше скорость судов, тем ярче проявляются отмеченные особенности обрастания.

Горизонтальное и вертикальное распределение организмов обрастания на судне, плавающем в Черном море, приведено на *рис. 1*.

Водоросли обрастают поверхности в наиболее освещенных местах подводной части судна, поэтому они отмечены от ватерлинии вниз вдоль вертикальных бортов и почти не встречаются на днище. Ближе к поверхности

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

воды поселяются зеленые, ниже – бурые, еще ниже – красные водоросли. Среди них и ниже на бортах обнаружены гидроида, полихеты, усоногие раки, моллюски, мшанки. На днище найдены мшанки, гидроида, усоногие раки. Помимо вертикальной зональности наблюдались, как отмечалось выше, различия видового и таксономического состава обрастания в направлении от носа к корме. Соответственно недавнему анализу обрастания судов [3], усоногие раки, способные удерживаться на поверхности при высоких скоростях течения, заселяют носовую часть и мидель; полихеты и мшанки, менее приспособленные к большим скоростям, но адаптированные к значительной турбулентности, поселяются в кормовой части.

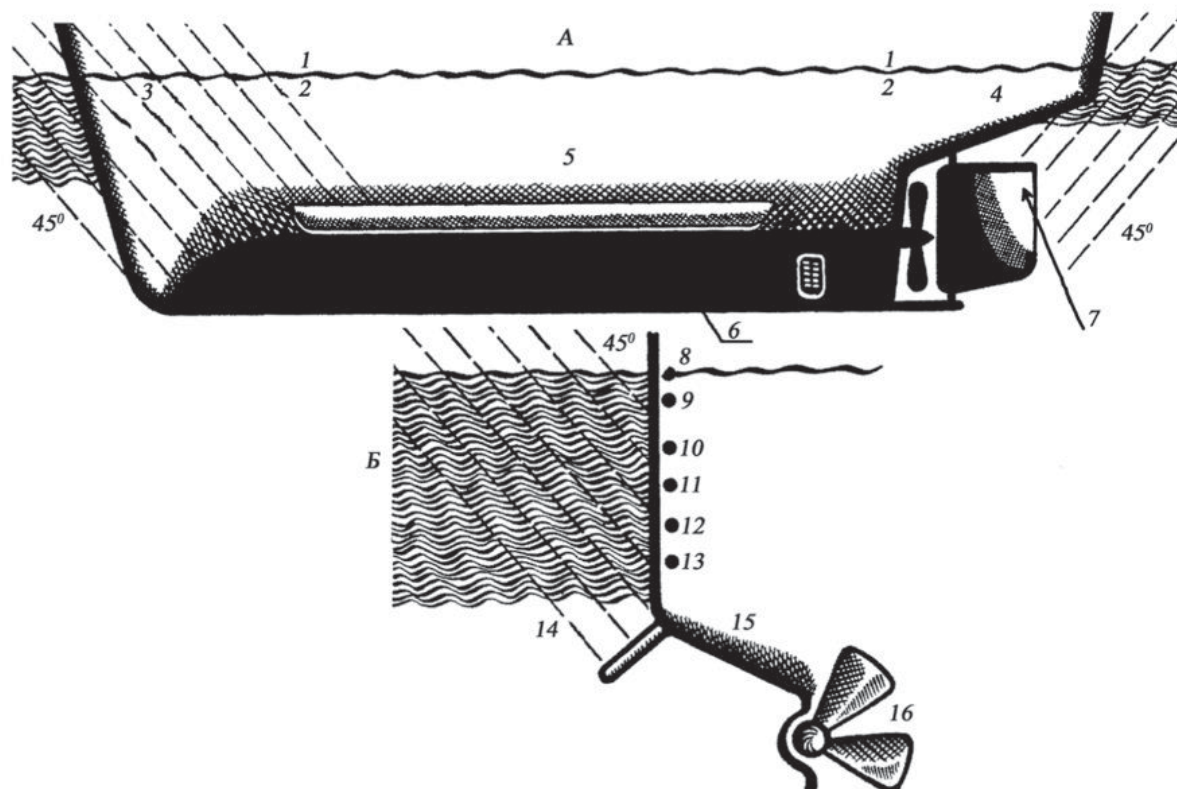
Приведенные выше хронологические особенности обрастания могут заметно отличаться в иных экологических условиях (*рис. 4*).

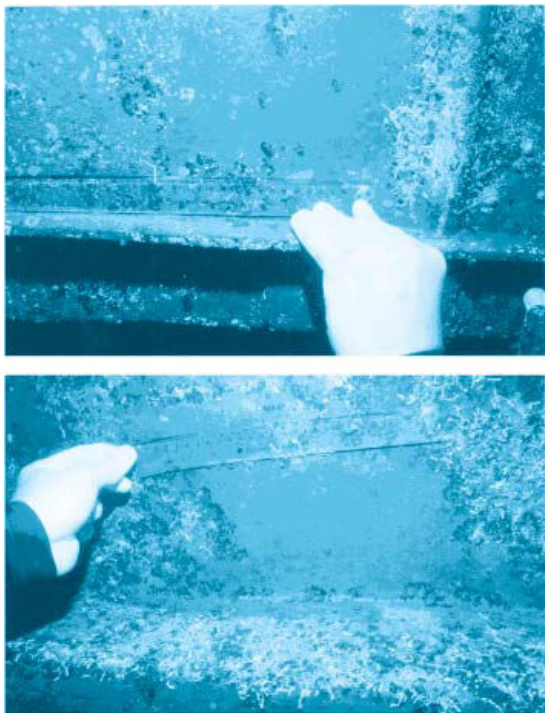
Рассмотрим результаты обследования подводной части судна прибрежного плавания (*рис. 2-6*).

Туристический катер № ВР 330604, плавающий с максимальной скоростью 5 узлов в заливе Нячанг Южно-Китайского моря был осмотрен на плаву аквалангистами 14 июня 2004 г. Судно приблизительно 50 % времени эксплуатации стояло в порту Кауда с полносоленой морской водой и периодически – в опресненном эстуарии р. Бе. Катер был окрашен одним слоем противообрастающей краски с медным биоцидом местного производ-

Рис. 1. Распределение обрастания по корпусу судна [по 15].

А) – общий вид подводной части судна; Б) – фрагмент кормы (пунктирные линии показывают направление (угол 45°) солнечных лучей); 1 – Зеленые водоросли у ватерлинии; 2 – Узкий пояс баянусов в тени зеленых водорослей; 3 – На скуле обрастание минимально; 4 – В подзоре кормы обрастание максимально; 5 – Пояс водорослей и беспозвоночных; 6 – Пояс беспозвоночных ниже бортового киля и перегиба обшивки корпуса, то есть в затененной части подводного борта судна; 7 – Водоросли на освещенной части пера руля; 8 – Глубина 0-0,05 м – энтероморфа; 9 – Глубина 0,05–0,1 м – узкий пояс баянусов в тени водорослей; 10 – Глубина 0,2 м – зеленые (редко красные и бурые) водоросли, корофииды, баянусы; 11 – Глубина 0,4 м – водоросли, баянусы, мшанки, черви; 12 – Глубина 0,6 м – водоросли, баянусы, мшанки, черви, мелкие двустворки; 13 – Глубина 0,8 м – мелкие водоросли, баянусы, мшанки, черви, двустворки, асцидии, гидроида, ботриллосы; 14 – На бортовом киле: сверху – водоросли и баянусы, снизу – гидроида и баянусы; 15 – На днище в тени встречаются все обнаруженные на судне беспозвоночные, кроме корофиид; 16 – На лопастях винта: мерциерелла, водоросли, мелкие баянусы, мшанки.





← **Рис. 2.** Обрастание катера. Борт выше скулового киля: сверху – носовая часть, внизу – кормовая часть.

ства в январе того же года. Условия эксплуатации, а также технические характеристики, в том числе окраска подводного борта данного судна были типичными для большинства рыболовных и туристических катеров, базирующихся в заливе Нячанг.

Подводная часть катера обросла сидячими усоногими раками, в основном *Amphibalanus amphitrite* и *A. reticulatus*, мшанками, серпулидами, гидроидами в среднем на 50-60 % поверхности. Обрастание однослойное, его плотность неравномерная, в среднем 8-10 экз./дм². Встречались участки поверхности, свободные от обрастания. Максимальная плотность (сплошное обрастание) наблюдалась в средней части днища, минимальная (почти полное отсутствие обрастания) – на лопастях винта.

Борта выше скулового киля обросли отдельными пятнами на 25-30 % поверхности. В носовой части – домики усоногих раков диаметром 0.8-1.2 см, домики серпулид длиной 2-3 см с плотностью поселения в среднем 5-6 экз./дм²; в кормовой части доминировали корковые мшанки с диаметром колоний 1-2 см (*рис. 2*). В некоторых местах правого и левого бортов встречались неразвитые столоны зеленых макрофитов длиной 0,5-1,0 см и гидроиды.

Борта ниже скулового киля – сплошное одноярусное обрастание с доминированием

серпулид, усоногих раков и мшанок на 60 % поверхности. Существенной разницы между обрастанием правого и левого бортов не отмечено. Средняя плотность обрастания – 10-12 экз./дм². Заметных различий в обрастании носовой, средней и кормовой частей бортов ниже скулового киля не выявлено (*рис. 3*).

В носовой и средней части днища – сплошное однослойное обрастание серпулидами, усоногими раками, мшанками с плотностью 8-10 экз./дм² ().

Таким образом, хронологические закономерности обрастания судов в различных экологических условиях могут заметно отличаться, но имеют и много общего.

Несколько иные закономерности отмечены нами на фиксированных поверхностях, экспонируемых вдали от берегов. Прежде всего, напомним, что подавляющую часть организмов океанического обрастания

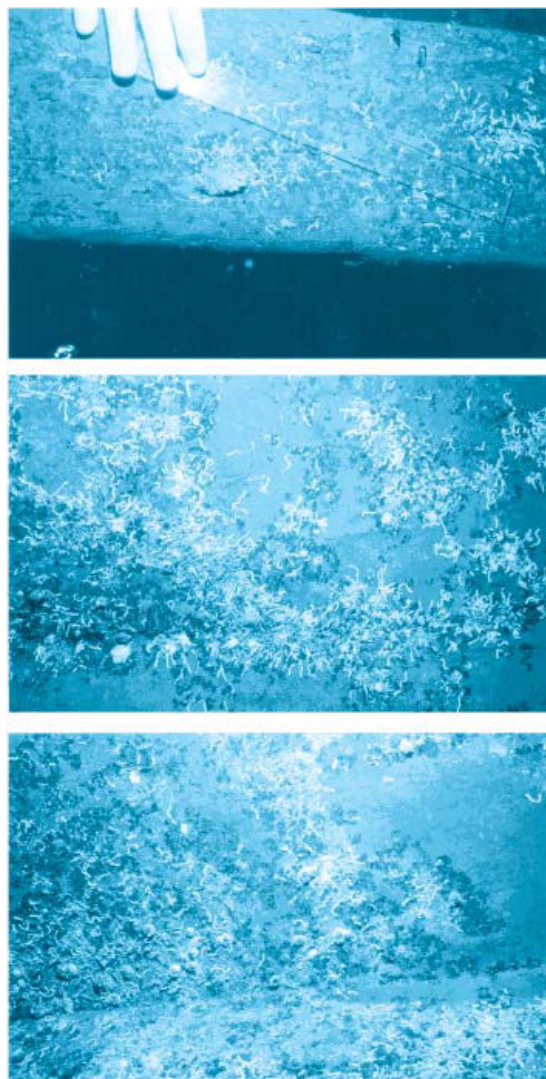
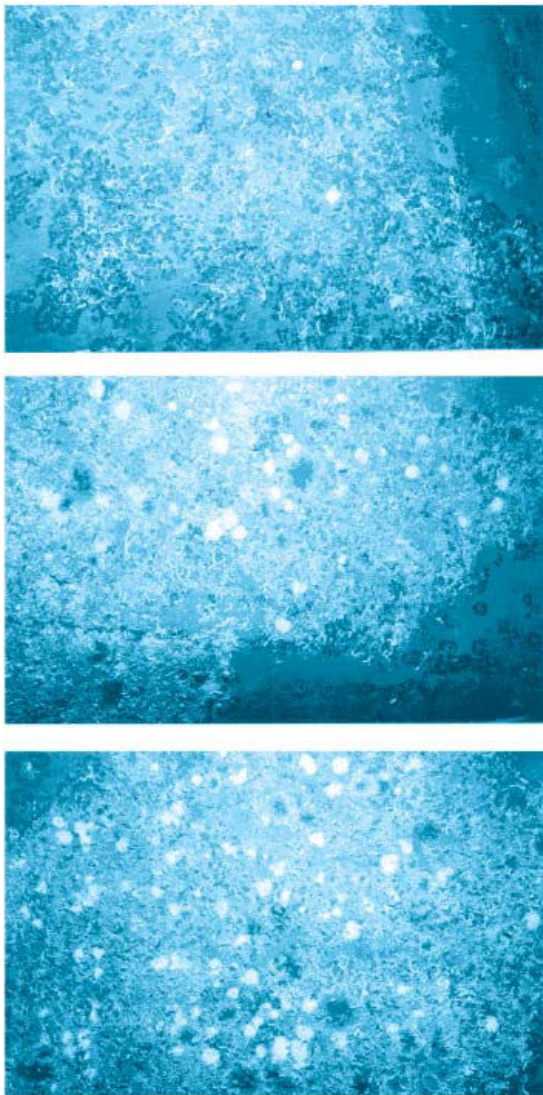


Рис. 3. Обрастание катера. Борт ниже скулового киля: сверху – носовая часть, в середине – средняя часть, внизу – кормовая часть. →



← **Рис. 4.** Обрастание катера. Днище: сверху – кормовая часть, в середине – носовая часть, внизу – средняя часть.

первым по значению функционально важным фактором, определяющим количественный и качественный состав океанического обрастания и само его наличие (рис. 8, табл. 1).

Но, пожалуй, важнейшим для океанического обрастания, причем совершенно не свойственным неретическому обрастанию на судах, является фактор нахождения фиксированных поверхностей в тех или иных водных массах. Мы показали, что это обус-



Рис. 5. Обрастание катера. Перо руля.



Рис. 6. Обрастание катера. Винт.

на них составляют немногие виды семейства *Lepadidae* (рис. 7).

Конечно, и освещенность, и динамика вод в огромной степени определяют их распределение [8]. Так, в [9] показано, что *Lepas anatifera* и *L. australis* предпочитают менее освещенные части буев. Подобные предпочтения отмечены и для *Conchoderma virgatum* [10]. *Lepadidae* могут существовать в условиях незначительной освещенности или вообще без света. Так, *C. auritum*, *C. virgatum* - эпibiонты китообразных выдерживают пребывание в темноте на глубинах многие сотни метров [11-13]. Это нахождение без света, или почти без него, может быть многократным и довольно продолжительным. На фиксированных субстратах у *C. virgatum*, например, оно продолжалось несколько недель на глубине 100–125 м [8].

Однако при возникновении и развитии обрастания в пелагиали важнейшее значение имеют и другие, кроме освещенности и динамики вод, факторы среды. Так, например, во многих случаях глубина становится



Рис. 7. Обрастание видами *Lepadidae* буев, экспонированных 21 сут. Восточно-экваториальный район Атлантического океана [по 8].

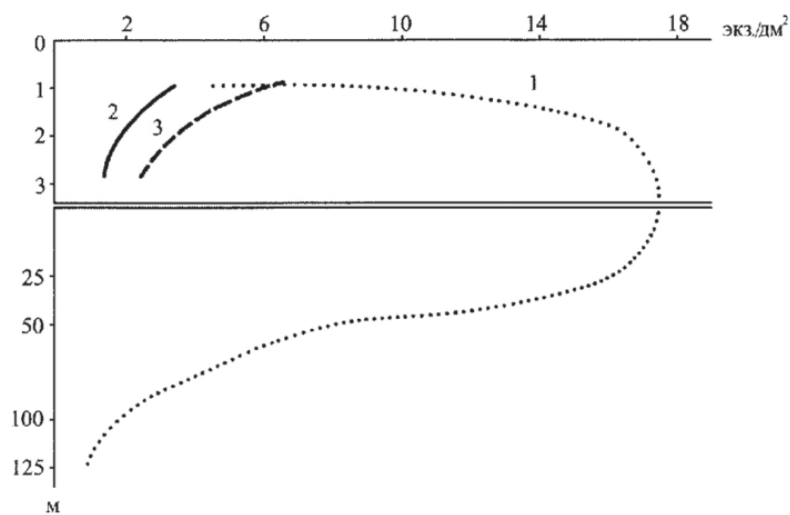


Рис. 8. Вертикальное распределение *Lepadidae*. Центральный район Атлантического океана [по 8]. 1. *C. virgatum*, 2. *L. anatifera*, 3. *L. anserifera*.

Таблица 1

Встречаемость (%) видов *Lepadidae* на фиксированных буйях. Центральный район Атлантического океана [по 8]

Глубина, м	Вид обрастателей				
	<i>C. auritum</i>	<i>C. virgatum</i>	<i>L. anatifera</i>	<i>L. anserifera</i>	<i>L. hillii</i>
1	0	71	79	97	26
2	6	81	61	81	8
3	11	97	79	67	18
4	0	100	100	100	0

Таблица 2

Верхняя граница термоклина и максимальная глубина обрастания *C. virgatum* [по 8, 16-18 с изменениями]

Район	Пределы границы термоклина, м	Максимальные глубины обнаружения <i>C. virgatum</i> , м	Последующая глубина исследований, м
Центральный район Атлантический океан	60-110	50, 100, 125	150
Западно-экваториальный район, Атлантический океан	30-70	25, 50	75
Аравийское море	50-80	25, 50, 80)	100
Южнее Бенгальского Залива	60-100	около 100	около 110
Северо-западнее Австралии	40	252)	50

Примечания: 1) *C. virgatum* (?); 2) *Lepadidae* juv.

ловлено наличием или отсутствием в них циприсовидных личинок *Lepadidae*, готовых к оседанию. Так, например, только этим могло быть обусловлено отсутствие обрастания на одном из семи буйев на полигоне в Аравийском море. Экологические условия на всех буйях были весьма близки по своим показателям и вполне благоприятны для поселения и дальнейшего развития названных животных. Подобное наблюдали и в других районах Мирового океана [8, 14]. Напомним, кстати, что существует подобная связь наличия обрастания с изменениями толщины вод над термоклинном, который служит вертикальной, правда не абсолютной, границей обрастания (табл. 2).

Заключение

Таким образом, вертикальное распределение организмов обрастания на подвижных и фиксированных субстратах может лимитироваться многими факторами, в частности, рассмотренными нами. В каждом конкретном случае могут быть свои закономерности этого распределения, что подразумевает обязательность анализа его особенностей и условий среды.

Авторы благодарны сотруднику ИПЭЭ РАН Олегу Владимировичу Савинкину за проведение осмотра и подводной фотосъемки обрастания катера в заливе Нячанг и предоставленные фотографии (рис. 2-6).

Литература

1. Рудякова Н.А. Обрастание в северо-западной части Тихого океана. М.: Наука, 1981. 68 с.
2. Зевина Г.Б. Биология морского обрастания. Москва: МГУ, 1994. 135 с.
3. Раилкин А.И. Процессы колонизации и защита от биообрастания. Санкт-Петербург: Изд. Санкт-Петербургского государственного университета, 1998. 272 с.
4. Звягинцев А.Ю. Роль микромасштабной турбулентности в распределении организмов-обрастателей на корпусах судов дальнего плавания / А.Ю. Звягинцев, А.В. Мощенко // Биология моря. 2002. Т. 28. № 6. С. 449-453.
5. Рудякова Н.А. Обрастание судов, плавающих в дальневосточных морях севернее Японского моря // Труды института океанологии АН СССР. 1967. Т.85. С. 3-17.
6. Рудякова Н.А. Об оседании и распределении баянусов на корпусах плавающих судов // Труды института океанологии АН СССР. 1967. Т.85. С. 77-90.
7. Crisp D.J. A substance promoting hatching and liberation of young in Cirripedes // Nature, 1956. V. 178. № 4527. P. 263.
8. Ильин И.Н. Экология океанического обрастания в пелагиали. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. 241 с.
9. Skerman T.M. Notes on settlement in Lepas barnacles // New Zealand Journal of Science, 1958. V. 1. № 3. P. 383-390.
10. Fernando A.S. Rare occurrence of Conchoderma virgatum (Cirripedia, Lepadomorpha) on a scyphozoan medusa / A.S. Fernando, K. Ramamoorthi // Cur. Sci. Ind. 1974. V. 43. № 4. P. 126.

Ключевые слова:

распределение
морского
обрастания,
суда,
буйковые станции

11. Томилин А.Г. Китообразные. Звери СССР и прилегающих стран. Т. 9. М.: АН СССР, 1957. 756 с.
12. Зевина Г.Б. Усоногие раки подотряда Lepadomorpha Мирового океана. Ч. 2. Л.: Наука, 1982. 222 с.
13. Соколов В.Е. Млекопитающие России и сопредельных регионов. Усатые киты / В.Е. Соколов, В.А. Арсеньев. М.: Наука, 1994. 208 с.
14. Ильин И.Н. Гидрологическая обусловленность обрастания на буйковых станциях в Аравийском море / И.Н. Ильин, Л.И. Галеркин // Биокоррозия, биоповреждения, обрастания. М.: ЦНИИСК, 1976. С. 224-227.
15. Старостин И.В. Биоповреждение в водных средах / И.В. Старостин, Е.М. Лебедев // Проблемы защиты от биоповреждений. М.: Знание, 1979. Сер. Биология. Вып. 1. 53 с.
16. Ильин И.Н. Океаническое обрастание в экваториальной Атлантике / И.Н. Ильин, И.А. Кузнецова, И.В. Старостин // Океанология. 1978. Т. 18. Вып. 5. С. 913-917.
17. Ильин И.Н. Обрастание на буйковых станциях в Индийском океане / И.Н. Ильин, Г.Г. Николаева // Биоповреждения материалов и защита от них. М.: Наука, 1978. С. 32-38.
18. Ильин И.Н. Обрастание Lepadidae на буйковом полигоне в Аравийском море / И.Н. Ильин, Н.А. Рудякова, И.В. Старостин, Л.А. Пономарева // Биоповреждения материалов и защита от них. М.: Наука, 1978. С. 39-46.

Yu.L.Kovalchuk, I.N.Ilyin, O.P. Poltarukha

PECULIARITIES OF FOULING ORGANISM DISTRIBUTION ON SHIPS AND BUOY STATIONS IN SEA

The features of fouling organism distribution on ships and buoy stations have been discussed. It is shown that the fouling distribution on ships can be caused not only by light exposure and speed of water stream.

Dependence of vertical distribution of fouling organisms on the mobile and fixed substrata from other factors was proved to take place. Thus in each specific case there can be specific laws of this distribution that means

compulsion of the analysis of its features and conditions of environment.

Key words: distribution of marine fouling, ships, buoy stations

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ ФОРМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Пероксид водорода - дешевый, экологически безопасный источник активного кислорода. Этими свойствами обусловлена широта применения и возрастающие объемы производства его жидких и твердых форм. В современном производстве твердых пероксидов существует проблема контроля их стабильности, поскольку используемые методы не всегда адекватно воспроизводят реальное влияние окружающей среды на пероксид-содержащий продукт. В работе предложен эффективный метод оценки стабильности твердых пероксидов, основанный на исследовании зависимости содержания активного кислорода в образце от времени его нахождения в токе влажного углекислого газа. Мерой стабильности исследуемого продукта предложено считать время полуразложения пероксид-содержащего вещества в образце, т.е. время нахождения образца в токе влажного CO_2 , при котором содержание активного кислорода снижается в два раза.

Введение

Пероксид водорода - дешевый, экологически безопасный источник активного кислорода, который широко используется в текстильной и пищевой промышленности, медицине, производстве косметических и моющих средств, в качестве реагента в химических производствах и других отраслях. Одной из важных областей применения пероксида водорода и его твердых источников является рыболовство, где пероксиды, выделяя кислород, способствуют поддержанию его высокой концентрации в воде, а также, генерируя радикалы, выполняют бактерицидные функции [1]. Многочисленные области применения пероксида водорода обуславливают возрастающие объемы производства его твердых источников, таких как пероксид кальция и перкарбонат натрия (ПКН). В этой связи актуальной проблемой является контроль качества твердых пероксидов, которое определяется, в первую оче-

А.Г. Медведев*,
аспирант, ФГБУН
Институт общей
и неорганической
химии
им. Н.С. Курнакова
Российской академии
наук (ИОНХ РАН)

А.В. Жубриков,
соискатель, кафедра
информационных
компьютерных
технологий,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева



редь, их стабильностью, т.е. сохранением в течение длительного времени высокого содержания активного кислорода в реальных условиях хранения.

Стандартный метод, позволяющий охарактеризовать стабильность ПКН и других твердых пероксидов, основан на исследовании зависимости содержания активного кислорода в исследуемом образце от времени его нахождения в климатической камере при относительной влажности 80 % и температуре 30-35 °С [2]. Однако многократные испытания образцов ПКН, полученных в лабораторных условиях, а также различными производителями (ОАО «ХИМПРОМ», ОАО «Перкарбонат») показали, что указанные выше условия эксперимента не являются критическими для ПКН. После нахождения образцов ПКН в климатической камере при влажности 80 % и температуре до 40 °С в течение 72 ч относительное снижение содержания активного кислорода не превышало 5 % от исходных значений. По-видимому, пары воды не являются единственным определяющим фактором разложения кристал-

* Адрес для корреспонденции: sashka21ru@gmail.com

лов ПКН и выдерживание образцов при температуре 30–40 °С существенно не влияет на их стабильность.

Наши наблюдения совпадают с ранее опубликованными данными. В работе [3] показано, что 1,5-пероксисольват карбоната натрия (ПКН) значительно медленнее разлагается в присутствии относительно небольшого количества водяного пара (парциальное давление 20 мм рт.ст.), чем в вакууме. Авторы [4] предполагают, что водяной пар разрушает слой карбоната натрия, образующегося в процессе распада на поверхности пероксисольвата, давая возможность быстро испариться воде, возникающей при термическом разложении пероксисольвата. В отсутствие водяного пара слой карбоната оказывается более прочным, вода испаряется медленнее и в большей степени катализирует распад. В любом случае, повышение влажности напрямую не способствует разложению ПКН. Термическая стабильность ПКН также достаточна высока. По данным [5], которые подтверждаются нашими исследованиями, разложение ПКН не наблюдается при повышении температуры до 90 °С. При дальнейшем нагревании ПКН разлагается со взрывом вследствие автокаталитического разложения пероксида водорода.

Таким образом, известные методы определения стабильности ПКН (выдерживание в климатической камере при повышенной влажности и температуре) не являются достаточно эффективными, поскольку не создают критические условия для исследуемого образца и не приводят к его заметному разложению. С другой стороны, по-видимому, простое повышение температуры в климатической камере не позволит контролировать во времени процесс разложения ПКН. Поэтому представляется актуальным разработка новых эффективных методов оценки

Д.А. Бобров,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (2001–2008 гг.) информационных компьютерных технологий, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

А.А. Михайлов,

аспирант, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Артемов А.В.,

доктор химических наук, профессор, ГОУ ВПО Московский государственный университет дизайна и технологий

П.В. Приходченко,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

стабильности ПКН и других твердых пероксидов. В данной работе нами предложен новый метод, позволяющий охарактеризовать стабильность ПКН.

Материалы и методы исследования

Исследуемые образцы стабилизированного ПКН были получены путем взаимодействия карбоната натрия с водным раствором пероксида водорода в лабораторной сушилке-грануляторе, состоящей из двухшнекового смесителя-гранулятора и сушилки кипящего слоя. В качестве гранулирующего и стабилизирующего агента использовали метасиликат натрия. Концентрации исходных реагентов соответствовали ТУ для коммерческого ПКН [6]. В качестве дополнительного стабилизатора использовали полифосфат натрия (ПФН): образцы ПКН получали без добавления ПФН (образец 1) и с добавлением ПФН в реакционный раствор с концентрацией 1, 3 и 5 % (образцы 2–4, соответственно).

Содержание активного кислорода определяли перманганатометрически [7].

Образцы загружали в керамические тигли объемом 15 мл и помещали одновременно в сосуд вместимостью 5 л (таким образом, обеспечивается идентичность условий эксперимента для всех исследуемых образцов), в нижнюю часть которого подавали углекислый газ с относительной влажностью в пределах 50–55 % и расходом 1 м³/час. Чистота исходного углекислого газа 99,5 %. Необходимую влажность углекислого газа создавали его барботированием через слой воды высотой около 10 см и контролировали гигрометром ИВГ-1 К-П (Россия).

Масса навески исследуемых образцов – 500–800 мг.



Результаты и их обсуждение

Предлагаемый нами метод оценки стабильности коммерческих твердых пероксидов заключается в исследовании зависимости содержания активного кислорода в образцах от времени их нахождения в токе влажного углекислого газа при комнатной температуре. Преимущество данного метода заключается в том, что он учитывает воздействие на исследуемый продукт наиболее агрессивного компонента окружающей среды, а именно углекислого газа. Ранее было показано, что углекислый газ взаимодействует с ПКН [8], а также с пероксидами щелочных [9, 10] и щелочно-земельных металлов [11, 12], что приводит к их разложению и, соответственно, снижению содержания в них активного кислорода. Поэтому исследование воздействия углекислого газа на содержание активного кислорода в ПКН и других твердых пероксидах позволяет наиболее адекватно оценивать их стабильность. Очевидно, что такое воздействие углекислого газа будет наблюдаться и для других твердых пероксидов, имеющих в своем составе основные группы или соединения, которые могут взаимодействовать с молекулами CO_2 .

Мерой стабильности исследуемых образцов предлагается считать время полуразложения действующего вещества, т.е. уменьшения содержания активного кислорода в два раза по сравнению с исходным.

В данной работе в качестве демонстрационного эксперимента проведено сравнительное исследование стабильности образцов ПКН, полученных в лабораторной сушилке-грануляторе из реакционных растворов с различной концентрацией стабилизатора – ПФН.

Результаты сравнительного исследования содержания активного кислорода в гранулах ПКН, полученных без добавления (образец 1) и с добавлением 1, 3 и 5 % ПФН в реакционный раствор (образцы 2-4, соответственно), в зависимости от времени их нахождения в токе влажного CO_2 представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Полученные предложенным нами методом результаты исследования стабильности образцов ПКН позволяют сделать однозначный вывод о том, что введение ПФН в гранулы ПКН приводит к значительной стабилизации продукта. При этом наиболее значительная стабилизация (увеличение периода полуразложения продукта в 2 раза) достигается при добавлении к реакционному раствору 1 % ПФН.

Следует отметить, что на содержание активного кислорода в исследуемых образцах

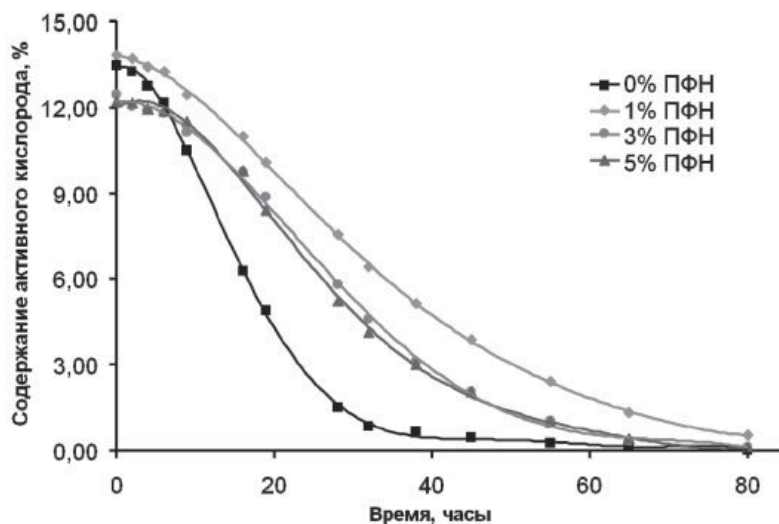


Рис. 1. Содержание активного кислорода в гранулах ПКН, полученных без добавления (образец 1) и с добавлением 1, 3 и 5 % ПФН в реакционный раствор (образцы 2-4, соответственно), в зависимости от времени их нахождения в токе влажного CO_2 .

Таблица 1

Результаты исследования стабильности образцов гранулированного ПКН, полученных в лабораторной сушилке-грануляторе при добавлении ПФН в реакционный раствор

Образец	Содержание ПФН в реакционном растворе, %	Период полуразложения образца, ч
Образец 1	0	15,0
Образец 2	1	30,5
Образец 3	3	27,0
Образец 4	5	25,5

существенно влияет влажность углекислого газа, а также его температура. В связи с этим необходим строгий контроль указанных условий в течение всего эксперимента. Желательно также использовать эталонный образец с известной стабильностью, который должен подвергаться воздействию влажного углекислого газа в тех же условиях, что и исследуемые образцы.

Заключение

Приведенный нами пример сравнительного исследования стабильности образцов ПКН в зависимости от концентрации ПФН в реакционном растворе демонстрирует преимущества данного способа оценки стабильности твердых пероксидов. Это относительно простой, дешевый и быстрый метод, который отражает реальное воздействие окружающей среды и позволяет эффективно дифференцировать и оценивать стабильность близких по составу и свой-

твам пероксид-содержащих продуктов. Данный метод представляется нам перспективным и может быть распространен на исследование стабильности других твердых пероксидов, содержащих в своем составе основные группы или соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-12131-офи-м-2011; 11-03-00551)

Литература

1. Артемов А.В. Улучшение экологической обстановки водоемов с использованием пероксида кальция / А.В. Артемов, Т.А. Трипольская, И.В. Похабова // Дизайн и технология. 2008. № 9. С. 72-76.
2. Zonfrilli F. Thermal stability of dry detergent formulation containing sodium percarbonate / Zonfrilli F., Germana S., Guida V. // Procter & Gamble, Italia. Электронный ресурс: <http://www.aidic.it/ichear9/webpapers/303Zonfrilli.pdf>.
3. Остапкевич Н.Н. Термостабильность перкарбоната натрия / Н.Н. Остапкевич, П.А. Трефилов // Технология синтеза органических соединений. Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии. Ленинград. 1983. С. 88-89.
4. Януш А.В. Стійкість активного кісню в перекисних сколупах. // Хім. промісл. 1964. № 4. С. 18-19.

Ключевые слова:

пероксид водорода,
перкарбонат натрия,
твердые формы
пероксида водорода,
активный кислород,
стабильность

5. Nagaishi T. Thermal decomposition of addition compounds of sodium carbonate with hydrogen peroxide. // J. Industr. Expl. Soc. Jap. 1976. V. 37. P. 84-90

6. ТУ 2144-284-05763441-99 с изм. № 1. Перкарбонат натрия технический. Новочеркасск: ОАО «Химпром», 1999. 24 с.

7. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М.Е. Позина. М.-Л.: Госхимиздат, 1951. 445 с.

8. Вольнов И.И. О действии двуокиси углерода на пероксигидраты карбонатов калия и натрия / И.И. Вольнов, В.Н. Чамова // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. Т. 7. С. 1615-1616.

9. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 160 с.

10. Markowitz M.M. Concurrent carbon dioxide absorption and oxygen evolution by lithium peroxide / M.M. Markowitz, D.A. Boryta, H. Stewart // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. № 11. P. 2028-2033.

11. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1980. 160 с.

12. Вольнов И.И. О реакционной способности оксидов щелочноземельных металлов по отношению к H_2O и CO_2 / И.И. Вольнов, А.Н. Шатунина // Журн. неорганической химии. 1957. Т. 2. № 7. С. 1474-1478.

A.G. Medvedev, A.V. Zhubrikov, **D.A. Bobrov**, A.A. Mikhaylov, A.V. Artemov, P.V. Prikhodchenko

PROMISING METHOD FOR ASSESSING STABILITY OF SOLID FORMS OF HYDROGEN PEROXIDE

Hydrogen peroxide is a cheap, environmentally safe source of active oxygen. Due to this properties it has been widely used nowadays. We can also witness increasing volumes of production of its liquid and solid forms. In the modern production of solid peroxides there is a problem of control of their stability, since the methods used do not always adequately

reproduce the real impact of the environment on the peroxide-containing product. In this paper we propose an effective method for assessing the stability of solid peroxides, based on a study of the dependence between active oxygen in the sample and the time of its location in a stream of moist carbon dioxide. A half-life time of peroxide is proposed

to be the stability measure of the investigated product, that is the time that sample spend in the current moist CO_2 , in which the active oxygen content is reduced by 2 times.

Key words: hydrogen peroxide, sodium percarbonate, solid hydrogen peroxide, active oxygen, stability

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ

ЦИРКОНИЯ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ АЛИЗАРИНОМ

и его аминометилированными ПРОИЗВОДНЫМИ

Изучена экстракция микроколичеств циркония 1,2-диоксиантрахином и его аминометилированными производными: 3-N,N-диэтиламинометилализарином и 3-N,N-пиперидиламинометилализарином из ацетатно-буферных и смешанных растворов, содержащих перхлорат-, нитрат-, хлорид-, сульфат- и трихлорацетат-ионы в бутанол и его смесь с хлороформом (9:1). Показана зависимость экстракции ионов циркония от pH водной фазы, количества соли высаливателя. Спектрофотометрическими и кондуктометрическими методами исследован состав извлекаемых комплексов.



Введение

Цирконий, относящийся к жестким кислотам по классификации Пирсона, эффективно экстрагируется кислородсодержащими экстрагентами (трибутилфосфат, фосфиноксид, теноилтрифторацетон, купферон и т.д.). Несмотря на то, что производные антрахинона зарекомендовали себя в качестве реагентов для фотометрического определения циркония, они мало изучались для его экстракционного выделения.

В работе приведены сведения о распределении комплексов циркония с 1,2-дигидроксиантрахинонами (ДА) из сложных по составу растворов в органический растворитель.

Материалы и методы исследования

В работе использовали органические соединения и растворители квалификации «хч» и «чда». Азотная, серная, хлороводородная и трихлоруксусная кислоты квалификации «чда», едкий натр – марки

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

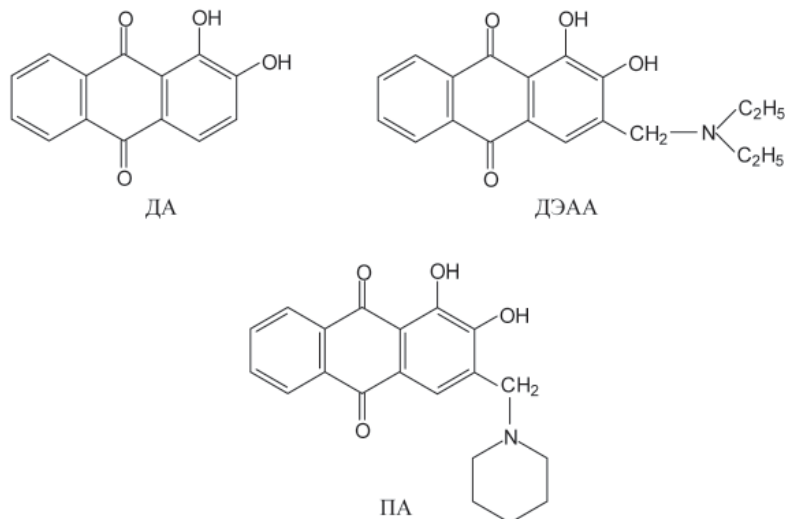
Н.В. Дудукалов,
аспирант кафедры аналитической химии химического факультета, ГОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

«ч», 0,1 моль/л раствор соли циркония готовили растворением навески $Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки «чда» или $ZrOCl_2$ «чда» при нагревании в 6 моль/л HNO_3 и 2 моль/л HCl , соответственно. Титр раствора устанавливали комплексометрически, для этого применяли обратное титрование избытка ЭДТА раствором нитрата висмута с ксиленоловым оранжевым [1]. Растворы меньшей концентрации готовили последовательным разбавлением исходного. Моногидрат перхлората натрия, хлорид натрия брали марки «ч», нитрат натрия, тиоцианат натрия – марки «чда», сульфат натрия безводный – марки «хч», трихлорацетат натрия получали нейтрализацией раствора трихлоруксусной кислоты до pH 4 едким натром. Ацетатно-буферные растворы готовили по методу [2]. В качестве реагентов использовали 3-N,N-диэтиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинон (ДЭАА), 3-пиперидиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинон (ПА) и ДА. Синтез первых двух

* Адрес для корреспонденции: anchem@psu.ru

осуществляли по методу [3], их растворы готовили по точной навеске перекристаллизованного продукта. Структурные формулы реагентов приведены ниже.

Значения pH растворов контролировали на универсальном иономере ЭВ-74. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-2000 или СФ-16 в условиях: концентрация реагентов $1,0 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, толщина поглощающего слоя $L = 1$ см, $\lambda_{\max} = 520$ нм (бутанол).



Экстракцию микроколичеств циркония проводили при равных объёмах фаз ($V_B = V_0 = 10$ мл), время контактирования и расслаивания, соответственно, 10 и 5 мин. Степень извлечения элемента контролировали фотометрически. Для этого окрашенный экстракт переносили в кювету ($L = 3$ см) и измеряли оптическую плотность на UNICO-1 или КФК-2МП со светофильтром № 6 ($\lambda_{\max} = 540$ нм). Полноту экстракции циркония определяли фотометрически по остаточному содержанию его в рафинате с применением арсеназо III [4].

Результаты и их обсуждение

Для нахождения оптимальных значений комплексообразования были сняты спектры поглощения реагентов ДА, ДЭАА и ПА в широком интервале pH в видимой области спектра. Затем при оптимальной длине волны $\lambda = 540$ нм, а также при 490 и 590 нм установлена зависимость величины оптической плотности растворов комплекса от величины pH (рис. 1).

В интервале pH 2,0-4,0 на кривых светопоглощения имеет место максимум при $\lambda = 420-460$ нм и раствор ДЭАА окрашен в жёлтый цвет. Повышение pH ведёт к батохромному смещению максимума светопоглощения и

при pH 5,0-8,5 доминирует следующая ионизированная форма ДЭАА с максимумом светопоглощения при $\lambda = 510-520$ нм, имеющая красно-малиновую окраску. В случае реагента ПА оба максимума сдвинуты в более кислую область pH 1,85-3,50 с максимумом светопоглощения при $\lambda = 400-460$ нм и при pH 5,20-8,75 с $\lambda = 490-500$ нм. Щелочные растворы (0,1 моль/л NaOH) всех реагентов окрашены в сине-фиолетовый цвет с двумя максимумами при $\lambda = 560$ и 610 нм.

При изучении экстракции циркония в зависимости от кислотности водной фазы установлено, что из растворов неорганических кислот HCl, H₂SO₄, HNO₃ элемент не экстрагируется ни одним из трёх реагентов. И, напротив, из ацетатно-буферных растворов наблюдалось извлечение циркония в бутанол в интервале pH 2-6 в виде комплекса, окрашенного в красный цвет (рис. 1).

ДА извлекает цирконий(IV) из слабокислых растворов, при этом максимум светопоглощения бутанольных экстрактов комплекса находится при pH 5 и длине волны $\lambda = 520$ нм. Другие реагенты ДЭАА и ПА экстрагируют Zr⁴⁺ из более кислых сред. Например, при извлечении элемента бутанольным раствором ДЭАА оптимальная окраска экстрактов смещается в область pH 3,5, а в случае ПА – pH 2,7. Следует отметить, что экстракция циркония ДА из растворов pH > 4 сопровождалась образованием плёнки красного цвета на границе раздела фаз. Во всех случаях отмечалось увеличение pH_{равн.} по

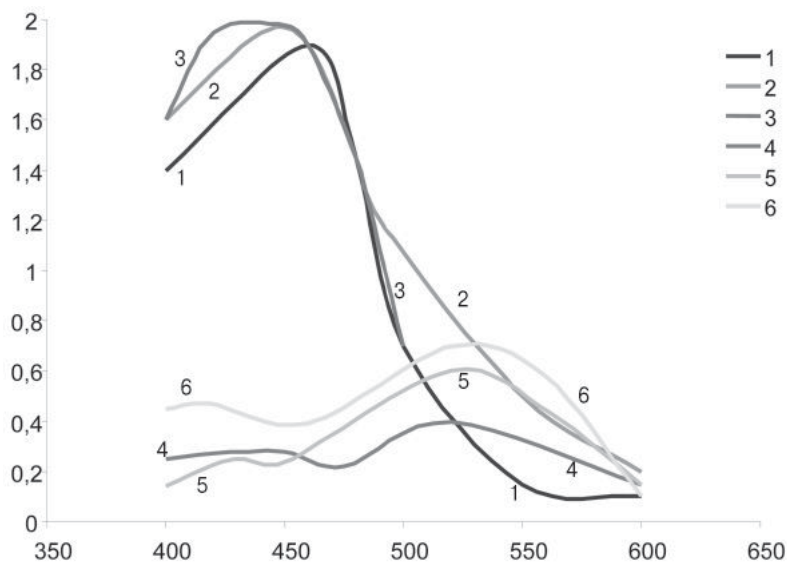


Рис. 1. Спектры светопоглощения бутанольных растворов 1,2 – дигидроксиантрахинона, его производных и их комплексов с цирконием.

1 – ДА в экстракте; 4 – комплекс ДА–Zr в экстракте;
2 – ДЭАА в экстракте; 5 – комплекс ДЭАА–Zr в экстракте;
3 – ПА в экстракте; 6 – комплекс ПА–Zr в экстракте.

отношению к рНисх. на одну и ту же величину 0,5-0,6 единиц рН.

Смещение максимума экстракции комплексов циркония с ДЭАА и ПА в более кислую область, по-видимому, связано с увеличением основности реагентов за счёт введения в молекулу ДА N,N-диалкиламинометильного и пиперидиламинометильного радикалов. При прочих равных условиях большая интенсивность экстрактов и степень извлечения достигаются при использовании ДА, что позволило расположить экстрагенты по их эффективности экстрагировать цирконий в ряд: ДА >> ПА > ДЭАА (табл. 1).

При сопоставлении электронных спектров поглощения бутанольных экстрактов реагентов и их комплексов с цирконием оказалось, что максимум поглощения комплексов сдвинут на 60 нм в длинноволновую область и находится при $\lambda = 520$ нм. Спектры поглощения комплексов имеют одинаковый характер при извлечении элемента из ацетатно-буферных растворов и из смешанных растворов в присутствии NaClO_4 или CCl_3COONa (табл. 1).

Изменение в широких пределах соотношения компонентов, времени и температуры не влечёт за собой смещение максимумов светопоглощения комплексов, что указывает на образование соединений постоянного состава.

Ключевые слова:

ион циркония,
комплекс,
буферный раствор,
перхлорат-,
трихлорацетат-ионы,
экстракция,
бутанол,
состав,
структура
комплексов,
1,2-диоксиантра-
хиноны

Приведенные данные косвенно свидетельствуют о том, что в комплексообразовании с цирконием участвуют одинаковые солеобразующие и координационные группы. Поэтому есть основание предположить, что атом азота в реагентах ДЭАА и ПА не принимает участия в образовании донорно-акцепторной связи с ионом циркония.

В оптимальных условиях экстракции исследовано влияние ряда анионов на распределение циркония в бутанол в присутствии ДЭАА и ПА. Введение сульфат-ионов подавляет извлечение циркония, а нитрат-, хлорид- и тиоцианат-ионы, наоборот, повышают оптическую плотность экстрактов. Полнота экстракции при этом возрастает от 72 до 97 %.

Перхлорат- и трихлорацетат-ионы ещё в большей степени способствуют экстракции циркония обоими реагентами (табл. 1). Оптическая плотность при этом практически удваивается при концентрации $\text{NaClO}_4 = 1,0$ моль/л и становится значительно выше в присутствии 0,1 моль/л CCl_3COONa .

Поскольку экстрагируемость циркония ДА из ацетатно-буферных растворов практически полная, то введение перхлората или трихлорацетата натрия не влияет на интенсивность окраски бутанольного экстракта.

Комплексы циркония с указанными реагентами, при прочих равных условиях, не экстраги-

Таблица 1

Зависимость экстракции циркония из смешанных растворов от рН водной фазы ($\text{CR} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Zr} - 245$ мкг, $V_0 = 10$ мл, $\lambda = 540$ нм, $L = 3$ см)

Смешанный раствор	Реагент, R	Область извлечения	Оптимальное значение рН _{опт} экстракции	Оптическая плотность, A _{max}	Степень извлечения
Ацетатно-буферный Раствор (АБ)	ДА	2,6-6	5,0	1,24	99,9
	ПА	2-3,5	2,7	0,83	84,0
	ДЭАА	2-4,5	3,5	0,48	82,8
АБ + 0,1 моль/л CCl_3COONa	ДА	2-6	4,7	1,26	99,9
	ПА	2-4	3,0	1,43	99,9
	ДЭАА	2-5	4,3	1,35	99,9
АБ + 1,0 моль/л NaClO_4	ДА	2-6	4,7	1,26	99,9
	ПА	2-4	3,0	1,28	98,8
	ДЭАА	2-4	3,3	0,84	96,4
АБ + 1 моль/л NaCl	ДЭАА	2-5	3,2	0,52	72,5
	ПА	2-4	3,0	1,01	96,0
АБ + 1 моль/л NaSCN	ДЭАА	2-5	3,2	0,88	96,8
	ПА	2-4	3,0	1,03	96,8
АБ + 1 моль/л NaNO_3	ДЭАА	2-5	3,2	0,66	89,2
	ПА	2-4	3,0	1,10	97,4
АБ + 0,9 моль/л Na_2SO_4	ДЭАА	2-5	3,2	0,13	32,8
	ПА	2-4	3,0	0,01	1,4

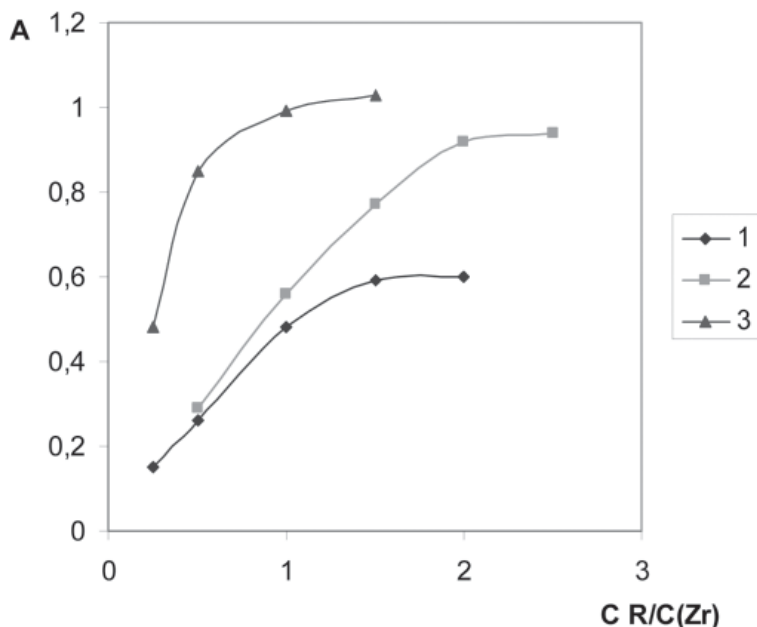


Рис. 2. Установление соотношения реагент (R): ион циркония (IV) в извлекаемых комплексах по методу насыщения:

1 - ДЭАА, АБ + 1 моль/л NaClO_4 , $\text{CZr} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

2 - ДЭАА, АБ + 1 моль/л NaClO_4 , $\text{CZr} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

3 - ПА, АБ + 0,1 моль/л CCl_3COONa , $\text{CZr} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л

руются в хлороформ. Однако интенсивность окраски незначительно увеличивается при использовании смеси бутанол:хлороформ в отношении 9:1. При этом сохраняется практически постоянный объём органической фазы, а время расслаивания уменьшается до 1 мин. Дальнейшее увеличение процентного содержания хлороформа в смеси растворителей уменьшает экстракцию циркония и при отношении $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}:\text{CHCl}_3 = 7:3$ комплекс выделяется в осадок на границе раздела фаз.

Следует отметить, что интенсивность окраски бутанольных экстрактов комплексов циркония – ДЭАА или ПА зависит от времени «старения» исходного раствора элемента. Например, оптическая плотность экстрактов максимальна (рН 2,7 или рН 3,5 в присутствии 0,5 моль/л NaClO_4 и $\text{CR} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при использовании свежеприготовленного раствора циркония, однако она значительно уменьшается, если исходный раствор Zr(IV) выдержан в течение суток и более. Вместе с этим степень извлечения элемента сохраняется (96 %), что предполагает наличие циркония в гидролизованной форме.

Состав комплекса циркония с ДА (ДЭАА, ПА) в бутанольном экстракте определяли методом насыщения, сдвига равновесия, изомольных серий. На рис. 2 представлены результаты опытов по определению соотношения $\text{Zr}:\text{R}$ (где R – ДА, ДЭАА или ПА). Из рисунка видно, что соотношение в экстрагируемых комплексах ($\text{Zr}:\text{R}$) близко 1:1.

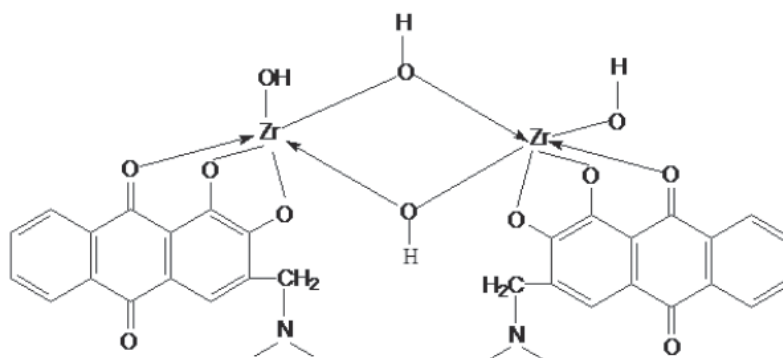
В условиях рН и при длительном стоянии растворов циркония последний находится в гидролизованной форме [4]. Кроме того, известно [5], что в водных растворах состояние ионов циркония осложняется вследствие реакции полимеризации его гидроксокомплексов с образованием полимерных форм. Звенья таких форм связаны через окси-группу или кислород.

Данные по состоянию ионов циркония в кислых растворах [6] свидетельствуют о том, что в 0,2 моль/л HClO_4 цирконий находится в форме Zr(OH)_2^{2+} , в условиях HCl (рН 0-1) в форме Zr^{4+} , Zr(OH)^{3+} , Zr(OH)_2^{2+} , Zr(OH)^{3-} , Zr(OH)^4 – мономеры; при рН 1,5-4,0 (буферные растворы) – Zr(OH)_x^{4-x} (полимер).

В нашем случае спектры поглощения комплексов циркония с реагентами имеют одинаковый характер при извлечении из ацетатно-буферных растворов и из смешанных растворов с NaClO_4 и CCl_3COONa . Максимумы светопоглощения не смещаются в широких пределах соотношения компонентов, температуры и времени. Увеличение оптической плотности экстрактов комплексов Zr с ДЭАА и ПА в присутствии NaClO_4 и особенно CCl_3COONa можно объяснить, с одной стороны, подавлением активности воды, а с другой – их вхождением во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Заключение

В связи с изложенным можно предположить в общем виде следующую структуру комплекса для растворов циркония выдержки более 4-х сут с 1,2-диоксиантрахиноном:



Сведения по электропроводности экстракта комплекса циркония с указанными реагентами и значениями холостого опыта при их разбавлении бутанолом свидетельствуют о том, что электропроводность экстрактов комплекса и холостого опыта практически одинакова. Так, для ДА (рН 5,0) электропро-

водность экстракта с цирконием составляет $0,20 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 10^4$, а холостого опыта – 0,18. При разбавлении бутанолом экстракта и холостого опыта вдвое – 0,097 и 0,088, при разбавлении в четыре раза 0,044 и 0,043, соответственно. То есть в бутанол экстрагируется нейтральное внутрикомплексное соединение. Аналогичные данные были получены и для реагентов ДЭАА и ПА. Предложенная структура экстрагируемого соединения удовлетворительно объясняет, почему комплексы Zr(IV) с ализарином и его аминометилированными производными извлекаются бутанолом, но отсутствует их экстракция в хлороформ.

Литература

1. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Шварценбах Г., Флашка Г. М.: Химия. 1970.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1979. 480 с.
3. Бабушкин В.А. Органические реагенты в аналитической химии / В.А. Бабушкин, Г.А. Бармина, И.А. Сарана и др. Пермь: Перм. ун-т. 1991. С. 118-128.
4. Бусев А.И. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов /



- А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. М.: Химия. 1966. С. 160-161.
5. Бабко А.К. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. М.: Химия. 1968. 388 с.
6. Дедков Ю.М. Органические реагенты для определения неорганических ионов. Ассортимент реактивов на цирконий и гафний / Ю.М. Дедков, А.Н. Ермакова, Н.В. Корсакова и др. М.: ИРЕА. 1975. 730 с.



M.I. Degtev, N.V. Dudukalov

EXTRACTION OF ZIRCONIUM IONS FROM MIXED SOLUTIONS BY ALIZARIN AND ITS AMINOMETHYLATED DERIVATIVES

The extraction of trace amounts of zirconium 1,2-dioksiantrahinon and its aminomethylated derivatives such as 3-N, N-diethylaminometil alizarin and 3-N, N-piperidyl aminomethyl alizarin from acetate-buffer and mixed solutions containing perchlorate, nitrate, chloride, sulfate, and

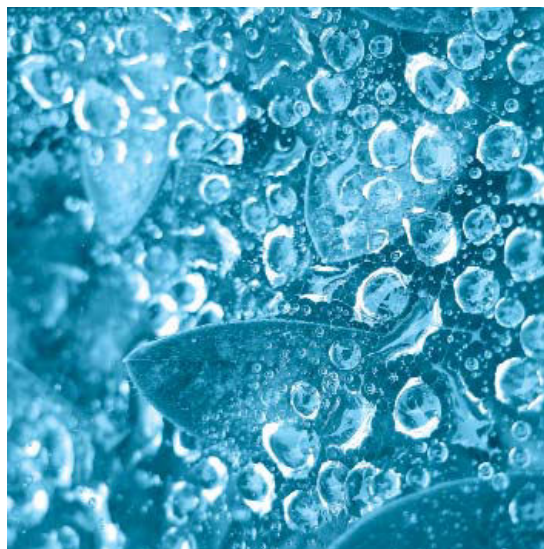
trichloroacetate ions into butanol and its mixture with chloroform (9:1) has been studied. The dependence between zirconium ion extraction and pH of the aqueous phase, the amount of salting-out agent was shown. Spectrophotometric and conductometric methods were used to

study the composition of extracted complexes.

Key words: zirconium ion, complex, buffer solution, perchlorate-trichloroacetate ions, extraction, butanol, composition, complex structure, 1,2-dioksiantrahinon

БПК-БИОСЕНСОР НА ОСНОВЕ АССОЦИИИ ДРОЖЖЕВЫХ ШТАММОВ

Исследованы практические аспекты применения дыхательной активности дрожжевых микроорганизмов для разработки БПК-сенсоров. Проведен сравнительный анализ параметров биораспознающих элементов БПК-биосенсора на основе индивидуальных штаммов микроорганизмов *Pichia angusta*, *Arxula adeninovorans* и *Debaryomyces hansenii*, а также их ассоциаций. Выявлено, что параметры рецепторных элементов на основе ассоциаций микроорганизмов превосходят рецепторные элементы на основе отдельных штаммов. Разработанные лабораторные модели применили для измерения индекса БПК образцов бродильной массы на разных стадиях брожения и сточных вод очистных сооружений.



Введение

Возрастающий уровень использования органических соединений в мире приводит к значительному загрязнению природных и искусственных водоемов легкоутилизируемыми веществами. К предприятиям, которые являются потенциальными источниками таких загрязнений, относятся перерабатывающие предприятия пищевой и биотехнологической промышленности: сахарные, спиртовые, консервные заводы, мясокомбинаты, маслозаводы и др., что приводит к эвтрофикации водоемов. Основным отходом при эксплуатации спиртопроизводящих заводов является спиртовая барда. Кроме нее в отходах этих предприятий имеется ряд других веществ (эфиральдегидные фракции, сивушные масла, спиртовой конденсат и т.д.), из-за этого расположенные на незащищенных участках поля фильтрации этих предприятий оказывают существенное влияние на состояние водоемов, ухудшая их качество и делая их непригодными для питьевого водоснабжения.

Широкий спектр органических соединений, поступающих в водоемы со стоками перерабатывающих предприятий, делает выполне-

С.С. Каманин,
аспирант кафедры химии естественнонаучного факультета, ФГБОУ ВПО Тульский государственный университет

В.А. Арляпов,
кандидат химических наук, доцент кафедры химии естественнонаучного факультета, ФГБОУ ВПО Тульский государственный университет

О.Н. Понаморева,
кандидат химических наук, доцент кафедры химии естественнонаучного факультета, ФГБОУ ВПО Тульский государственный университет

ние полного химического анализа трудновыполнимой задачей. Поэтому для анализа состояния окружающей среды часто прибегают к интегральным методам, которые основаны на получении общей оценки содержания органических загрязнителей в пробе. Одним из таких методов является измерение индекса биохимического потребления кислорода (БПК), продолжительность тестов которого составляет 5 сут и более. В связи с этим актуальной является задача разработки методов биохимической диагностики загрязнения, сочетающих чувствительность методов биотестирования и операционные характеристики химических сенсоров [1]. Для оперативного анализа разрабатываются методы оценки БПК, основанные на использовании биосенсорных анализаторов [2]. В БПК-биосенсорах в качестве распознающих элементов применяют микроорганизмы, способные метаболизировать широкий спектр органических соединений. Для создания биораспознающих элементов БПК-сенсоров используют либо чистые культуры микроорганизмов с определенными потребительскими свойствами (широкий спектр окисляемых субстратов, устойчивость к воздействию негативных факторов окружаю-

шей среды), либо ассоциации микроорганизмов (искусственные ассоциации, активный ил) [3]. Обычно БПК-биосенсоры на основе чистой культуры имеют преимущество в стабильности функционирования биосенсорной системы. В то же время использование ассоциаций микроорганизмов позволяет существенно повысить спектр окисляемых субстратов и, соответственно, правильность определения БПК [4].

В 1977 г. Карубе (Karube) и др. представили публикацию, в которой впервые описали микробный сенсор для быстрого определения БПК [5]; в качестве биоматериала были использованы микроорганизмы, взятые из активного ила очистных сооружений. Исследования по использованию активного ила в качестве основы рецепторного элемента БПК-биосенсора продолжаются и в настоящее время. Так, в работе [6] описан БПК-биосенсор на основе препарата активного ила, клетки микроорганизмов в котором убиты нагреванием при 300 °С. Чтобы получить широкую субстратную специфичность, можно создать ассоциацию из нескольких микроорганизмов различных типов. Такой подход использовали для разработки БПК-биосенсора на основе коиммобилизованных клеток дрожжей *Trichosporon cutaneum* и бактерий *Bacillus subtilis* [7]. Иммобилизацию биоматериала производили в золь-гелевую матрицу, что обеспечило повышенную стабильность сенсора (время жизни более 40 сут). Пределы определения БПК находились в диапазоне 1-60 мг/л. Сенсор был использован для определения БПК в озерной воде и коммунальных стоках. Создан БПК-биосенсор с комбинированным рецепторным элементом, содержащим иммобилизованные клетки *Trichosporon cutaneum* (высокая чувствительность к глюкозе) и *Bacillus licheniformis* (высокая чувствительность к глутаминовой кислоте) [8]. Применение в рецепторном элементе смешанной культуры позволило увеличить чувствительность и повысить соответствие получаемых результатов данным БПК₅-метода. При клеточной нагрузке биорецептора $1,1 \times 10^8$ клеток/мл \times см² (*Trichosporon cutaneum*) и $2,2 \times 10^8$ клеток/мл \times см² (*Bacillus licheniformis*) были получены удовлетворительные параметры биосенсора, в частности, линейный диапазон сигналов заключался в диапазоне от 0,5 мг/л до 40 мг/л БПК при чувствительности порядка 5 нА/мг БПК. Однако точность измерения биосенсора со смешанной популяцией низкая, поэтому трудность состоит в получении воспроизводимых результатов. В случае совместной иммобилизации дрожжевых и бактериальных клеток бактерии могут

В.А. Алферов,
кандидат химических наук, профессор кафедры химии естественно-научного факультета, ФГБОУ ВПО Тульский государственный университет

А.Н. Решетилев*,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Пущинский государственный естественно-научный институт, заведующий лабораторией биосенсоров, ФГБУН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина Российской академии наук

вытеснить дрожжи через 20 сут функционирования биосенсора, что также снижает его качество [4].

Таким образом, разработка стабильных рецепторных элементов БПК-биосенсоров на основе ассоциации дрожжевых микроорганизмов с широким спектром окисляемых веществ является актуальной задачей современной аналитической биотехнологии. В работе исследованы параметры БПК-биосенсоров на основе ассоциации дрожжевых штаммов, обладающих широкой субстратной специфичностью. В задачи работы входило определение характеристик биосенсоров: спектра определяемых веществ, чувствительности, диапазона измерения долговременной стабильности, операционной стабильности и сравнение их с аналогичными параметрами сенсоров с рецепторными элементами на основе выделенных штаммов. Разработанные биосенсорные системы применили для измерения индекса БПК образцов бродильной массы на разных стадиях брожения и муниципальных сточных вод очистных сооружений.

Материалы и методы исследования

Биосенсорные измерения

Электрохимические измерения проводили с использованием гальванопотенциостата IPC 2L, интегрированного с персональным компьютером, и специализированного программного обеспечения IPC-micro («Кронас», Россия) для регистрации и обработки сигналов сенсоров. Средняя величина тока, соответствующая содержанию кислорода в дистиллированной воде 9,2 мг/дм³, составляла 30 нА при шуме $\pm 0,25$ нА.

Измерения выполнены в кювете объемом 5 мл. Для измерений использовали натрий-калиевый фосфатный буфер (рН 6,8), концентрация солей составляла 20 мМ. Раствор перемешивали магнитной мешалкой (200 об/мин). Пробы вводили автоматическими микропипетками переменного объема (200-1000 мкл, 20-200 мкл) («Биохит», Финляндия). Для построения градуировочных зависимостей использовали модельную смесь глюкозы и глутаминовой кислоты (ГГС) с концентрацией 3 г/дм³, которую применяют в качестве стандарта в Российской Федерации [9] и в международной практике [10], как стандарт в определении БПК₅. В соответствии с определением принимали, что БПК₅, равное 205 мг/дм³, соответствует

* Адрес для корреспонденции: anatol@ibpm.pushchino.ru

раствору, содержащему 1,5 и 1,5 г/дм³ глюкозы и глутаминовой кислоты, соответственно. Для определения окисляемых микроорганизмами веществ использовали растворы соединений одинаковой концентрации 1 моль/дм³, отбираемая аликвота составляла 100 мм³. В кювете происходило разбавление раствора до концентрации 244 ммоль/дм³. Каждое измерение производили в трех повторениях. Измеряемым параметром (откликом биосенсора) являлась максимальная скорость (нА/мин) изменения выходного сигнала биосенсора при добавлении субстратов. После каждого измерения осуществляли промывание электрода буферным раствором в течение 5-10 мин для восстановления концентрации кислорода в приэлектродном пространстве до первоначального уровня.

Культивирование дрожжевых микроорганизмов

Дрожжи *Debaryomyces hansenii* ВКМ Y-2482, *Pichia angusta* ВКМ Y-2559 и *Arxula adeninovorans* ВГИ 78(6) были получены из Всероссийской коллекции микроорганизмов Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН.

Биомассу *D. hansenii* ВКМ Y-2482 выращивали на богатой минеральной среде (жидкая глюкозо-пептонная питательная среда). Состав жидкой среды: глюкоза – 10 г/дм³, пептон – 5 г/дм³, дрожжевой экстракт – 0,5 г/дм³ («Sigma», США), дистиллированная вода – 200 см³. Среду для выращивания микроорганизмов стерилизовали автоклавированием при давлении в 1 атм в течение 45 мин. Биомассу выращивали аэробно 18-20 ч в качалочных колбах объемом 750 см³ при температуре 29 °С. Затем полученную биомассу центрифугировали при комнатной температуре при 8000 об/мин 10 мин. Далее центрифугат промывали 20 мМ фосфатным буфером pH 6,8. Осевшие клетки расуспендировали в свежей порции буфера, распределяли по порциям и осаждали на центрифуге «Eppendorf» 3 мин при 8000 об/мин. Промытую биомассу взвешивали и хранили в микропробирках при +4 °С.

Микроорганизмы *P. angusta* ВКМ Y-2559 выращивали в жидкой среде при температуре 28 °С в качалочных колбах объемом 750 см³ с 100 см³ среды следующего состава (г/дм³):

(NH₄)₂SO₄ – 2,5; MgSO₄·7H₂O – 0,4;
K₂HPO₄·3H₂O – 0,9; NaH₂PO₄·2H₂O – 3,9;
дрожжевой экстракт – 0,5; глицерин – 10;
MnSO₄ – 0,0012; CoCl₂·6H₂O – 0,0003;
(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O – 0,0002;
CaCl₂·2H₂O – 0,0015; FeSO₄·7H₂O – 0,01;
ЭДТА – 0,001.

Ключевые слова:

БПК-сенсоры,
ассоциации
микроорганизмов,
броидильные
производства,
производство спирта

Среду для выращивания дрожжей стерилизовали автоклавированием при давлении 1,1 атм в течение 30 мин. В колбы с односуточной жидкой культурой метилотрофных дрожжей добавляли микропипеткой по 1 см³ метанола к 100 см³ культуральной жидкости и снова ставили на качалку в термостат при 28 °С не менее чем на 12 час. После слива индуцированную культуральную жидкость центрифугировали на центрифуге TG16WS («Поликом LTD», Россия) при 4500 об/мин в течение 15 мин. Биомассу непосредственно в центрифужном стакане промывали 30 мМ калийфосфатным буфером pH 7,5. Промытую биомассу взвешивали и хранили в микропробирках при +4 °С.

Микроорганизмы *A. adeninovorans* ВГИ 78(6) культивировали в аэробных условиях при 37 °С 24 ч в водной среде следующего состава: 0,3 % пептон, 0,3 % мясной экстракт, 0,3 % дрожжевой экстракт и 1,0 % глюкоза, как описано в [11]. После культивирования клетки собирали центрифугированием на центрифуге TG16WS при 4500 об/мин в течение 15 мин и отмывали двукратно 20 мМ натрий-фосфатным буфером с pH 6,8. Промытую биомассу взвешивали и хранили в микропробирках при +4 °С.

Формирование биораспознающего элемента

Выращенные клетки микроорганизмов непосредственно перед иммобилизацией промывали фосфатным буферным раствором (20 мМ, pH 6,8), центрифугировали, осадок сырой биомассы взвешивали и разбавляли буферным раствором до концентрации 200 мг/см³ и 5 мм³ полученного раствора наносили на фрагмент стекловолоконного фильтра Whatman GF/A размером 3×3 мм² («Sigma», США). Рецепторный элемент подсушивали в течение 5-15 мин и фиксировали с помощью капроновой сетки на электроде.

Для приготовления рецепторных элементов на основе ассоциаций нескольких штаммов использовали отдельные суспензии каждой дрожжевой культуры с содержанием биомассы 200 мг/см³. При изготовлении рецепторного элемента на основе двух штаммов суспензии клеток отдельных культур смешивались в соотношении 1:1, при изготовлении рецепторного элемента на основе ассоциации трех штаммов – в соотношении 1:1:1, после чего 5 мкл полученного раствора наносили на стекловолоконный фильтр Whatman GF/A.

Определение БПК₅ стандартным методом разбавления

В качестве референтного метода для определения БПК₅ был использован метод разбавления. Анализ проводили строго в соответс-

твии с методикой, указанной в ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [9]. Определение содержания растворенного кислорода в исследуемых пробах производилось йодометрическим методом Винклера в соответствии со стандартной методикой.

Результаты и их обсуждение

Анализ окислительной способности микроорганизмов и калибровочных зависимостей биосенсоров на основе каждого из исследуемых штаммов проведен ранее [12, 13]. Дрожжи *A. adeninovorans* обладают широкой субстратной специфичностью и активно используются для анализа БПК с использованием биосенсора [14]. Микроорганизмы *P. angusta* отличаются высокой чувствительностью к спиртам [15], что позволяет использовать их для анализа стоков спиртовых производств, а для дрожжей *D. hansenii* характерна устойчивость к негативным факторам окружающей среды [16]. Целые клетки микроорганизмов иммобилизовали на стекловолоконной мембране методом адсорбции. В силу своей простоты и безреагентности такой способ иммобилизации в меньшей степени приводит к деструкции клеток.

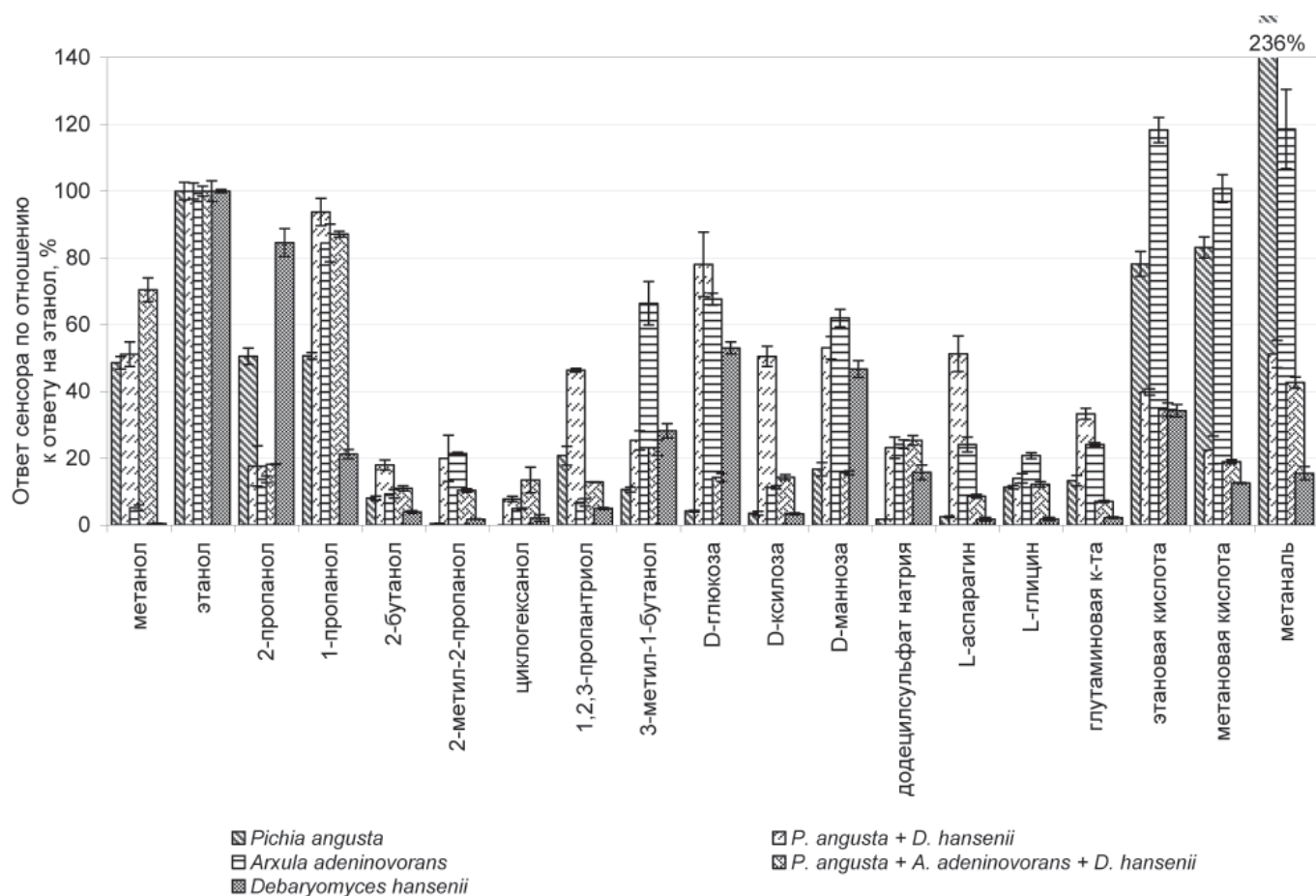
На основе анализа полученных результатов по окислительной активности микроорга-

низмов (рис. 1) была составлена ассоциация из трех дрожжевых штаммов *D. hansenii*, *A. adeninovorans* и *P. angusta* как потенциального биораспознающего элемента БПК-сенсоров. Предполагалось, что биоматериал сенсора будет сочетать в себе широкую субстратную специфичность, высокую чувствительность и устойчивость к неблагоприятным условиям среды.

Следует отметить, что, несмотря на широкий спектр окисляемых субстратов, штамм *A. adeninovorans* проявляет низкую окислительную активность по сравнению с другими штаммами, поэтому в качестве второго рецепторного элемента использовали только два штамма – *D. hansenii* и *P. angusta*. Известно, что физиолого-биохимические свойства микроорганизмов, иммобилизованных в одной матрице, могут иметь значительные отличия от таковых единичных штаммов [17].

Стабильность биорецепторных элементов на основе ассоциаций дрожжевых штаммов
По операционной и долговременной стабильности биосенсоров на основе ассоциаций

Рис. 1. Субстратная специфичность биораспознающих элементов на основе ассоциаций микроорганизмов и на основе единичных дрожжевых штаммов. ↓



микроорганизмов можно судить об устойчивости уровня откликов сенсора на протяжении длительного срока эксплуатации. Операционную стабильность определяли как относительное стандартное отклонение отклика при проведении 10 последовательных измерений ответов биосенсора на стандартный раствор ГГС с концентрацией 3 г/дм³, который используется в стандартной методике определения БПК [9] (табл. 1). Биосенсоры на основе двух ассоциаций микроорганизмов обладают близкими значениями относительного стандартного отклонения (8 и 6 % для ассоциаций на основе двух и трех штаммов, соответственно). Операционная стабильность биораспознающих элементов на основе ассоциаций несколько ниже, чем у рецепторных элементов на основе отдельных штаммов; чувствительность ассоциативных рецепторных элементов аналогична чувствительности биораспознающих элементов на основе отдельных штаммов, входящих в ассоциацию (табл. 1).

Для оценки долговременной стабильности рецепторного элемента биосенсора используют параметры tL10 и tL50, которые характеризуют время, необходимое для снижения начального ответа сенсора до уровня 90 и 50 % от максимального, соответственно. Не рекомендуется использовать сенсоры после того, как уровень отклика будет ниже 50 % от наблюдавшегося максимума [18]. Для получения долговременной стабильности ежедневно измеряли отклик биосенсора на стандартный раствор ГГС (табл. 1). На 25-е сут измерений ответ сенсора на основе ассоциации *P. angusta* + *D. hansenii* составляет 50 % от максимального, и сенсор был непригоден для дальнейшего проведения измерений. В случае рецепторного элемента на основе ассоциации *P. angusta* + *A. adeninovorans* + *D. hansenii* время падения актив-

ности на 50 % от максимальной составляет 31 сут. Таким образом, биосенсор на основе ассоциации из трех штаммов обладает более высокой долговременной стабильностью.

Специфичность полученных биорецепторных элементов

Для анализа БПК важным является не только высокая селективность определения, но также широкий спектр определяемых соединений, что позволяет существенно повысить правильность анализа и создавать биосенсоры, пригодные для анализа БПК различных типов реальных образцов. Ввиду различной чувствительности сенсоров сравнение спектров определяемых соединений проводилось после нормирования откликов сенсоров. За 100 % принимали отклик каждого сенсора на этанол, отклики сенсора на остальные соединения представлены как отношение отклика сенсора на определяемое соединение к отклику этого же сенсора на этанол (рис. 1).

Сенсоры на основе ассоциаций микроорганизмов способны определять большее число органических соединений, чем сенсоры на основе каждого из штаммов в отдельности. У биосенсора на основе ассоциации микроорганизмов наблюдаются высокие отклики на неразветвленные низшие спирты, отклики на остальные соединения сопоставимы по величине.

Сравнительный анализ субстратной специфичности рецепторных элементов позволил выяснить, что замена части биомассы эффективных микроорганизмов *D. hansenii* и *P. angusta* на биомассу *A. adeninovorans* приводит к снижению уровня сигнала сенсора в присутствии большинства соединений (исключение составляют низшие спирты). Изменяются относительные отклики сенсора – на углеводы и низшие спирты становятся сопоставимы по величине.

Использование в биосенсорном анализе ассоциации микроорганизмов вместо индивиду-

Таблица 1

Характеристики разработанных рецепторных элементов

Рецепторный элемент	Операционная стабильность, %	Долговременная стабильность, сут	Чувствительность, нА·дм ³ /мин·мг О ₂	Диапазон определяемых концентраций, мг О ₂ /дм ³	Длительность одиночного измерения, мин
<i>Pichia angusta</i> ВКМ Y-2518	7	18	0,23±0,01	7-280	10–14
<i>Debaryomyces hansenii</i> ВКМ Y-2482	4	>30	0,265±0,006	4-270	12–17
<i>Arxula adeninovorans</i> ВГИ 78(6)	2	40	0,044±0,002	1-78	13–16
<i>P. angusta</i> + <i>D. hansenii</i>	8	25	0,24±0,02	2-54	7–10
<i>P. angusta</i> + <i>A. adeninovorans</i> + <i>D. hansenii</i>	6	31	0,19±0,01	1-93	10–15

альных штаммов позволяет увеличить спектр окисляемых субстратов без потери воспроизводимости результатов и стабильности биораспознающего элемента. Полученные результаты позволяют предположить, что биосенсоры на основе разработанных рецепторных элементов могут эффективно использоваться для анализа БПК₅ сточных вод.

Градуировочная зависимость БПК-биосенсоров

Градуировочные зависимости получали путем регистрации отклика сенсора на различные концентрации градуировочного раствора. После построения градуировочных зависимостей биосенсоров проводился расчет основных параметров, таких, как чувствительность, диапазон определяемых концентраций.

Зависимости отклика биосенсора от содержания ГГС (в пересчете на индекс БПК) имеют сигмоидальный вид (рис. 2).

Биорецепторы на основе целых клеток микроорганизмов являются биорецепторами каталитического типа, т.е. биологический ответ в таких системах обеспечивается ферментативными реакциями микроорганизмов. Для аппроксимации полученных зависимостей можно применять уравнение ферментативной кинетики Михаэлиса-Ментен:

$$y = \frac{ax}{b + x},$$

Где: x – БПК в кювете;

y – ответ сенсора;

a – максимальный ответ сенсора;

b – уровень БПК, при котором ответ сенсора составляет половину от максимального.

Для снижения ошибок анализа, как правило, ограничиваются использованием линейного участка зависимости (рис. 2). Чувствительность определения БПК с помощью биосенсоров определяли как тангенс угла наклона линейного участка градуировочной зависимости. Нижнюю границу определяемых концентраций рассчитывали статистическим методом [19] (табл. 1).

Нашли, что биораспознающий элемент на основе штамма *D. hansenii* обладает самой высокой чувствительностью среди биораспознающих элементов на основе одиночных исследованных штаммов. Чувствительность рецепторного элемента на основе *A. adeninovorans* ниже двух других рецепторных элементов, что отрицательно влияет на качество анализа. Рецепторный элемент на основе ассоциации трех штаммов характеризуется более высокими максимальным ответом сенсора и параметром b , что расширяет диапазон определяемых концентраций.

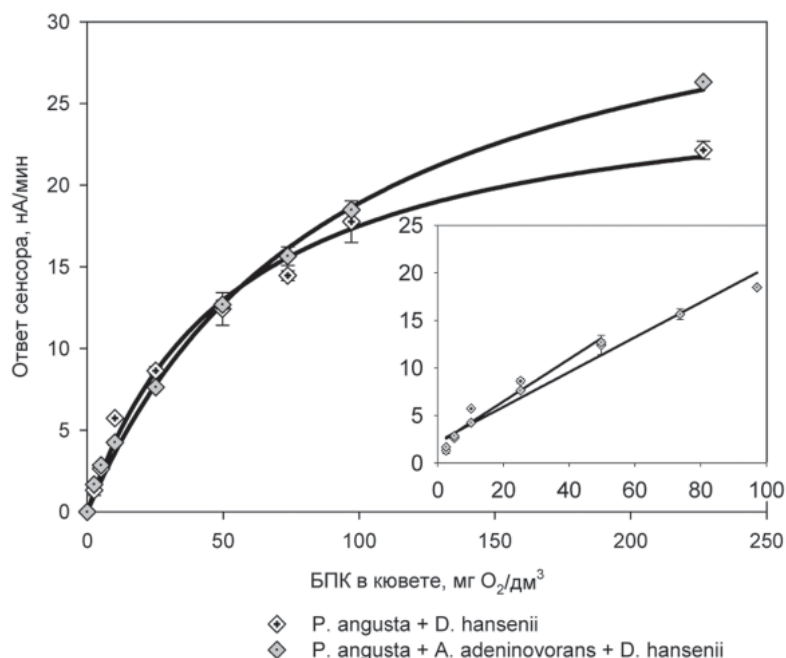


Рис. 2. Зависимости ответов сенсоров от значения БПК в кювете.

Чувствительность ассоциативных сенсоров сравнима с чувствительностью сенсоров на основе отдельных штаммов, однако рецепторные элементы на основе ассоциаций позволяют определять более низкие значения БПК₅ в пробах. При использовании ассоциаций микроорганизмов происходит расширение спектра определяемых соединений (рис. 1).

Нижняя граница определяемых концентраций у рецепторного элемента на основе ассоциации из двух штаммов выше, чем у ассоциации из трех штаммов, несмотря на более высокий коэффициент чувствительности (табл. 1). Биосенсоры на основе ассоциации *P. angusta* + *A. adeninovorans* + *D. hansenii* могут применяться для анализа проб водоемов, классифицированных как чистые; рецепторный элемент *P. angusta* + *D. hansenii* делает возможным анализ проб умеренно загрязненных водоемов.

Анализ образцов бродильной массы и сточных вод

Апробацию разработанных БПК-сенсоров проводили на образцах сточных вод очистных сооружений г. Пушкино (Московская область), отобранных на разных стадиях процесса очистки, и на модельных образцах отходов бродильных производств, которые представляли собой бродильную массу, отобранную на разных стадиях процесса брожения ржаной муки. Результаты анализа БПК₅ полупродуктов брожения и сточных вод биосенсорным методом и стандартным методом представлены в табл. 2.

Значения БПК₅, определённые с помощью биосенсора на основе ассоциации микроор-

Таблица 2

Результаты измерения БПК₅ полупродуктов брожения и сточных вод, полученные с использованием биосенсора на основе ассоциации дрожжевых штаммов и стандартным методом

Анализируемые образцы	БПК ₅ , измеренное с помощью биосенсора на основе ассоциации <i>P. angusta</i> + <i>D. hansenii</i>	БПК ₅ , измеренное с помощью биосенсора на основе ассоциации <i>P. angusta</i> + <i>A. adeninovorans</i> + <i>D. hansenii</i>	БПК ₅ , измеренное стандартным методом
Пробы бродильной массы, г О ₂ /дм ³			
Осахаренная масса	14,2±0,2	15±0,2	16±1
Барда (начальная стадия)	7,8±0,4	12±1	11±0,5
Барда, брожение 5 ч	252±8	270±10	280±20
Барда, брожение 24 ч	397±5	400±30	410±20
Образцы сточных вод, мг О ₂ /дм ³			
Оценка на входе в очистку	60±5	60±5	58±3
1-я очистка	40±6	41±1	38±3
2-я очистка	15±1	12±1	11±1
Оценка на выходе очистки	4,24±0,04	6,5±0,9	6±0,3

ганизмов достоверно совпадают со значениями БПК₅ полученными по стандартной методике. Модифицированный тест Стьюдента показал отсутствие систематической погрешности биосенсорного анализа относительно анализа по стандартной методике.

Заключение

Разработаны рецепторные элементы на основе ассоциаций дрожжевых штаммов *Debaryomyces hansenii* ВКМ У-2482, *Arxula adeninovorans* ВГИ (78)-6 и *Pichia angusta* ВКМ У-2518. Показано, что рецепторные элементы на основе ассоциаций обладают высокой операционной стабильностью. Долговременная стабильность рецепторного элемента на основе ассоциации штаммов *P. angusta*, *D. hansenii* и *A. adeninovorans* составляет 31 сут, а для рецепторного элемента на основе ассоциации штаммов *P. angusta* и *D. hansenii* – 25 сут. Выявлено, что параметры рецепторных элементов на основе ассоциаций микроорганизмов по некоторым показателям, таким, например, как долговременная стабильность и нижняя граница определяемых концентраций, превосходят рецепторные элементы на основе отдельных штаммов. Специфичность

полученных рецепторных элементов на основе ассоциаций гораздо ниже, чем при использовании отдельных штаммов. Увеличение числа штаммов, входящих в ассоциацию, расширяет возможности по применению биораспознающего элемента для определения БПК₅. Проведен анализ образцов бродильной массы на разных стадиях брожения и сточных вод очистных сооружений г. Пушкино. Значения БПК₅, определённые с помощью биосенсора на основе ассоциации микроорганизмов в большинстве случаев совпадают со значениями БПК₅, полученными по стандартной методике с учетом доверительного интервала. Статистический анализ полученных данных показал отсутствие систематической погрешности биосенсорного анализа при сравнении со стандартной методикой.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы, госконтракт № 16.512.11.2209, 16.512.11.2126 и программы «СТАРТ-11», реализуемой Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, госконтракт № 9373р/15101.

Литература

1. D'Souza S.F. Microbial biosensors. Review // Biosens. Bioelectron. 2001. V. 16. P. 337-353.
2. Bourgeois W. On-line monitoring of wastewater quality: a review Bourgeois W., Burgess J.E., Stuetz R.M. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2001. V 76. P. 337-348.
3. Пономарева О.Н. Теория и применение микробных биосенсоров для оперативного мониторинга биохимического потребления кислорода / О.Н. Пономарева, В.А. Арляпов, В.А. Алферов, А.Н. Решетиллов // Вестник биотехнологии, 2009. Т. 5. № 1. С. 42-48.
4. Lehmann M. Measurement of biodegradable substances using the salt-tolerant yeast *Arxula adeninivorans* for a microbial sensor immobilized with poly(carbamoyl) sulfonate (PCS): Part II: application of the novel biosensor to real samples from coastal and island regions / Lehmann M., Chan C., Lo A., Lung M., Tag K., Kunze G., Riedel K., Gruendig B., Renneberg R. // Biosens. Bioelectron. 1999. V. 14. P. 295-302.
5. Karube I. Microbial electrode BOD sensors / Karube I., Mitsuda S., Matsunaga T., Susuki S. // Biotechnol. Bioeng. 1977. V. 19(10). P. 1535-1547.

6. Tan T.C. Thermally killed cells of complex microbial culture for biosensor measurement of BOD of wastewater / Tan T.C., Lim E.W.C. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005. V. 107. I. 2. P. 546-551.
7. Jia J, Tang M, Chen X, Qi L, Dong S. Co-immobilized microbial biosensor for BOD estimation based on sol-gel derived composite material / Jia J, Tang M, Chen X, Qi L, Dong S. // *Biosens. Bioelectron*. 2003. 18(8). P. 1023-1029.
8. Suriyawattanakul L., Surareungchai W., Sritongkam P., Tanticharoen M., Kirtikara K. The use of co-immobilization of *Trichosporon cutaneum* and *Bacillus licheniformis* for a BOD sensor / Suriyawattanakul L., Surareungchai W., Sritongkam P., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 2002. V. 59(1). P. 40-44.
9. ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПКполн) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. М.: ГУАК Госкомэкологии России. 1997. 25 с.
10. Liu J. Microbial BOD sensors for wastewater analysis / Liu J., Mattiasson B. // *Water Research*. 2002. V. 36. P. 3786-3802.
11. Tag K. Measurement of biodegradable substances with a mycelia-sensor based on the salt tolerant yeast *Arxula adenivorans* LS3 / Tag K., Lehmann M., Chan C., Renneberg R., Riedel K., Kunze G. // *Sensors and Actuators B*. 2000. № 67. P. 142-148.
12. Арляпов В.А. Микробные биосенсоры для экспресс-определения БПК сточных вод предприятий пищевой промышленности / В.А. Арляпов, О.Н. Пономарева, В.А. Алферов, Т.В. Рогова, И.В. Блохин, И.Ф. Чепкова, А.Н. Решетиллов // *Вода: химия и экология*. 2008. № 3. С. 23 – 30.
13. Пономарева О.Н. Биосенсор для экспресс-анализа биохимического потребления кислорода на основе дрожжевых микроорганизмов родов *Candida* и *Debaryomyces* / О.Н. Пономарева, В.А. Арляпов, С.С. Каманин, Н.Ю. Юдина, В.А. Алферов // *Вестник биотехнологии*. 2010. Т. 6. № 3. С. 5–12.
14. Воронова Е. А., Ильясов П. В., Кувичкина Т. Н., Китова А. Е., Емельянова Е. В., Решетиллов А. Н. Использование дрожжей рода *Arxula* для определения БПК // Международная научная конференция «Микроорганизмы и биосфера» – М.: Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, 2007 – с. 23-24
15. Kunze G. Yeast Biotechnology: Diversity and Applications / Kunze G., Kang H. A., Gellissen G. Springer Netherlands. 2009. P. 47-64.
16. Вудворд Д. Иммуобилизованные клетки и ферменты. Методы /под. ред. Д. Вудворда. М.: Мир, 1988. 251 с.
17. Пономарева О.Н. Биосенсоры и биотопливные элементы на основе целых клеток микроорганизмов и выделенных из них ферментов. Обзор. // *Известия Тульского государственного университета. Серия: Естественные науки*, 2009. № 1, С. 138-157.
18. Thévenot D.R., Toth K., Durst R.A., Wilson G.S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification / Thévenot D.R., Toth K., Durst R.A., Wilson G.S. // *Biosensors and Bioelectronics*. 2001. V. 16. I. 1-2 P. 121-131.
19. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. – М.: Мир, 1994. 268 с.



S.S. Kamanin, V.A. Arlyapov, O.N. Ponomareva, V.A. Alferov, A.N. Reshetilov

BOC-BIOSENSOR BASED ON YEAST STRAINS

Practical application of respiratory activity of yeast micro-organisms for BOC-sensors have been developed. A comparative analysis of BOC-sensor parameters based on individual strains such as *Pichia angusta*, *Arxula adenivorans* and *Debaryomyces hansenii* has been

carried out. It was revealed that the receptor elements based on microorganism associations are superior to that based on individual strains. This laboratory models were tried to change the BOC index of fermentive mass at different stages of wastewater fermentation.

Key words: BOC-sensors, microorganism association, fermentation, alcohol production, BOC (biochemical oxygen consumption)

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДЕЙТЕРИЯ в клетках бактерий и микроводорослей при росте на тяжелой воде (D_2O)

Изучены изотопные эффекты дейтерия в клетках различных таксономических групп микроорганизмов, реализующих метилотрофные, хемогетеротрофные, фотоорганогетеротрофные и фотосинтетические способы ассимиляции углеродных субстратов (метилотрофные бактерии, галобактерии, одноклеточные зеленые водоросли), при росте на средах с тяжёлой водой (D_2O). Разработан метод ступенчатой адаптации клеток к тяжёлой воде, заключающийся в их рассеве на чашках Петри с твёрдыми (2 % агар) питательными средами при ступенчатом увеличении градиента концентрации тяжёлой воды (от 0; 24,5; 49,0; 73,5 до 98 % D_2O) и последующей селекции устойчивых к D_2O клеток. Выросшие на средах с низким градиентом концентрации D_2O клетки переносили на среды с большим градиентом концентрации, вплоть до 98 % D_2O . В результате на максимально дейтерированной среде с 98 % D_2O получены адаптированные к D_2O клетки, весь биологический материал которых вместо водорода содержит дейтерий.

Показано, что эффекты, наблюдаемые при росте клеток на тяжёлой воде, носят комплексный многофакторный характер и связаны с изменениями физиологических параметров – величины лаг-фазы, времени клеточной генерации, выходов биомассы, соотношения синтезируемых аминокислот, белков, углеводов и липидов, а также с эволюционным уровнем организации изучаемого объекта.

Введение

Одним из интереснейших биологических феноменов является способность микроорганизмов расти в искусственных условиях в тяжёлой воде (D_2O) [1]. Молекулы тяжёлой воды (ТВ) были впервые обнаружены в природной воде Гарольдом Юри в 1932 г. [2]. В 1933 г. Гильберт Льюис получил чистую ТВ путём электролиза обычной воды [3].

ТВ обладает высоким экологическим потенциалом вследствие отсутствия радиоактивности, что способствует ее использованию в

качестве изотопного индикатора в химии, биологии и медицине, в т. ч. в биомедицинской диагностике [4]. Мировое производство ТВ составляет несколько тысяч тонн в год. К основным способам получения D_2O относятся изотопный обмен между водой и D_2S , электролиз воды в сочетании с каталитическим изотопным обменом между водой и водородом; низкотемпературная ректификация жидкого водорода с последующим сжиганием D_2 с кислородом; изотопный обмен между водородом и аммиаком в присутствии KNH_2 . Для конечного концентрирования D_2O используют ректификацию воды под вакуумом и электролиз.

Трудности получения ТВ высокого уровня дейтерированности связаны с малой природной распространенностью дейтерия, которая составляет 0,015 ат. %. Это количество зависит как от природы вещества, так и от общего количества материи, сформированной в процессе эволюции Вселенной. Дейтерий может служить индикатором эволюции Вселенной, поскольку его количество в природе постоянно.

Изотопные эффекты удобно изучать в лабораторных условиях на адаптированных к ТВ клетках бактерий и микроводорослей, которые являются удобными объектами для многочисленных исследований. В процессе роста клеток в ТВ в них синтезируются макромолекулы жизненно-важных соединений (ДНК, белки), атомы водорода при углеродных скелетах которых полностью замещены на дейтерий. Их выделяют из дейтерированной биомассы, полученной на средах с максимальными концентрациями D_2O , используя комбинацию физико-химических методов выделения: гидролиз, экстракцию органическими растворителями, спиртовое осаждение и хроматографическую очистку методом колоночной хроматографии с применением различных сорбентов. Такие дей-

О.В. Мосин*,
кандидат химических наук, научный сотрудник, ФГБОУ ВПО Московский государственный университет пищевых производств

И.И. Игнатов,
доктор Европейской Академии Естественных Наук (Германия), директор научно-исследовательского центра медицинской биофизики, НИЦМБ, София, Болгария

* Адрес для корреспонденции: mosin-oleg@yandex.ru

терированные макромолекулы претерпевают структурно-адаптационные модификации, необходимые для нормального функционирования клетки в ТВ [5]. Но эти изменения не единственны; физиология, морфология, цитология, а также генетический аппарат клетки также подвергается воздействию и изменениям в ТВ [6]. Несмотря на то, что ТВ действует угнетающе на клетки животных, растений и простейших, за последнее время в нашей стране разрабатываются специальные подходы по получению адаптированных к высоким концентрациям D₂O клеток организмов.

Адаптация к ТВ интересна не только с научной точки зрения, она также позволяет использовать уникальный дейтерированный биологический материал для решения задач молекулярной организации клетки методом ЯМР-спектроскопии [7]. Тенденции к применению дейтерия в качестве изотопной метки обусловлены отсутствием радиационной опасности и возможностью определения локализации дейтерия в молекуле методами высокого разрешения: спектроскопией ЯМР [8], инфракрасной [9], лазерной спектроскопией [10] и масс-спектрометрией [11]. Это позволило за последние годы существенно повысить эффективность проведения многочисленных биологических исследований с D₂O и дейтерированными природными соединениями *de novo*, а также изучать структуру и механизм их действия на молекулярном уровне.

Данная работа является продолжением наших исследований, связанных с принципиальной возможностью практического использования различных клеток бактерий, микроводорослей и растений для синтеза природных соединений в условиях максимально дейтерированных сред с ТВ. Целью работы являлось изучение изотопных эффектов D₂O в клетках различных таксономических групп бактерий и микроводорослей, осуществляющих метилотрофный, хемогетеротрофный, фотоорганогетеротрофный и фотосинтетический пути ассимиляции углеродных субстратов.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись две хемогетеротрофные грамположительные бактерии *Bacillus subtilis* и *Brevibacterium methylicum* (последняя способна к метилотрофии), фотоорганогетеротрофная галобактерия *Halobacterium halobium* и фотосинтезирующая одноклеточная зеленая микроводоросль *Chlorella vulgaris*, полученные из

Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов (ВКПМ) Государственного научно-исследовательского института генетики и селекции промышленных микроорганизмов (ГосНИИГенетика).

1. *Brevibacterium methylicum* ВКПМ В 5652, лейцинзависимый штамм грамположительных факультативных метилотрофных бактерий, ассимилирующий метанол по рибулозо-5-моно-фосфатному (РМФ) циклу фиксации углерода.

2. *Bacillus subtilis* В-3157, полиауксотрофный штамм по гистидину, тирозину, аденину и урацилу штамм грамположительных хемогетеротрофных бактерий, реализующий гексозо-6-моно-фосфатный (ГМФ) путь ассимиляции углеводов.

3. *Halobacterium halobium* ЕТ 1001, фотоорганогетеротрофный пигментсодержащий штамм экстремальных галобактерий, синтезирующий трансмембранный белок бактериородопсин.

4. *Chlorella vulgaris* В 8765, зеленая одноклеточная фотосинтезирующая микроводоросль.

Для приготовления питательных сред применяли D₂O (99,8 ат.% D), DCl (95,5 ат.% D) и [D]метанол (97,5 ат.% D), полученные из Российского научно-исследовательского центра «Изотоп» (г. Санкт-Петербург, РФ). Неорганические соли и D, L- глюкозу (Reanal, Венгрия) предварительно перекристаллизовывали в D₂O, которую дистиллировали над перманганатом калия с последующим контролем изотопной чистоты ¹H ЯМР-спектроскопией на приборе Bruker WM-250 (ФРГ) (частота 70 МГц).

Для выращивания использовали следующие питательные среды (количества компонентов приведены в г/л):

1. Минимальная среда М9 для выращивания факультативной метилотрофной бактерии *B. methylicum*, на основе ступенчато-увеличивающихся концентраций D₂O (от 0; 24,5; 49,0; 73,5 до 98 об. % D₂O) и 2 % метанолом/[D]-метанолом: KH₂PO₄ - 3; Na₂HPO₄ - 6; NaCl - 0,5; NH₄Cl - 1.

2. Среда ГС1 для выращивания хемогетеротрофной бактерии *B. subtilis* (на основе D₂O): глюкоза - 120; гидролизат дейтеро-биомассы *B. methylicum* - 25; NH₄NO₃ - 30; MgSO₄·7H₂O - 20; мел - 20.

3. Среда ГС2 для выращивания фотоорганогетеротрофной галобактерии *H. halobium* (на основе D₂O): NaCl - 250; MgSO₄·7H₂O - 20; KCl - 2; CaCl₂·6H₂O - 0,065; цитрат натрия - 0,5; гидролизат дейтеро-биомассы *B. methylicum* - 20, витамины (биотин - 1·10⁻⁴; фолиевая кислота - 1,5·10⁻⁴; витамин B12 - 2·10⁻⁵).

4. Среда Тамия для выращивания фотосин-

тезирующей зеленой микроводоросли *C. vulgaris* (на основе D_2O): $KNO_3 - 5,0$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 2,5$; $KH_2PO_4 - 1,25$; $FeSO_4 - 0,003$; микроэлементы ($MnSO_4 \cdot 2H_2O - 3 \cdot 10^{-4}$; $CaCl_2 \cdot 6H_2O - 0,065$; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O - 4 \cdot 10^{-5}$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 5 \cdot 10^{-5}$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O - 5 \cdot 10^{-6}$).

Стартовым материалом для выращивания хемогетеротрофных бактерий *B. subtilis* и фотоорганогетеротрофных галобактерий *H. halobium* являлась биомасса факультативных метилотрофных бактерий *B. methylicum*, полученная в условиях многостадийной адаптации на твердых (2 % агар) средах M9 с D_2O . Сырую дейтеро-биомассу *B. methylicum* (выход 100 г по влажному весу с 1 л среды) автоклавировали в 0,5 н HCl (в D_2O) (0,8 атм, 30 мин), нейтрализовали 0,1 н KOH (в D_2O) (pH 7,0) и использовали в качестве источника дейтерированных ростовых субстратов для адаптации и выращивания хемогетеротрофных и фотоорганогетеротрофных галобактерий.

Бактериальный рост оценивали по способности к образованию отдельных колоний на поверхности твердых агаризованных сред с D_2O , а также по величине оптической плотности суспензии клеток, измеренной на спектрофотометре Beckman-DU6 (США) при $\lambda=620$ нм в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм.

Выращивание грамположительных хемогетеротрофных бактерий *B. subtilis* проводили на среде ГС1 при 34 °С в колбах Эрленмейера вместимостью 250 мл с наполнением средой до 50 мл в условиях интенсивной аэрации на орбитальном шейкере Biorad (100 об/мин) (Польша), используя в качестве источников дейтерия D_2O и гидролизат дейтеро-биомассы *B. methylicum*. Фотоорга-

Ключевые слова:

дейтерий,
тяжелая вода,
адаптация,
бактерии,
микроводоросли

ногетеротрофные галобактерии *H. halobium* выращивали в аналогичных условиях на среде ГС2 при 37 °С при освещении лампами дневного света ЛБ-40. Выращивание микроводоросли *C. vulgaris* проводили на синтетической среде Тамия при 32 °С в фотореакторе с барботажем CO_2 . После 6-7 сут культивирования клетки отделяли центрифугированием (10000 об/мин, 20 мин).

Биомассу, полученную после выращивания, промывали D_2O и дважды обрабатывали смесью органических растворителей хлороформ-метанол-ацетон (2:1:1) для выделения липидов и пигментов. Полученный осадок высушивали до постоянного веса (10-12 мг) и использовали в качестве фракции суммарных белков биомассы, а жидкий экстракт - в качестве липидной фракции.

Гидролиз дейтерированных белков биомассы проводили в запаянных стеклянных ампулах в 50-ти кратном избытке 6 н DCl (в D_2O), используя 10 мг высушенной биомассы. Ампулы выдерживали при 110 °С в течение 24 ч. После этого реакционную массу суспендировали в горячей D_2O , фильтровали. Гидролизат упаривали в роторном испарителе при 40 °С. Остатки DCl удаляли в эксикаторе путем выдерживания над твердым NaOH.

Для проведения гидролиза внутриклеточных углеводов 50 мг сухой делипидизованной биомассы помещали в круглодонную колбу вместимостью 250 мл, добавляли 50 мл D_2O и 1,6 мл 25 % D_2SO_4 и кипятили с обратным водяным холодильником в течение 90 мин. После охлаждения реакционную смесь суспендировали в 50 мл D_2O и нейтрализовали 2 н раствором $Ba(OH)_2$ (в D_2O) до pH 7,0. Выпавший осадок $BaSO_4$ отделяли центрифугированием (15000 об/мин, 5 мин) на цен-



трифуге Т-24 (ФРГ), супернатант декантировали и упаривали в роторном вакуумном испарителе РВО-10 (Венгрия) при 60 °С.

Аминокислотный анализ белковых гидролизатов проводили на приборе Biotronic LC 5001 (ФРГ); 230×3,2 мм; рабочее давление 50-60 атм; скорость подачи натрий-цитратного буфера 18,5; нингидрина - 9,25 мл/ч; детекция при $\lambda=570$ нм и $\lambda=440$ нм (для пролина).

Анализ углеводов осуществляли на жидкостном хроматографе Knauer (ФРГ), снабженном насосом Gilson (ФРГ) и рефрактометром Waters К 401 (ФРГ); неподвижная фаза - Separon NH2, 10 мкм; подвижная фаза - ацетонитрил-вода, (75:25); скорость подачи - 0,6 мл/мин.

Липиды анализировали на хроматографе Beckman Gold System (США), снабженном насосом Model 166 и детектором Model 126 (США); неподвижная фаза - Ultrasphere ODS 5 мкм; 4,6 × 250 мм; подвижная фаза - линейный градиент 5 мМ KH_2PO_4 -ацетонитрил; 100 % в течение 50 мин; скорость подачи - 0,5 мл/мин; детекция при $\lambda=210$ нм. Уровни включения дейтерия в молекулы аминокислот белковых гидролизатов определяли методом масс-спектрометрии ЭУ в виде метиловых эфиров N-(диметиламино) нафтален-1-сульфонил хлоридных (дансильных) производных аминокислот на приборе MB-80A (Hitachi, Япония) при ионизирующем напряжении 70 эВ и температуре катодного источника 180-200 °С по ранее разработанной нами методике [12]. Расчет уровней дейтерированности молекул аминокислот белковых гидролизатов в масс-спектрах ЭУ проводили по соотношению вкладов пиков молекулярных ионов производных аминокислот $[\text{M}]^+$ и контрольного гидролизата, полученного в обычной воде.

Результаты и их обсуждение

Изотопные эффекты дейтерия определяются изотопным строением молекулы ТВ, которая по химическому составу является оксидом дейтерия D_2O с кислородом природного изотопного состава ^{16}O . Химическое строение молекул D_2O аналогично строению молекул H_2O , с очень малым различием в значениях длин ковалентных связей и углов между ними. Разница в молекулярных массах D_2O и H_2O приводит к существенным различиям в физических свойствах ТВ (табл. 1).

Вследствие изотопных эффектов дейтерия, значения константы ионизации ($\lg K_{\text{H}} = 78,06$ при 298,15 К), дипольного момента (6,24·

10⁻³⁰ Кл.м) и диамагнитной проницаемости (при 293,15 К - $1,295 \cdot 10^{-5}$ Кл.м) для D_2O немного меньше, чем для H_2O . Подвижность ионов D_3O^+ на 28,5 % ниже H_3O^+ , а OD^- - на 39,8 % ниже OH^- . Для других ионов различие подвижностей в H_2O и D_2O составляет около 18 % [14]. Константы диссоциации слабых кислот и оснований K_d снижаются в D_2O по сравнению с H_2O , а растворимость и растворяющая способность D_2O для многих неорганических и органических веществ ниже, чем у H_2O .

В смесях ТВ с обычной водой с большой скоростью происходит изотопный обмен с образованием "полутяжелой" воды (HDO): $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} = 2\text{HDO}$. Поэтому дейтерий при малом содержании присутствует в воде почти полностью в форме HDO, а при высоком - в форме D_2O .

В составе природной воды дейтерий образует 6 конфигураций изотопологов - HD^{16}O , HD^{17}O , HD^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{17}O , D_2^{18}O , 3 конфигурации образованы изотопологами кислорода - H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O . Концентрации изотопологов воды, рассчитанные на основании данных определения их содержания методом инфракрасной спектроскопии [15], варьируют в пределах, зафиксированных в основных стандартах изотопного состава гидросферы Standard Marine Ordinary Water (SMOW) (табл. 2). В среднем, в природных водах в 10000 молекул содержится 9973 молекул $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, 3 молекулы $^1\text{HD}^{16}\text{O}$, 4 молекулы $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$, 20 молекул $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ и около 2 молекул D_2^{16}O .

При воздействии воды на биологические объекты их реакция изменяется в зависимости от изотопного состава воды. Самые большие изотопные эффекты в разнице констант скоростей химических реакций с соотношением $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 7-10$ наблюдаются в ТВ для C-H/C-D, N-H₂/N-D₂ и O-H/O-D связей. Изотопные эффекты оказывают влияние не только на физико-химические, но и биологические свойства D_2O . Эксперименты с ТВ

Таблица 1

Физические свойства обычной и тяжелой воды [13]

Физические свойства	D_2O	H_2O
Молекулярная масса (г/моль)	20,0276	18,0153
Плотность при 20 °С (г/см ³)	1,1050	0,9982
Температура максимальной плотности, °С	11,24	3,98
Температура замерзания при 1 атм, °С	3,82	0
Температура кипения при 1 атм, °С	101,44	100
Давление пара при 100 °С, мм. рт. ст.	721,60	760,00
Вязкость при 20 °С, сантипуаз	1,247	1,002



Таблица 2

Рассчитанные массовые концентрации изотопологов в природной воде, соответствующие международному стандарту SMOW [15]

Изотополог воды	Молекулярная масса	Содержание, г/кг SMOW
$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	18,0106	997,03253636
$^1\text{HD}^{16}\text{O}$	19,01684	0,32800009
D_2^{16}O	20,0231	0,00002690
$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$	19,0148	0,41150907
$^1\text{HD}^{17}\text{O}$	20,0211	0,00013499
D_2^{17}O	21,0273	0,00000001
$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$	20,0148	2,22706373
$^1\text{HD}^{18}\text{O}$	21,0211	0,00072876
D_2^{18}O	22,0274	0,00000005

показали (рис. 1), что клетки животных способны выдерживать до 30 % D_2O , растений – 50 % D_2O , микроводорослей – 70 % D_2O , а клетки простейших микроорганизмов способны жить на 95 % D_2O [16].

Тем не менее, ТВ играет значительную роль в различных биологических процессах, например, при биосинтезе дейтерированных природных соединений. Систематическое изучение ее воздействия на клетки животных, растений и бактерий в нашей стране начато сравнительно недавно [17]. ТВ действует отрицательно на жизненные функции организмов; это происходит даже при использовании обычной природной воды с повышенным содержанием тяжелой или “полутяжелой” воды (HDO) [18].

Лишь бактерии и микроводоросли способны выдерживать высокие концентрации D_2O . Ранее нами были получены адаптированные к максимальным концентрациям ТВ клетки, относящиеся к различным таксономическим группам микроорганизмов, реализующих метилотрофный, хемогетеротрофный, фотоорганогетеротрофный и фотосинтетический пути ассимиляции углеродных субстратов – метилотрофные бактерии, галобактерии и микроводоросли [19]. Их общей особенностью являлось то, что весь биологический материал клеток вместо природного водорода содержал дейтерий. Стратегия адаптации к D_2O приведена в табл. 3 на примере факультативных метилотрофных бактерий *V. methylicum*, реализующих РМФ-путь ассимиляции углерода, дейтеро-биомасса которых использовалась в дальнейших экспериментах в качестве дейтерированных ростовых субстратов для выращивания хемогетеротрофных и фотоорганогетерот-

рофных галобактерий. Для адаптации клеток к D_2O использовали ступенчато увеличивающийся градиент концентрации D_2O (от 0; 24,5; 49,0; 73,5 до 98 % D_2O), поскольку предполагалось, что постепенное привыкание клеток к дейтерию будет оказывать благоприятный эффект на ростовые и физиологические параметры (табл. 3).

Адаптация заключалась в расसेве микроорганизмов на чашках Петри с твердыми агаризованными средами с 2 %-м агаром со ступенчатом увеличении концентрации ТВ в них (от 0; 24,5; 49,0; 73,5 до 98 % D_2O) и последующей селекции устойчивых к D_2O клеток. Выросшие на средах с низким градиентом концентрации D_2O клетки переносили на среды с большим градиентом концентрации, вплоть до 98 % D_2O . На конечном этапе на 98 %-ной D_2O были выделены отдельные клеточные колонии, представляющие собой потомство одной единственной клетки, устойчивой к действию D_2O . Затем колонии переносили в жидкую питательную среду, приготовленную на основе D_2O и культивировали в течение 5 сут при 34 °С. Уровень выживаемости клеток на полностью дейтерированной среде составил не более 40-50 %. За ходом адаптации наблюдали по изменениям продолжительности лаг-периода, времени клеточной генерации и выходов микробной биомассы, а также по способности к образованию отдельных колоний на поверхности твердых агаризованных сред с D_2O . Общей особенностью адаптированных к D_2O клеток микроорганизмов было увеличение лаг-периода и времени клеточной генерации при уменьшении выходов микробной биомассы. При этом значения этих параметров коррелировали с уровнями содержания D_2O в водной среде, с фиксированием самых низких значений в максимально дейтерированных средах. В отличие от адаптирован-

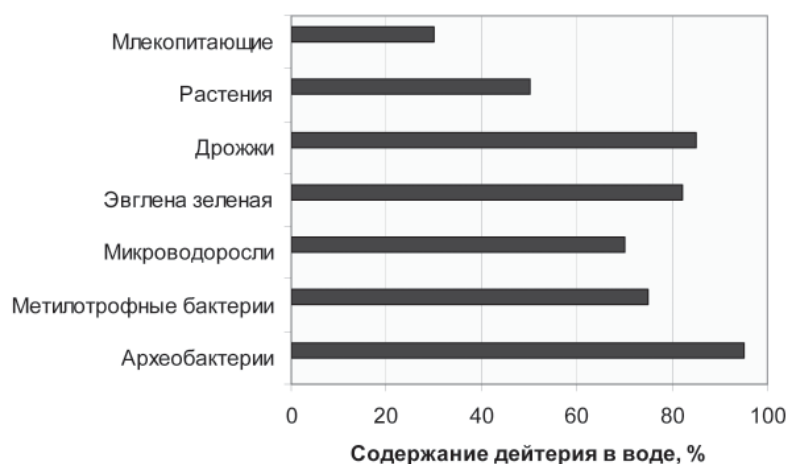


Рис. 1. Выживаемость различных организмов в воде с различными содержаниями дейтерия (по данным авторов).

Таблица 3

Изотопный состав ростовых сред и характеристики роста метилотрофных бактерий *B. methylicum* в процессе адаптации к тяжелой воде

Номер опыта	Компоненты среды, об. %				Лаг-период, ч	Выход микробной биомассы, % от контроля	Время генерации, ч
	H ₂ O	D ₂ O	метанол	[D]метанол			
1	98,0	0	2	0	20	100	2,2
2	98,0	0	0	2	30	92,3	2,4
3	73,5	24,5	2	0	32	90,6	2,4
4	73,5	24,5	0	2	34	85,9	2,6
5	49,0	49,0	2	0	40	70,1	3,0
6	49,0	49,0	0	2	44	60,5	3,2
7	24,5	73,5	2	0	45	56,4	3,5
8	24,5	73,5	0	2	49	47,2	3,8
9	0	98,0	2	0	58	32,9	4,4
10	0	98,0	0	2	60	30,1	4,9
10'	0	98,0	0	2	40	87,0	2,8

* Данные опытов 1-10 приведены при выращивании бактерий на водных средах, содержащих 2 % метанол/[D]-метанол и D₂O. Данные опыта 10' приведены для адаптированных к максимальному содержанию дейтерия в среде бактерий при выращивании в среде с максимальной концентрацией D₂O и [D]метанола. В качестве контроля использовали опыт 1, где применяли обычную воду и метанол.

ных к D₂O микроорганизмов, рост исходных микроорганизмов в максимально дейтерированных средах ингибировался дейтерием. Адаптированные микроорганизмы имели несколько сниженные уровни накопления микробной биомассы и увеличенные времена клеточной генерации при росте в D₂O-средах.

Полученный результат в опытах по адаптации метилотрофных бактерий *B. methylicum* к D₂O позволил использовать гидролизаты дейтерированной биомассы, полученной в процессе многоступенчатой адаптации к ТВ, в качестве дейтерированных ростовых субстратов для выращивания грамположительных хемогетеротрофных бактерий *B. subtilis* и фотоорганогетеротрофных галобактерий *H. halobium*. Усваиваемость биомассы метилотрофов клетками простейших и эукариот составляет 85-99 %, а производительность метилотрофов, измеренная по уровню конверсии метилового спирта, достигает 50-60 % (при эффективности конверсии 15,5-17,3 г. сух. биомассы на 1 г потребленного субстрата) [20]. Благодаря этому метилотрофные бактерии рассматриваются как дешевые источники дейтерированного белка и аминокислот. При разработке питательных сред на

основе дейтеро-биомассы метилотрофных бактерий учитывалось, что метилотрофные бактерии при росте на метаноле способны синтезировать большое количество полноценных белков (до 55 % от веса сухого вещества), 15-17 % полисахаридов, 10-12 % липидов (в основном, фосфолипидов) и 18 % зольных веществ [21]. Причем эта способность сохраняется при росте на средах, содержащих D₂O и [D]метанол. Чтобы обеспечить высокие выходы этих соединений и минимизировать реакции обратного (H-D) обмена в аминокислотных остатках молекул белков, гидролиз дейтеро-биомассы проводили автоклавированием в 0,5 н DCl (в D₂O).

Учитывая способы ассимиляции углеродных субстратов, адаптацию *B. subtilis* и *H. halobium* проводили путем рассева и селекции бактерий до отдельных колоний на соответствующих питательных средах ГС1 и ГС2 на основе 99,8 % D₂O с 2 % агаром и гидролизатом дейтеро-биомассы *B. methylicum*. В отличие от D₂O [D]метанол не оказывал существенного влияния на параметры роста метилотрофных бактерий. Для выращивания *C. vulgaris* использовали питательную среду Тамия на основе 99,8 ат.% D₂O. В случае с *H. halobium* и *C. vulgaris* использовали освещение лампами дневного света ЛБ-40, поскольку оба микроорганизма развиваются в присутствии света. Выделенные селекцией отдельные колонии клеток, устойчивые к D₂O, выращивали в жидких средах аналогичного состава с 99,8 ат.% D₂O для наработки дейтеро-биомассы.

Выбор фотоорганогетеротрофных галобактерий для этих исследований был обусловлен перспективами дальнейшего выделения ретинальсодержащего трансмембранного белка бактериородопсина (БР), выполняющего роль АТФ-зависимой транслоказы в клеточной мембране галобактерии *H. halobium*, создающей электрохимический градиент протонов H^+ на поверхности клеточной мембраны, энергия которого используется клеткой для синтеза АТФ в анаэробном фотосинтетическом фосфорилировании. БР представляет собой хромопротеид из 248 аминокислотных остатков, связанный с остатком лизина-216, который содержит в качестве хромоформной группы эквимолекулярную смесь 13-*цис*- и полностью 13-*транс*-ретинольного C_{20} -каротиноида, определяющего пурпурно-красный цвет этих бактерий.

Несмотря на структурно-функциональную изученность БР, он остается в центре внимания био- и нанотехнологии из-за своей высокой светочувствительности и разрешающей способности и используется в прикладных целях как биологический фотохромный материал. БР также привлекателен, как модельный объект для изучения функциональной активности и структурных свойств мембранных белков в составе искусственно сконструированных энергопреобразующих мембран [22].

Адаптацию галобактерий *H. halobium* к ТВ проводили путем посева до отдельных колоний и отбора устойчивых колоний на 2% агаре, содержащим 99,8 ат.% D_2O с добавлением гидролизата дейтеро-биомассы *V. methylicum*. Выделенные селекцией отдельные колонии клеток *H. halobium*, устойчивые к D_2O , выращивали в жидкой среде с 99,8 ат.% D_2O аналогичного состава. В опти-

мальных условиях выращивания ($37^\circ C$, 3-4 сут, освещение лампами ЛБ-40) в клетках синтезировался каротиноидсодержащий фиолетовый пигмент, по спектральному соотношению белкового и хромоформного фрагментов молекулы D_{280}/D_{568} 1,5:1 идентичный природному БР. Рост галобактерий в D_2O -среде ингибировался незначительно по сравнению с протонированной средой, что существенно упрощает оптимизацию условий наработки дейтерированной биомассы галобактерий, а суммарный уровень дейтерированности бактериородопсина, рассчитанный по уровням дейтерированности аминокислот белкового гидролизата, составил 92-95 % D.

Использование грамположительных хемогетеротрофных бактерий *B. subtilis* определялось необходимостью препаративного выделения продуцируемого этой бактерией в D_2O -среде дейтерированного рибонуклеозида – рибоксина (уровень дейтерированности 75 % D) для медицинской диагностики, а использование фотосинтезирующей микроводоросли *C. vulgaris* было связано с исследованием биосинтеза в D_2O дейтерированных пигментов и хлорофиллов (уровень дейтерированности 95-97 % D) для их последующего использования для реконструкции искусственных мембран.

Проведённые нами исследования свидетельствуют, что способность к адаптации к ТВ у разных таксономических групп микроорганизмов различная и определяется как таксономической принадлежностью микроорганизмов, так и особенностями метаболизма, функционированием различных путей ассимиляции субстратов, а также эволюционной нишей, которую занимает исследуемый объект. При этом чем ниже уровень эволюционного развития организма, тем лучше он при-



**Ключевые слова:**

экстракция,
реэкстракция,
гуминовые кислоты,
тяжелые металлы

способливается к присутствию дейтерия в среде [23]. Так, из изученных объектов наиболее примитивными в эволюционном плане (строение клеточной мембраны, биохимия, устойчивость к внешним факторам среды) кажутся нам археи, относящиеся к археобактериям, стоящие обособленно как от прокариотических, так и от эукариотических микроорганизмов, обнаруживающих повышенную устойчивость к ТВ и практически не нуждающиеся в адаптации к D₂O, что нельзя сказать о микроводорослях, которые, будучи эукариотами, труднее всех адаптируются к ТВ и проявляют ингибирование роста в 70-75 % D₂O.

В процессе адаптации к D₂O немаловажную роль играет состав водной среды, поскольку причинами ингибирования роста клеток и их гибели могут стать изменения соотношения синтезируемых аминокислот, белков и углеводов на D₂O-среде. Отмечено, что адаптация к ТВ проходит легче при постепенном увеличении содержания дейтерия в среде, так как чувствительность к ТВ разных жизненно важных систем различна. Как правило, высокодейтерированные среды содержат протоны от 0,2-10 %. Остаточные протоны в момент адаптации к ТВ облегчают перестройку к изменившимся условиям, предпочитительно встраиваясь именно в те участки, которые наиболее чувствительны к замене атомов водорода на дейтерий. Также были выявлены существенные различия в морфологии дейтерированных и протонированных клеток *C. vulgaris*. Клетки *C. vulgaris*, выращенные на D₂O-средах, имели в 2-3 раза большие размеры и более толстую клеточную стенку; чем контрольные клетки, выращенные на обычной протонированной среде с обычной водой; распределение в них ДНК было неравномерным. В некоторых случаях на поверхности мембран наблюдались участки, состоящие из плотно упакованных складок цитоплазматической мембраны, напоминающие мезосомы. Кроме того,

для дейтерированной *C. vulgaris* было также характерно резкое изменение формы клеток и направления их деления. Наблюдавшееся деление не заканчивалось обычным расхождением дочерних клеток, а приводило к образованию атипичных клеток, описанных в работах других авторов [24]. Наблюдаемые морфологические изменения, связанные с торможением роста дейтерированных клеток, обусловлены перестройкой в процессе адаптации к D₂O. Факт, что дейтерированные клетки имеют более крупные размеры (кажущийся размер в 2-4 раза превосходит размер протонированных клеток), является общебиологическим и наблюдается при выращивании в D₂O целого ряда других адаптированных нами прокариотических и эукариотических клеток.

Полученные нами данные, в целом, подтверждают устойчивое представление о том, что адаптация к ТВ является фенотипическим явлением, поскольку адаптированные к ТВ клетки возвращаются после их переноса на обычную водную среду к нормальному росту после некоторого лаг-периода. В то же время эффект обратимости роста на водно/тяжёловодородных средах теоретически не исключает возможности того, что этот признак стабильно сохраняется при росте в воде, но "маскируется" при переносе клеток на ТВ. Также не исключается, что определенный генотип детерминирует проявление одного и того же фенотипического признака в средах различного изотопного состава.

При попадании клетки в тяжёловодородную среду, лишённую протонов, из неё не только удаляется протонированная вода за счет реакции обмена H₂O-D₂O, но и происходит быстрый изотопный (H-D) обмен в гидроксильных (-OH), сульфгидрильных (-SH) и аминогруппах (-NH₂) молекул всех органических соединений, включая белки, нуклеиновые кислоты, углеводы и липиды. Известно, что в этих условиях только ковалентная C-H связь не подвергается изотопному обмену и вследствие этого только соединения со связями типа C-D могут синтезироваться *de novo* [25]. В зависимости от того, какое положение занимает атом дейтерия в молекуле, различают первичные и вторичные изотопные эффекты дейтерия, опосредованные межмолекулярными взаимодействиями. В этом аспекте наиболее важными для структуры макромолекулы являются динамические короткоживущие водородные (дейтериевые) связи. Они формируются между соседними атомами дейтерия (водорода) и гетероатомами кислорода, углерода, азота, серы и ТВ из окружающей среды и играют главную роль в поддержании

пространственной структуры макромолекул и в межмолекулярных взаимодействиях.

Другое важное свойство определяется пространственной структурой ТВ, имеющей тенденцию сближать гидрофобные группы макромолекул, чтобы минимизировать их эффект на водородную (дейтериевую) связь в присутствии молекул ТВ. Поэтому структура макромолекул белков и нуклеиновых кислот в присутствии D₂O стабилизируется [26].

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что клетка реализует особые адаптивные механизмы, способствующие функциональной реорганизации работы жизненно-важных систем в ТВ. Так, например, нормальному синтезу и функционированию в ТВ таких важных соединений как нуклеиновые кислоты и белки способствует поддержание их структуры посредством формирования водородных (дейтериевых) связей в молекулах. Связи, сформированные атомами дейтерия, различаются по прочности и энергии от аналогичных водородных связей. Большая прочность связи D-O по сравнению с H-O обуславливает различия в кинетике скоростей химических реакций в тяжёлой и обычной воде. По теории абсолютных скоростей разрыв C-H-связей может происходить быстрее, чем C-D-связей, подвижность иона D₃O⁺ меньше, чем подвижность иона H₃O⁺, константа ионизации ТВ меньше константы ионизации обычной воды [27]. Эти эффекты отражаются на химической кинетике и скорости химических реакций в ТВ. Протеолитические реакции и биохимические процессы в D₂O значительно замедлены.

Ферменты после замещения дейтерием не прекращают своей функции, но изменения в результате изотопного замещения за счет первичного и вторичного изотопных эффектов, а также действие ТВ как растворителя (большая структурированность, плотность и вязкость по сравнению с обычной водой) приводят к изменению скоростей (замедлению) и специфичности ферментативных реакций в D₂O [28]. Однако существуют и такие реакции, скорость которых в D₂O выше, чем в H₂O. В основном это реакции, катализируемые ионами D₃O⁺ или H₃O⁺ или OD⁻ и OH⁻.

Из-за различий в атомной массе водорода и дейтерия в D₂O синтезируются молекулы с иными структурно-функциональными свойствами, чем молекулы, образованные с участием водорода, и поэтому обладающие другой активностью и физико-химическими свойствами. Эти различия также могут стать причиной различий в синтезах нуклеиновых кислот, которые могут приводить, в свою

очередь к структурным различиям и функциональным изменениям в клетке и её органеллах. Так, структурно-динамические свойства клеточной мембраны, которые в большинстве зависят от качественного и количественного состава липидов, также могут изменяться в присутствии D₂O. В клетках бактерий мембрана является одним из важнейших инструментов регуляции

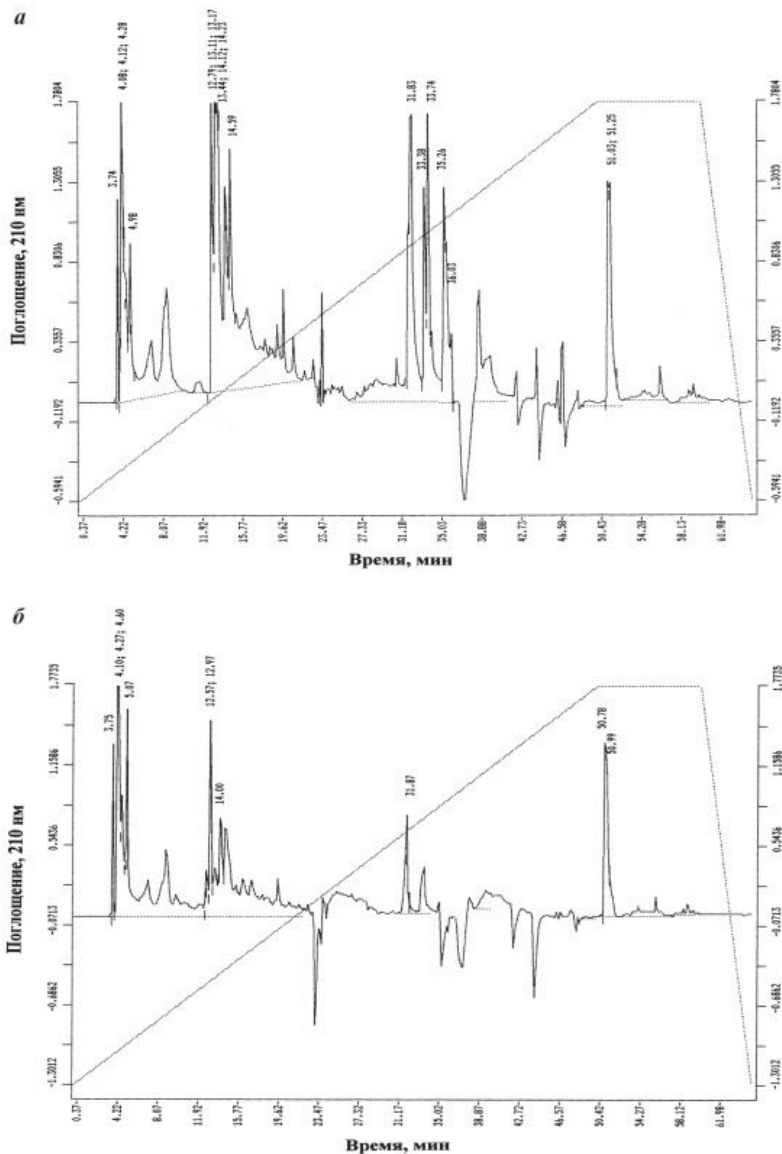


Рис. 2. Липидные профили протонированных (а) и дейтерированных (б) клеток бактерии *B. subtilis*, выделенных с D₂O-среды; хроматограф Beckman Gold System (США), детектор Model 126 (США); неподвижная фаза: Ultrasphere ODS 5 мкм; 4,6 × 250 мм; подвижная фаза: линейный градиент 5 мМ КН₂РO₄-ацетонитрил (показан пунктиром); скорость элюции: 0,5 мл/мин; детекция при λ=210 нм. Пики на хроматограммах с временами удерживания 3,75 (вместо 3,74 в контроле); 4,10; 4,27; 4,60 (вместо 4,08; 4,12; 4,28 в контроле); 5,07 (вместо 4,98 в контроле); 12,57; 12,97 (вместо 12,79; 13,11; 13,17 в контроле); 14,00 (вместо 14,59 в контроле); 31,87 (вместо 31,83 в контроле); 33,38; 33,74; 33,26; 36,03; 50,78; 50,99 (вместо 51,03; 51,25 в контроле) соответствуют индивидуальным внутриклеточным липидам.

метаболизма, объединяющая в себе аппараты биосинтеза полисахаридов, трансформации энергии, снабжении клетки питательными веществами и участвующая в биосинтезе белков, нуклеиновых кислот и липидов. Очевидно, при адаптации к ТВ мембраны играют важную роль. Однако до сих пор не выяснено, что происходит с мембранами, как они реагируют на замену H^+ на D^+ и какое это имеет значение для выживания клеток в D_2O -среде, лишенной протонов. Сравнительный анализ липидного состава дейтерированных клеток грамположитель-

Таблица 4

Аминокислотный состав белкового гидролизата *B. subtilis*, полученный с максимально дейтерированной среды с 98 % D_2O и 2 % дейтеро-биомассой *B. methylicum*, и уровни дейтерированности молекул

Аминокислота	Выход, % от сухого веса 1 г биомассы	Величина молекулярного иона производных аминокислот $[M]^+$ *	Количество включенных атомов дейтерия в углеродный скелет молекулы**	Уровень дейтерированности молекул, % от общего количества атомов водорода***
Глицин	9,69	324	2	90,0
Аланин	13,98	340	4	97,5
Валин	3,74	369	4	50,0
Лейцин	7,33	383	5	49,0
Изолейцин	3,64	383	5	49,0
Фенилаланин	3,94	420	8	95,0
Тирозин	1,82	669	7	92,8
Серин	4,90	355	3	86,6
Треонин	5,51	не детектировался	-	-
Метионин	2,25	не детектировался	-	-
Аспарагин	9,59	396	2	66,6
Глутаминовая кислота	10,38	411	4	70,0
Лизин	3,98	632	5	58,9
Аргинин	5,27	не детектировался	-	-
Гистидин	3,72	не детектировался	-	-

* Данные получены для метиловых эфиров N-(диметиламино)нафтален-1-сульфонил хлоридных (дансильных) производных аминокислот

** При подсчёте уровня дейтерированности протоны (дейтероны) при карбоксильных $COOH$ - и амино NH_2 группах молекул аминокислот не учитывались из-за лёгкости изотопного ($H-D$) обмена

*** Прочерк означает отсутствие данных

ной хемогетеротрофной бактерии *B. subtilis*, полученных при росте на ТВ, осуществлённый на хроматографе Beckman Gold System с детектором Model 126 (США) (неподвижная фаза: Ultrasphere ODS 5 мкм; $4,6 \times 250$ мм; подвижная фаза: линейный градиент 5 мМ KH_2PO_4 -ацетонитрил; скорость элюции: 0,5 мл/мин; детекция при $\lambda=210$ нм), показал существенные различия в количественном составе мембранных липидов по сравнению с липидами, полученными на обычной воде (рис. 2а,б). Характерно, что в образце, полученном в ТВ, соединения, имеющие времена удерживания 33,38; 33,74; 33,26 и 36,03 мин не детектируются (рис. 2б). Полученный результат на рис. 2б, по видимому, объясняется тем, что клеточная мембрана является одной из первых органелл клетки, которая испытывает воздействие ТВ, и тем самым компенсирует реологические параметры мембраны (вязкость, текучесть, структурированность) изменением не только количественного, но и качественного состава липидов. Аналогичная ситуация наблюдалась и с разделением других природных соединений (белки, аминокислоты, углеводы), выделенных из дейтерированной биомассы.

Анализ гидролизатов белка и внутриклеточных углеводов, выделенных из клеток *B. subtilis*, также выявил различия в биосинтезе на D_2O . Белковый гидролизат *B. subtilis* представлен пятнадцатью идентифицированными аминокислотами (за исключением пролина, который детектировался при $\lambda=440$ нм) при выходах аминокислот, сопоставимых с потребностями используемых бактерий в источниках углерода и аминного азота (табл. 4). При этом индикатором, определяющим высокую эффективность включения дейтерия в белковый гидролизат, служат высокие уровни дейтерированности молекул аминокислот, которые варьирует от 49 % для лейцина/изолейцина до 97,5 % для аланина. Смесь внутриклеточных углеводов *B. subtilis*, приведенных в табл. 5 (нумерация приведена по последовательности их элюции с колонки), составляли моносахариды (глюкоза, фруктоза, рамноза, арабиноза), дисахариды (мальтоза, сахароза), а также четыре других неидентифицированных углевода с временами удерживания 3,08 (15,63 %), 4,26 (7,46 %), 7,23 (11,72 %) и 9,14 (7,95 %) мин (не показаны). Выход глюкозы в дейтерированном образце составляет 21,4 % от сухого веса, то есть выше, чем фруктозы (6,82 %), рамнозы (3,47 %), арабинозы (3,69 %) и мальтозы (11,62 %). Их выходы существенно не отличались от контроля на H_2O , за исключением сахарозы, которая в дейтерированном образце не детектировалась.

Таблица 5

Качественный и количественный состав внутриклеточных углеводов *B. subtilis* при росте на D₂O

Углевод	Содержание в биомассе, в % от сухого веса 1 г биомассы	
	Протонированный гидролизат*	Гидролизат, полученный в 98 % D ₂ O
Глюкоза	20,01	21,40
Фруктоза	6,12	6,82
Рамноза	2,91	3,47
Арабиноза	3,26	3,69
Мальтоза	15,30	11,62
Сахароза	8,62	не детектировалась

* В качестве контроля использовали гидролизат биомассы *B. subtilis*, полученный в H₂O-среде.

Заключение

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эффекты, наблюдаемые при клеточной адаптации к D₂O, являются комплексными многофакторными феноменами, действующими на многие системы организма. Наблюдаемые изменения клеток при росте на D₂O сопровождались торможением роста дейтерированных клеток и обусловлены структурно-функциональной перестройкой в процессе адаптации к ТВ. Суммируя полученные данные можно сделать вывод, что чувствительность различных клеточных систем к ТВ отличны. С точки зрения физиологии наиболее чувствительными к замене H⁺ на D⁺ являются аппарат биосинтеза макромолекул и дыхательная цепь, т. е. именно те клеточные системы, которые используют высокую подвижность протонов и высокую скорость разрыва водородных связей. Последний факт позволяет рассматривать адаптацию к ТВ, как адаптацию к неспецифическому фактору, действующему одновременно на функциональное состояние большого числа систем: пути ассимиляции углеродных субстратов, биосинтетические процессы, транспорт веществ, структуру и функции макромолекул. Многого предстоит ещё сделать в изучении феномена клеточной адаптации к ТВ, но уже сейчас очевидно, что изменяя содержание дейтерия в воде, возможно регулировать ход биологических процессов.

Литература

1. Мосин О.В. Дейтерий, тяжелая вода, эволюция и жизнь // Водочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2009. № 8. С. 64-70.

- Brickwedde F. G. Harold Urey and the discovery of deuterium // *Physics Today*. 1982. V. 35. P. 34.
- Lewis G.N. Concentration of 2H Isotope / Lewis G.N., MacDonald R.T. // *The Journal of Chemical Physics*. 1932. V. 1 (6). P. 341.
- Kushner D.J. Pharmacological uses and perspectives of heavy water and deuterated compounds / Kushner D. J., Baker A., Dunstall T.G. // *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 1999. V. 77 (2). P. 79–88.
- Thomson J. F. Biological effects of deuterium. New York: Pergamon Press, 1963. 133 p.
- Vertes A. Physiological effect of heavy water. Elements and isotopes: formation, transformation, distribution. Dordrecht.: Kluwer Acad. Publ., 2004. 112 p.
- Crespi H.L. Fully deuterated microorganisms: tools in magnetic resonance and neutron scattering. Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds. Proceedings of an International Symposium. Baillie T, Jones JR eds. Elsevier, Amsterdam. 1989. P. 329-332.
- LeMaster D.M. Uniform and selective deuteration in two-dimensional NMR studies of proteins // *Ann. Rev. Biophys. Chem.* 1990. V. 19. P. 243-266.
- MacCarthy P. Infrared spectroscopy of deuterated compounds: an undergraduate experiment // *J. Chem. Educ.* 1985. V. 62 (7). P. 633.
- Lis G. High-Precision Laser Spectroscopy D/H and ¹⁸O/¹⁶O Measurements of Microliter Natural Water Samples / Lis G., Wassenaar L.I., Hendry M.J. // *Anal. Chem.* 2008. V. 80 (1). P. 287-293.
- Мосин О.В. Масс-спектрометрическая оценка уровня включения ²H и ¹³C в молекулы аминокислот бактериальных объектов / О.В. Мосин, Д.А. Складнев, Т.А. Егорова, В.И. Швец // *Биоорганическая химия*. 1996. Т. 22. № 10-11. С. 856-869.
- Мосин О.В. Изучение биосинтеза аминокислот штаммом *Brevibacterium methylicum* при росте на средах, содержащих тяжелую воду и дейтерометанол / О.В. Мосин, Д.А. Складнев, Т.А. Егорова, А.М. Юркевич, В.И. Швец // *Биотехнология*. 1996. № 3. С. 3-12.
- Шатенштейн А.И. Изотопный анализ воды, 2 изд., М.: Изд-во. 1957. 91 с.
- Казавчинский Я.З. Тяжелая вода, теплофизические свойства, М.: Атомиздат, 1963. 89 с.
- Кишенбаум И. Тяжелая вода. Физические свойства и методы анализа: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1953. 154 с.
- Мосин О.В. Рост бактерии *Bacillus subtilis* на высокодейтерированной среде / О.В. Мосин, Л.А. Казаринова, К.А. Преображенская, Д.А. Складнев, Д.В. Чеботаев,

- А.М. Юркевич, В.И. Шве́ц // Биотехнология. 1996. № 4. С. 19-27.
17. Денько Е.И. Действие тяжёлой воды (D_2O) на клетки животных, растений и микроорганизмы. // Усп. совр. биол. 1970. Т. 70. № 4. С. 41.
18. Стом Д.И. Влияние воды с измененным количеством дейтерия на красного калифорнийского гибрида (*Eusenia fetida* Andrei Bouche) / Д.И. Стом, А.Л. Пономарева, О.Ф. Вятчина // Бюлл. ВСНЦ СО РАМН. 2006. № 6 (52) С. 167-169.
19. Мосин О.В. Исследование физиологической адаптации бактерий на тяжёловодородной среде / О.В. Мосин, Д.А. Складнев, В.И. Шве́ц // Биотехнология. 1999. № 8. С. 16-23.
20. Mosin O.V. Biosynthesis of 2H -labeled phenylalanine by a new methylotrophic mutant *Brevibacterium methylicum* / Mosin O.V., Skladnev D.A., Shvets V.I. // Bioscience, biotechnology, and biochemistry. 1998. V. 62. № 2. P. 225-229.
21. Складнев Д.А. Метилотрофные бактерии – источники изотопномеченых 2H и ^{13}C -аминокислот / Д.А. Складнев, О.В. Мосин, Т.А. Егорова, С.В. Еремин, В.И. Шве́ц // Биотехнология. 1996. № 5. С. 25-34.
22. Мосин О.В. Включение дейтерированных ароматических аминокислот в молекулу бактериородопсина *Halobacterium halobium* / О.В. Мосин, Д.А. Складнев, В.И. Шве́ц // Прикл. биохим. микробиол. 1999. Т. 35. № 1. С. 34-42.
23. Мосин О.В. Исследование методов биотехнологического получения аминокислот, белков и нуклеозидов, меченных стабильными изотопами 2H и ^{13}C с высокими уровнями изотопного обогащения. Автореф. Дис. канд.хим.наук. М.: МГАТХТ им. М.В. Ломоносова. 1996. 26 с.
24. Ерёмин В.А. Выращивание бактерий *Micrococcus lysodeikticus* на дейтерированной среде / В.А. Ерёмин, Л.Н. Чекулаева // Микробиология. 1978. Т. 14. С. 125-136.
25. Мосин О.В. Методы получения белков и аминокислот, меченных стабильными изотопами 2H , ^{13}C и ^{15}N . / О.В. Мосин, Д.А. Складнев, В.И. Шве́ц // Биотехнология. 1996. № 3. С. 12-32.
26. Cioni P. Effect of Heavy Water on Protein Flexibility / Cioni P., Strambini G.B. // Biophysical J. 2002. V. 82. № 6. P. 3246-3253
27. Лобышев В.Н. Изотопные эффекты D_2O в биологических системах / В.Н. Лобышев, Л.П. Калиниченко. М.: Наука, 1978. 215 с.
28. Cleland W.N. Isotope Effects on Enzyme-Catalyzed Reactions / Cleland W.N., O'Leary M.H, Northrop D.D. University Park Press, Baltimore, London, Tokyo, 1976. 303 p.



O.V. Mosin, I. Ignatov

ISOTOPE EFFECTS OF DEUTERIUM IN BACTERIAL AND MICROALGAE CELLS AT GROWTH ON HEAVY WATER (D_2O)

Isotope effects of deuterium in cells of various taxonomic groups of microorganisms realizing methylotrophical, chemo heterotrophical, photo organotrophical, and photosynthetic ways of assimilation of carbon substrates (methylotrophic bacteria, halobacteria, green microalgae) are investigated at growth on heavy water (D_2O) media. The method of step by step adaptation technique of cells to heavy water is developed, consisting in plating of cells on 2 % agarose nutrient media

containing increasing gradient of concentration of heavy water (from 0; 24,5; 49,0; 73,5 up to 98 % D_2O) and the subsequent selection of stable to D_2O cells. Obtained from growth media with a low gradient of concentration of D_2O , cells were further transferred on growth media with higher gradient of D_2O concentration, up to 98 % D_2O . As the result adapted to maximum concentration of D_2O cells were obtained. They represent biological material of which instead of hydrogen contained deuterium. The

effects observed at growth of cells was shown to possess a complex multifactorial character and are connected to changes of physiological parameters – magnitude of log-phase, time of cellular generation, output of biomass, a parity of synthesized amino acids, proteins, carbohydrates and lipids, and an evolutionary level of the organization of investigated object as well.

Key words: deuterium, heavy water, adaptation, bacteria, microalgae

ТЕСТ-МЕТОД полуколичественного определения хлоридов в воде С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРА

Разработан чувствительный и селективный тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде, основанный на окислении их перекисью водорода в серноокислой среде, газовой экстракции образующегося хлора и определении его по шкале эталонов с использованием реактивной индикаторной бумаги, пропитанной растворами иодида тетраметиламмония и крахмала. Диапазон определяемых концентраций – 50-1600 мг/дм³. Предложена методика для бинарного тестирования хлоридов в природных водах.

Введение

Одним из нормируемых показателей качества водопроводной и природной воды является содержание хлорид-ионов. При повышенных концентрациях хлоридов ухудшаются вкусовые качества воды, делая её непригодной для питьевого водоснабжения, а также уменьшается или полностью исключается возможность использования её для технических и хозяйственных целей, орошения сельскохозяйственных территорий. Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты являются соленосные отложения, породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками [1]. Однако гораздо большее количество хлоридов попадает в воду с промышленными и хозяйственными сточными водами. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) хлоридов – 300 мг/дм³, для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК – 350 мг/дм³.

Для определения хлоридов предложен достаточно большой арсенал методов, среди которых наибольшее распространение

нашли титриметрические методы и особенно argentометрический [2], однако высокая стоимость нитрата серебра значительно снижает возможность его использования в массовом анализе.

В настоящее время для мониторинга объектов окружающей среды все большее распространение получают тест-методы анализа – экспрессные, простые и дешевые приёмы обнаружения и определения веществ на месте отбора проб. Как правило, они не требуют сложных приёмов подготовки пробы к анализу, использования громоздкого и сложного лабораторного оборудования и привлечения высококвалифицированного персонала.

Разработаны и успешно используются тест-методы для определения металлов, нефтепродуктов, некоторых нормируемых анионов [3]. При этом число тест-методов для определения хлорид-ионов весьма ограничено. Значительно больше разработано тест-методов для определения хлора. Так, в частности, ранее нами разработан высокочувствительный и селективный тест-метод полуколичественного определения хлора в питьевой воде с диапазоном определяемых концентраций от 0,05 до 1,6 мг Cl₂/дм³ по шкале эталонов с предварительным извлечением потоком воздуха и использованием реактивной индикаторной бумаги (РИБ), пропитанной раствором иодида тетраметиламмония и крахмала [4]. Этот метод может быть положен в основу полуколичественного определения и бинарного тестирования хлорид-ионов в природных водах. Разработка этих методов и являлась целью данной работы.

М.О. Горбунова*,

кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»

Ю.В. Абакумова,

студентка химического факультета, ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»

* Адрес для корреспонденции: mg700@mail.ru

Материалы и методы исследования

Реагенты. В работе использовали реактивы марки «хч» или «чда» Растворы готовили на дистиллированной воде. Концентрацию хлоридов устанавливали аргентометрическим титрованием [2].

Методика приготовления РИБ. РИБ готовили по методике, описанной ранее [4]. Приготовленная бумага хранится в плотно закрытой склянке из тёмного стекла и пригодна к использованию в течение полугода.

Тест-метод определения хлоридов в воде. Для определения хлоридов в воде использовали реакцию систему, которая ранее была предложена для определения хлора в воде [4] и ртути в пищевых продуктах [5]. В реакционный сосуд помещали 5 см³ исследуемой воды, добавляли 0,5 см³ 3 %-ной перекиси водорода, 1 см³ концентрированной серной кислоты, разбавляли до 50 см³ и плотно закрывали пробкой с индикаторным устройством, в которое вставлена полоска РИБ. Включали микрокомпрессор и реакцию смесь в течение 5 мин продували воздухом со скоростью 3 дм³/мин.

Интенсивность окраски реакционного пятна сравнивали со шкалой эталонов. Если интенсивность окраски соответствует нижней или верхней границе шкалы эталонов, то для анализа следует брать больший или меньший объём пробы соответственно. При этом концентрация Cl⁻ рассчитывается по формуле:

$$Cx = \frac{C \times 5}{V}, \text{ мг/дм}^3,$$

Где: С – концентрация хлоридов, найденная по шкале эталонов, мг/дм³;

V – объём пробы анализируемой воды, см³.

Приготовление шкалы эталонов. Рабочие растворы с концентрацией хлоридов 50; 100; 200; 400; 800; 1600 мг/дм³ готовили разбавлением 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 см³ рабочего раствора с концентрацией хлоридов 1 мг/см³ дистиллированной водой в мерных колбах вместимостью 50 см³. Растворы поочередно помещали в реакционный сосуд, добавляли 0,5 см³ 3 %-ной перекиси водорода, 1 см³ концентрированной серной кислоты, плотно закрывали пробкой с индикаторным устройством, в которое вставлена полоска РИБ. Включали микрокомпрессор и реакцию смесь в течение 5 мин продували воздухом со скоростью 3 дм³/мин.

Окраска реакционной зоны устойчива 30 мин, поэтому цвет необходимо сразу фиксировать. При проведении массовых анализов шкалу эталонов можно изготовить полиграфически или с использованием компьютерной техники.

Ключевые слова:

вода,
хлор,
тест-метод,
индикаторная бумага

Определение концентрации хлоридов аргентометрическим титрованием. Для установления точной концентрации модельных растворов и проверки достоверности результатов анализа, полученных разработанным тест-методом, использовали аргентометрическое титрование по методу Мора, руководствуясь рекомендациями по химическому анализу поверхностных вод суши [2].

Определение концентрации хлора иодометрическим титрованием. При выборе окислителя для установления концентрации образующегося хлора использовали иодометрический метод. Определение выполняли по ГОСТ-18190-72 [6].

Результаты и их обсуждение

В качестве окислителей для проведения реакции $2Cl^- + O_x = Cl_2 + Red$ могут служить традиционно используемые для этих целей вещества, потенциал которых больше 1,36 В [1]. Нами для получения хлора в кислой среде использовались перманганат калия (1,51 В), периодат калия (1,60 В) и перекись водорода (1,78 В). Установлено, что количество образующегося хлора, определенного иодометрическим титрованием, при использовании трёх выбранных для исследования окислителей практически одинаково при проведении реакции в одинаковых условиях.

Кроме того, следует отметить, что при использовании в качестве окислителя перекиси водорода возможно получение хлора без нагревания и, следовательно, можно проводить реакцию непосредственно в реакционном сосуде установки [4].

Так как при использовании в качестве окислителей перманганата и периодата калия требуется нагревание, то следует использовать реакцию систему, представленную на *рис.1*. Нагревание необходимо проводить в колбе потому, что вместе с хлором потоком воздуха переносится водяной пар, РИБ становится влажной, и реакционная зона не имеет четких границ.

Выбрав в качестве окислителя перекись, подбирали время реакции, объём пробы и её разбавление таким образом, чтобы количество образующегося хлора входило в диапазон определяемых концентраций метода, взятого за основу. В результате установили, что для анализа следует брать 5 см³ анализируемой воды, добавлять реагенты, разбавлять до 50 см³ дистиллированной водой и проводить реакцию 5 мин. Оптимальная скорость подачи воздуха составляет 3 дм³/мин. В оптимизированных условиях предполагаемый

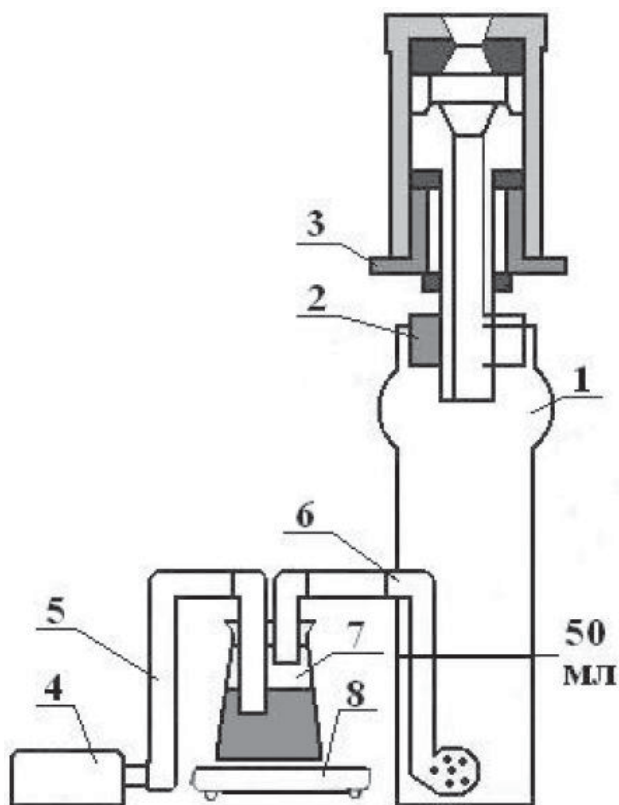


Рис. 1. Реакционная система: 1 – стеклянный сосуд; 2 – резиновая трубка; 3 – индикаторное устройство; 4 – микрокомпрессор; 5 – полимерный шланг; 6 – барботер; 7 – стеклянка с реакционной смесью; 8 – электроплитка

диапазон определяемых концентраций хлоридов составляет от 50 до 1600 мг/дм³. Этот диапазон охватывает содержание хлоридов практически во всех анализируемых объектах – водоемах рыбохозяйственного, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. При более высоких концентрациях рекомендуется брать для анализа меньший объем пробы.

При выборе количества перекиси учитывали её летучесть. Она извлекается потоком воздуха совместно с образующимся хлором и вступает в реакцию с иодидом РИБ. Добиться незначимой окраски реакционной зоны при проведении холостого опыта удалось при содержании в реакционной смеси 15 мг Н₂О₂, что составляет 4-х кратный избыток по отношению к верхней границе предполагаемого диапазона определяемых концентраций хлоридов. Таким образом, для проведения реакции рекомендовано в реакционный сосуд добавлять 0,5 см³ 3 %-ной перекиси водорода.

Для проведения реакции окисления хлоридов перекисью водорода кислая среда создаётся добавлением серной кислоты [1]. Кроме того, подкисление пробы необходимо для подавления гидролиза полученного

хлора с образованием НСl и НСlО. Установлено [4], что окраска пятна реакционной зоны возрастает с увеличением кислотности среды. Наилучшая контрастность и чёткая различимость достигается при рН 0-1. Для проведения реакции и создания необходимой кислотности в реакционную смесь (V = 50 см³) следует вводить 1 см³ концентрированной серной кислоты.

Предполагаемый диапазон определяемых концентраций хлоридов был подтвержден экспериментально в процессе приготовления шкалы эталонов, которая представляет собой набор полосок реактивной бумаги с круговыми пятнами - интенсивность синефиолетовой окраски возрастает с увеличением концентрации хлоридов. Различие в интенсивности окрашивания реакционной зоны при проведении анализа в выбранных условиях наблюдается в диапазоне от 50 до 1600 мг Cl⁻/дм³.

РИБ предварительно готовили в лабораторных условиях последовательной пропиткой растворами иодида тетраметиламмония и крахмала и высушиванием. Выбор данного реагента для определения хлора был обоснован требованием к чувствительности методики [4]. Так как он является одновременно реагентом и катализатором межфазных процессов, то при его использовании наблюдалась максимальная окраска реакционной зоны РИБ. Учитывая диапазон концентраций хлоридов в природных водах для приготовления РИБ можно использовать иодид калия, что позволит ещё больше снизить себестоимость массовых анализов. Следует учитывать, что срок хранения бумаги сократится до одного месяца.

Метрологическую оценку и апробацию разработанной методики проводили на реальных природных объектах бассейна р. Дон. Определение концентрации хлоридов проводили по методике, приведенной выше. Результаты и их статистическая обработка представлены в табл. 1.

Для проверки достоверности результатов анализа в качестве контрольного метода использовали аргентометрическое титрование по методу Мора. Как видно из полученных данных, относительная вероятная погрешность не превышает 5 %.

При определении хлоридов в воде, содержащей свободный хлор, для анализа следует использовать дехлорированную воду, для экспрессного получения которой может быть использована всё та же реакционная система. Для этого через подкисленную пробу воды следует пропускать воздух 20 мин со скоростью 3 дм³/мин. Следует отметить, что при необходимости можно провести разде-

Таблица 1

Оценка содержания хлорид-ионов в различных водных объектах тест-методом и аргентометрическим титрованием по методу Мора

Объект	Определено C_{Cl^-} (мг/дм ³)							Δ (%)
	Тест-методом						Методом Мора	
	C_{Cl^-}	\bar{X}	S	S_n (%)	δ	$\bar{X} \pm \delta$		
р. Мертвый Донец	100 100 75 75 100	90	14,57	16,19	18	90±18	94±3	4,3
р. Дон	100 150 100 100 100	110	22,36	20,32	28	110±28	114±4	3,5
р. Темерник	150 150 200 150 150	160	22,36	13,97	28	160±28	153±6	4,5
Водохранилище «Ростовское море»	200 200 200 200 150	190	22,36	11,76	29	190±29	181±12	4,9
оз. Соленое	800 800 800 800 600	760	89,44	0,117	111	760±111	800±45	5,0

льное последовательное определение хлора и хлоридов из одной пробы с использованием предложенной ранее [4] и настоящей методик, т.е. используя одну и ту же РИБ, один набор реактивов и оборудования.

Для экспресс-контроля хлорид-ионов в природных водах нами предлагается использовать бинарное тестирование [7], применяя только один образец сравнения. Сопоставляя интенсивность окраски реакционной зоны РИБ при анализе контролируемого образца и образца сравнения можно получить ответ только на один вопрос: «Содержание хлоридов в пробе больше или меньше нормируемого показателя?». При разработке методики тестирования руководствовались основными положениями методологии скрининга:

- проба и образец сравнения должны тестироваться в одинаковых условиях;
- ложный отрицательный результат, как правило, гораздо важнее ложного положи-

тельного, поскольку не обнаружение целевого аналита может повлечь за собой крайне отрицательные последствия [8, 9].

Для выбора концентрации хлорид-ионов в образце сравнения применили статистический подход [7]. Выявили интервал концентраций хлоридов, в котором частота обнаружения различий окраски образца сравнения $P_i^{ЭМП}$ и контролируемого образца, $P(c)$, менялась от 0 до 1. Для этого проводили N_i раз определение хлоридов в модельных растворах с концентрациями C_i . $P_i^{ЭМП}$ рассчитывали по формуле $P_i^{ЭМП} = n_i / N_i$, где n_i – число положительных результатов. Концентрации модельных растворов и рассчитанные значения $P_i^{ЭМП}$ приведены в табл. 2. Учитывая [7], что для практического использования достаточно ограничиться интегральными функциями экспоненциального и логистического распределений, выбрали математическую функцию, лучше всего описывающую зависимость $P(c)$. Коэффициент корреляции имеет максимальное значение (0,9951) при описании кривой эффективности функцией логистического распределения вида $P(c) = 1 / (1 + \exp(-(c-k)/t))$, где $k=223,1$; $t=20,2$. Кривая эффективности представлена на рис. 2.

Используя полученное уравнение кривой при доверительной вероятности 0,95, рассчитали значение искомой концентрации хлорид-ионов в образце сравнения, равное 285,1 мг/дм³. Выбранная концентрация хлоридов меньше ПДК на величину, обеспечивающую риск ложно отрицательного результата тестирования не более 5 %.

Апробацию методики бинарного тестирования проводили на пробах природной воды. Сравнивали интенсивности сине-фиолетовой окраски реакционной зоны РИБ после анализа контролируемого образца и образца сравнения и давали ответ на поставленный вопрос. Пробы, давшие положительный результат, далее могут быть подвергнуты количественному анализу.

Таблица 2

Данные для построения кривой эффективности

C_i , мг/дм ³	N_i	n_i	$P_i^{ЭМП}$
150	20	1	0,05
175	20	2	0,10
200	20	4	0,20
225	20	11	0,55
250	20	16	0,80
275	20	18	0,90
300	25	24	0,96

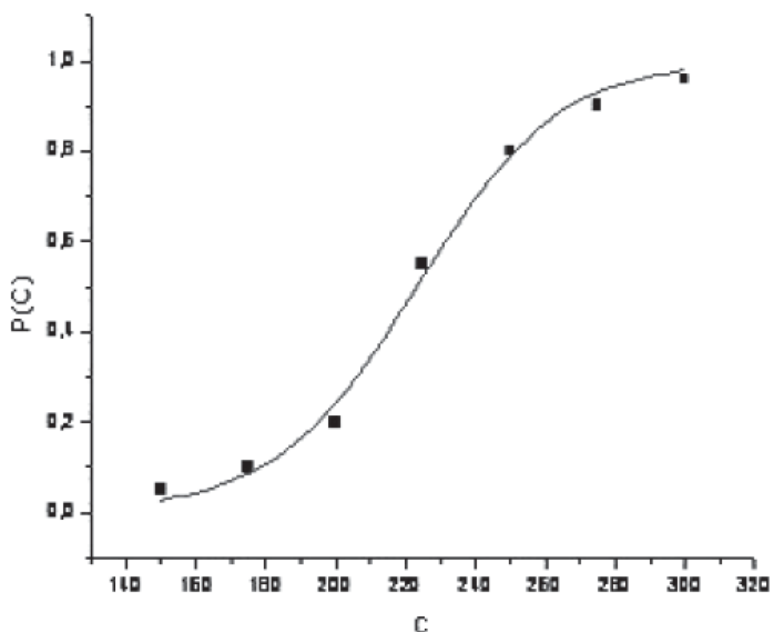


Рис. 2. Описание кривой эффективности функцией логистического распределения

Заключение

Предложенный метод обладает достаточно высокой чувствительностью и селективностью благодаря проведению реакции вне анализируемой пробы воды с одновременным концентрированием на поверхности РИБ. Метод легкодоступен, прост по исполнению, даёт возможность проведения анализа в полевых условиях, экономичен по сравнению с аргентометрическим титрованием.

Экспрессная и простая методика бинарного тестирования хлорид-ионов может быть рекомендована для скрининга образцов в ходе мониторинговых исследований водных объектов рыбохозяйственного назначения.

Литература

1. Фрумина Н.С. Хлор / Н.С. Фрумина, Н.Ф. Лисенко, М.А. Чернова. М.: Наука, 1983. 200 с.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-дону: «НОК», 2009. С. 297-308.
3. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
4. Горбунова М.О. Тест-метод полуколичественного определения хлора в воде с предварительным извлечением потоком воздуха / М.О. Горбунова, И.Н. Жихарева // Вода: химия и экология. 2010. № 2. С. 33-37.
5. Горбунова М.О. Тест-метод определения микроколичеств ртути в пищевых продуктах / М.О. Горбунова, Н.Л. Никулина // Изв. ВУЗов. Пищевая технология. 1998. № 2-3. С. 75-77.
6. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Методы анализа. М.: Издательство стандартов, 1976. С. 70-73.
7. Холин Ю.В. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом / Ю.В. Холин, Н.А. Никитина, А.В. Пантелеймонов, Е.А. Решетняк, А.А. Бугаевский, Л.П. Логинова. Харьков: Тимченко, 2008. 127 с.
8. Золотов Ю.А. Скрининг массовых проб // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 794.
9. Trullons, E. Validation of qualitative analytical methods / E. Trullons, I. Ruisanchez, F. Xavier Riuz // Trends Anal. Chem. 2004. V. 23. № 2. P. 137.

M.O. Gorbunova, Yu.V. Abakumova

SEMIQUANTITATIVE DETERMINATION OF CHLORIDES IN WATER WITH CHLORINE GAS EXTRACTION

A sensitive and selective method for semi-quantitative determination of chloride in water has been developed. It is based on the oxidation of hydrogen peroxide in sulfuric acid, gas extraction of the

produced chlorine and its determination by scale of standards with the use of reactive indicator paper impregnated with solutions of tetramethylammonium iodide and starch. The range for concentrations is

50-1600 mg/dm³. A new method for binary testing of chlorides in natural waters has been suggested.

Key words: water, chlorine, test method, indicator paper

ВЛИЯНИЕ ХРАНИЛИЩА ОТХОДОВ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ НА ПРИЛЕГАЮЩУЮ ТЕРРИТОРИЮ

В хвостохранилищах накоплено множество различных компонентов, которые вызывают существенные изменения гидрохимических условий на значительной территории. Это приводит к ухудшению окислительно-восстановительной обстановки в районе размещения накопителей отходов, усилению восстановительных процессов вследствие ухудшения аэрации и повышенного содержания органического вещества, к изменению агрегатного состояния, структуры, физического состояния, проницаемости и прочности пород.

Введение

Длительная эксплуатация хвостохранилищ оказывает значительное влияние на геологическую среду, в том числе и на горные породы, залегающие в основании этих объектов, а также в зоне подтопления или подпора вне контура накопителя. Последнее обстоятельство вызвано тем, что подтопление сопровождается существенным изменением гидрохимических условий часто на значительной территории.

Поскольку изменение свойств пород протекает в новых условиях техногенного гидродинамического и гидрохимического режима, прогноз преобразования горных пород во времени и пространстве должен быть увязан с динамикой процессов химизма подземных вод.

Механизм формирования нового техногенного гидрохимического режима внутри контура хвостохранилища в пространственно-временном аспекте можно схематически представить в виде отдельных циклов [1].

В первом цикле происходит свободная фильтрация промышленных стоков в породы зоны аэрации в вертикальном направлении. Так, например, для условий хвостохранилища ОАО «ММК» (Магнитогорский металлургический комбинат), учитывая первоначальный высокий уровень подземных вод, этот цикл был весьма кратковременен. Второй цикл можно рассматривать как фазу

подпертой фильтрации, характеризующуюся процессом смешения промышленных стоков с подземными водами. В третьем цикле происходит собственно миграция загрязняющих компонентов в подземных водах зоны полного насыщения. В плане потока за контуром дренажных канав формируется фронт загрязнения.

Формирование определенной физико-химической обстановки происходит с разной степенью интенсивности внутри и вне контура хвостохранилищ. На хвостохранилищах ОАО «ММК» внутри их контура происходит быстрый подъем уровня подземных вод, сопровождающийся процессом смешения и образования единого водоносного комплекса, который условно может быть разделен на два водоносных горизонта. Верхний из них приурочен к техногенным породам – пескам, нижний – к озерно-ледниковым отложениям, водоупором для единого комплекса служат коренные отложения. Для химического состава промышленных стоков хвостохранилища ОАО «ММК» характерно содержание органических и неорганических компонентов. Основными загрязняющими веществами являются: органическое – дизельное топливо, состоящее из солярового масла и керосина, и неорганические – сера, фтор, цинк и др.

Деструкция органического вещества в промышленных стоках – достаточно сложный окислительно-восстановительный процесс, характер и динамика протекания которого зависит от ряда действующих химических и микробиологических факторов [2]. Химическое окисление органических соединений зависит от количества поступающего в систему вода – порода свободного кислорода. Поскольку возможность поступления атмосферного кислорода на различных участках размещения хвостохранилищ и вертикально

Г.А. Холодняков*,
профессор горного
факультета,
ФГБОУ ВПО
Санкт-Петербургский
государственный
горный университет

К.Р. Аргимбаев,
аспирант горного
факультета
ФГБОУ ВПО
Санкт-Петербургский
государственный
горный университет

* Адрес для корреспонденции: Diamond-arg@mail.ru

по разрезу неодинакова, то можно выделить ряд зон по интенсивности окислительно-восстановительных условий.

Интенсивное химическое окисление органических компонентов происходит в верхней зоне прудка хвостохранилища, зоне капиллярного насыщения и приповерхностной части водоносного горизонта, приуроченного к техногенным пескам, где сказывается влияние инфильтрации атмосферных осадков, обогащенных кислородом (рис. 1).

Наиболее активно окисление нефтепродуктов происходит в прудковой зоне хвостохранилищ в летнее время в результате взаимодействия с атмосферным кислородом и инсоляции. Известно, что наибольшей сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам, содержащимся в промышленных стоках, обладают сухие и маловлажные породы. По мере возрастания степени водонасыщения породы, в том числе и песчаной, будет происходить падение сорбционной активности по отношению к полярным компонентам нефтепродуктов. Насыщенные водой техногенные отложения связывают только так называемое "остаточное" количество нефтепродуктов в форме жидкой фазы. Это количество нефтепродуктов определяется величиной их растворимости в воде и сорбционной способностью водонасыщенных техногенных песков. Поскольку обе составляющие "остаточного количества" нефтепродуктов незначительны по сравнению с их содержанием в фильтрующихся через намывные пески техногенных водах, то избыток нефтепродуктов вытесняется в верхние слои породы, обладающей более низкой влажностью в зоне аэрации. Этот процесс происходит на фоне плотностной конвекции, к которой приводит различие в плотности

нефтепродуктов и воды и их плохая смешиваемость. В результате этого происходит колебание уровня капиллярного поднятия, в зоне которого образуется полоса, содержащая максимальное количество нефтепродуктов. Такие полосы, обогащенные нефтепродуктами, наблюдаются в техногенных песках непосредственно над уровнем грунтовых вод, что фиксируется в процессе бурения по изменению цвета песка (он становится черного цвета), а также по специфическому запаху. Доступ атмосферного кислорода в эту зону затруднен в связи с существованием пленки нефтепродуктов в капиллярной части техногенного водоносного горизонта, а при отсутствии доступа кислорода воздуха и света химическое окисление нефтепродуктов практически не происходит. В связи с этим в нижней части разреза техногенных песков и озерно-ледниковых отложений основания хвостохранилищ формируется восстановительная зона.

Вне контура хвостохранилищ в зоне капиллярного поднятия водоносного горизонта озерно-ледниковых отложений существует окислительная обстановка, поскольку в этой части разреза присутствует зона свободного водообмена (рис. 1). Ниже уровня подземных вод, в связи с затрудненными условиями аэрации, окислительные условия сменяются на восстановительные (рис. 1). Необходимо отметить, что мощность зоны аэрации зависит от рельефа местности и гранулометрического типа песчано-глинистых пород. Например, если в верхней части разреза озерно-ледниковых отложений залегают более глинистые разности, и этот участок находится на низких гипсометрических отметках, возможно заболачивание территории. Соответственно, уровень зоны, где отмечается восстановительная обстановка, поднимется. Таким образом, окислительной обстановкой в пределах контура характеризуются верхняя часть прудковой зоны и аэрированная часть техногенных песков до уровня воды техногенного водоносного горизонта, восстановительные условия существуют во всей толще озерно-ледниковых отложений основания и в обводненной части техногенных песков.

За контуром хвостохранилищ, если песчано-глинистые породы залегают выше уровня подземных вод в пределах капиллярной кайлы водоносного горизонта озерно-ледниковых отложений, они характеризуются окислительной обстановкой, ниже - восстановительной.

Переходной можно считать зону, связанную с сезонными колебаниями уровней подземных вод. Областью разгрузки водоносного гори-

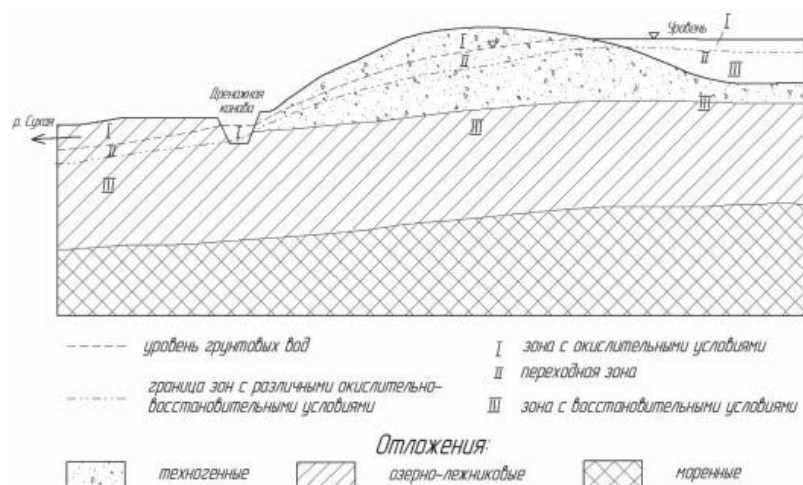


Рис. 1. Схематизация окислительно-восстановительных условий в районе размещения хвостохранилища ОАО «ММК».

зонта в озерно-ледниковых отложениях является р. Сухая, окислительно-восстановительные условия в воде реки и ее придонной части требуют дополнительного изучения.

Результаты и их обсуждение

В связи с выделением зон с различной окислительно-восстановительной обстановкой представляется необходимым проанализировать изменения свойств пород основания хвостохранилищ и части разреза озерно-ледниковых отложений, залегающих вне их контура.

Результаты опробования, проведенного за контуром накопителя отходов, свидетельствуют о существовании в озерно-ледниковых отложениях нескольких зон. Разделение на различные зоны можно провести уже на основе визуального анализа песчано-глинистых пород, залегающих выше и ниже уровня грунтовых вод. Выше уровня грунтовых вод песчано-глинистые породы имеют желто-коричневый, желтый, бурый цвет, со стяжениями и прожилками охристого цвета, постепенно по глубине происходит изменение окраски пород, появляется серая окраска в породах, ниже уровня воды в породах преобладает серый цвет, на глубине 4,0-5,0 м сизый и голубоватый.

Дальнейшее сопоставление изменения свойств песчано-глинистых пород, залегающих выше и ниже поверхности грунтовых вод и разделенных визуально по цвету, позволяет сделать определенные выводы. Верхняя часть рассматриваемых отложений имеет большую агрегированность, по гранулометрическому составу это чаще супесчаные и суглинистые разности, более трещиноватые, комковатые. Для них характерны меньшие значения влажностей, не превышающие 30 %, более устойчивая консистенция, меньшие значения числа пластичности (в пределах от 5 до 7), а также более высокие значения коэффициента фильтрации - 0,05-0,16 м/сут. Прочность этих отложений выше прочности пород, залегающих ниже уровня воды. Параметры прочности составляют сцепление 0,019-0,068 МПа, угол внутреннего трения 5-10°. Для последних наблюдается повышение дисперсности; по гранулометрическому составу они представлены более глинистыми разностями, влажность породы 40-60 %, в отдельных случаях показатель консистенции превышает 2, что свидетельствует о явно неустойчивой консистенции, число пластичности достигает 29. Величина коэффициента фильтраций составляет 0,04-0,009 м/сут. Для глинистых пород, залегаю-

Ключевые слова:

хвостохранилища,
гидрохимический
режим,
накопитель,
окислительно-
восстановительные
условия

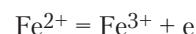
щих ниже уровня грунтовых вод интервал изменения параметров прочности - сцепление 0,018-0,025 МПа, угол внутреннего трения 0-4°.

В разрезе основания хвостохранилища (внутри контура) наблюдается в большинстве случаев снижение прочности глинистых пород.

Аналогичным образом можно проследить изменение цвета техногенных песчаных отложений. Выше уровня воды в техногенном водоносном горизонте прослеживаются пески желтого, желто-коричневого цвета, в районе капиллярного поднятия наблюдается черная окраска, а ниже уровня грунтовых вод техногенные пески имеют серый цвет с темными, сизыми прослойками.

Известно, что качественными показателями окислительно-восстановительной среды являются различные минералы-индикаторы, среди которых особое место занимают минералы железа, благодаря своей яркой окраске. Железо является одним из наиболее распространенных неорганических соединений, обладающих способностью менять валентность в пределах окислительно-восстановительного потенциала, характерного для природных и техногенных вод.

Потенциал-задающей является система:



Это означает, что железо в песчано-глинистой породе может быть трехвалентным (окисленным) и двухвалентным (восстановленным). В верхней части разреза озерно-ледниковых отложений, где присутствует свободный кислород, минералы трехвалентного железа имеют желтую, коричневую, бурую окраску и легко узнаются по цвету и по присутствию в разрезе охристых конкреций, пятен и разводов.

Различие химических свойств окисленных и восстановленных форм железа обуславливает его поведение в подземных водах [3]. Окисленная трехвалентная форма железа легко подвергается гидролизу и при значениях рН, характерных для подземных вод, содержание его ничтожно. В присутствии кислорода в щелочной, нейтральной и даже слабокислой среде железо переходит в окисную форму и выделяется из раствора в виде цементирующих породу соединений. Существование верхней зоны в аэрированной части разреза озерно-ледниковых отложений можно объяснить протекающими в ней эпигенетическими процессами окисления, в результате которых происходит цементация породы окисными соединениями железа, придающими отложениям боль-

шую прочность и агрегированность. Особенно существенные изменения происходят в глинистых породах в восстановительных условиях без доступа атмосферного кислорода, где осуществляется переход окисных соединений в закисные, окристаллизованное железо переходит в аморфное состояние. Доказательством существования растворенного двухвалентного железа в поровых водах озерно-ледниковых глинистых отложений, залегающих ниже уровня грунтовых вод, служит появление желто-коричневой окраски у образцов серого цвета, отобранных из зоны в восстановительной обстановке, после обработки их соляной кислотой. При этом появляется запах сероводорода, что свидетельствует о наличии сульфида железа в глинистой породе. Поскольку соединения двухвалентного железа имеют зеленую, сизую, синеватую, серую окраски, то и глинистые породы нижней части разреза озерно-ледниковых отложений приобретают соответствующую окраску.

Уменьшение прочности, увеличение дисперсности этих отложений вероятнее всего связано с разрушением цементирующих соединений в восстановительных условиях.

Таким образом, если в песчано-глинистых породах имеются соединения трехвалентного железа, то оно служит окислителем и восстанавливается до двухвалентного состояния, а органические соединения при этом окисляются.

Заключение

По результатам исследований нами сделан вывод о том, что за период эксплуатации накопителей отходов наблюдается тенденция к постепенному снижению прочности глинистых пород основания, особенно отчетливо она выражается для образцов, отобранных непосредственно из-под намытых песков.

Использование накопителей отходов приводит к изменению окислительно-восстановительной обстановки в районе размещения, усилению восстановительных процессов вследствие ухудшения аэрации и повышенного содержания органического вещества, что приводит к изменению агрегатного состояния, структуры, физического состояния, проницаемости и прочности глинистых пород.

Литература

1. Мелентьев В.А. Намывные гидротехнические сооружения / В.А. Мелентьев, Н.П. Калпашников, Б.А. Волнин. М.: Энергия, 1973. 247 с.
2. Звягинцев Д.Г. Почва и микроорганизмы. М.: МГУ, 1987. 286 с.
3. Мироненко В.А. Динамика подземных вод. Изд. 3-е. М.: МГУ, 2001. 519 с.



G.A. Holodnyakov, K.R. Argimbaev

PROCESSING PLANT WASTE STORAGE INFLUENCE ON SURROUNDING AREA

Waste storages accumulate a lot of different components which cause significant changes of hydrochemical conditions on large areas. This leads to deterioration of

redox processes in the storages area. It also leads to recovery processes due to the deterioration of aeration. The high content of organic matter causes a change in physical state, structure,

physical condition, permeability and rock strength.

Key words: tailing pit, hydrochemical mode, accumulator, redox conditions

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ искусственного водоема Азат и оценка КАЧЕСТВА ВОДЫ индексными методами

**Определены гидрохимические показатели качества воды
проточного водохранилища Азат за 2006-2009 гг.
Дана оценка качества воды водохранилища
индексными методами.**

Введение

Проточное водохранилище Азат расположено в Араратском регионе в середине русла р. Азат. Оно эксплуатируется с 1976 г. Водоохранилище имеет площадь 2,85 км², общий объем воды 70 млн. м³, полезный объем 60,8 млн. м³, водопропускная способность 34,5 м³/сек. Водоохранилище в основном питается от р. Азат.

Водоохранилище Азат является основным водохранилищем для системы орошения региона Арташат и предусмотрено для орошения 10 тыс. гектаров угодий, используется также для энергетических и рыбохозяйственных целей [1].

Целью работы является исследование экологического состояния проточного водохранилища Азат за 2006-2009 гг. на основании гидрохимических показателей и оценка качества воды индексными методами.

Материалы и методы исследования

Отбор проб осуществлялся около плотины водохранилища Азат в 2006-2009 гг. ежемесячно. Отбор и хранение проб проводилось согласно методикам [2, 3].

В пробах были определены рН, минерализация, жесткость воды, величины БПК₅ и ХПК, содержание растворенного кислорода, главных ионов (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻), биогенных веществ (Si, P (в виде фосфат иона), неорганические соединения азота), а также содержание Fe, Al, Cu, Zn, V, Cr, Mn, Se, Br, Sr, Cd, Pb, Sn, Mo, As, Co, Ni.

Т.Г. Дерцян*,
соискатель,
Ереванский
государственный
университет

Л.А. Маргарян,
кандидат химических
наук, преподаватель,
Ереванский
государственный
университет

С.Г. Минасян,
заместитель
директора по науке,
Центр мониторинга
воздействий
на окружающую
среду

Г.П. Пирумян,
доктор технических
наук, профессор,
заведующий к
афедрой
Экологическая химия,
химический
факультет,
Ереванский
государственный
университет



Гидрохимические исследования проводились согласно методикам [2-4].

Использовались реагенты марки «хч» или «чда». Все лабораторные измерения проводились при комнатной температуре (20±0,5 °С).

Индексы качества воды. На основании полученных гидрохимических показателей была определена степень загрязненности водохранилища Азат индексными методами. Для этого использовались индексы качества воды (ИКВ), которые различаются по структуре, применимости и используемым подходам [5, 6]. Применялись Индекс загрязненности воды (ИЗВ), Орегонский индекс качества воды (ОИКВ), Малайзийский индекс качества воды (МИКВ), Канадский индекс качества воды (КИКВ), Удельно-комбинаторный индекс качества воды (УКИКВ). В качестве критериев для расчета

* Адрес для корреспонденции: derdzyan.t@gmail.com

индексов использовались рыбохозяйственные нормативы качества воды [7].

ИЗВ представляет собой среднюю долю превышения ПДК по строго лимитированному числу индивидуальных ингредиентов. С помощью значений ИЗВ можно получить предварительную картину экологического состояния водного объекта и сравнить загрязненность воды в различных частях данного водного объекта или сравнить качество воды в разных водных объектах [5]. С помощью ИЗВ возможно получить краткую информацию об уровне загрязненности воды водного объекта, об эвтрофных процессах, происходящих под природными и антропогенными воздействиями внутри водного объекта, о их скорости и последствиях.

Для расчета ИЗВ используются значения следующих параметров: растворенный кислород, БПК₅, N-NO₂⁻, N-NH₄⁺, Cu, нефтепродукты. При отсутствии данных по нефтепродуктам используются данные по ванадию. ОИКВ основан на содержании общего азота и фосфора в воде и дает информацию о воздействии коммунально-бытовых и сельскохозяйственных сточных вод на природные водные объекты [5]. ОИКВ можно применять как для обнаружения сезонных изменений экологического состояния данного водного объекта, так и для долгосрочных исследований и прогнозов. В этом индексе присутствует подход, применение которого в расчетах многих показателей качества воды не позволяет обнаружить небольшие, специфические изменения водного объекта. Поэтому используется как можно меньшее количество показателей, сочетание которых может комплексно оценить качество воды.

Ключевые слова:

гидрохимические
показатели,
индексы качества
воды,
предельно
допустимые
концентрации

Для расчета ОИКВ используются значения температуры и минерализации воды, pH, растворенного кислорода, насыщенности кислородом, общего фосфора, суммарного значения аммонийного и нитратного азота (параметры, обязательные для расчета индекса).

МИКВ дает начальную информацию о водном объекте. Он учитывает почти те же показатели, которые используются в ОИКВ, но акцент ставится на изменении содержания взвешенных веществ [5]. МИКВ используется для приблизительной оценки качества воды и для начальной оценки пригодности водопользования в разных отраслях хозяйства. Для расчета МИКВ используются данные pH, насыщенности кислородом, концентрации взвешенных веществ, БПК₅, ХПК и N-NH₄⁺ (параметры, обязательные для расчета индекса).

КИКВ и УКИКВ - комплексные относительные показатели степени загрязненности воды, которые рассчитываются по наиболее распространенным в поверхностных водах загрязняющим веществам (от четырнадцати и более) и показывают долю загрязняющего эффекта, обусловленную их одновременным присутствием. В КИКВ и УКИКВ учитывается возможность, кратность и предел загрязнения. С помощью этих индексов можно распределить водные объекты по пригодности к водопользованию [5, 6].

Для расчета КИКВ и УКИКВ используются данные о концентрациях растворенного кислорода, нефтепродуктов, БПК₅, ХПК, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻, N-NH₄⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Si, Na, K, Mg, Ca, минерализация, B, Br, Al, Fe, Cu, Zn, Cr, Mn, Cd, Se, V, Ni, Co, Pb, As,



Таблица 1

Значения индексов и соответствующие им классы

Индекс Класс	Индекс загрязненности воды	Орегонский индекс качества воды	Малайзийский индекс качества воды	Канадский индекс качества воды	Удельно- комбинаторный индекс качества воды
1 класс	очень чистая <0,3	условно чистая 100-90	условно чистая >92,7	условно чистая 100-95	условно чистая
2 класс	чистая 0,3-1,0	слабо загрязненная 89-85	слабо загрязненная 92,7-76,5	слабо загрязненная 94-80	слабо загрязненная
3 класс	умеренно загрязненная 1,0-2,5	загрязненная 84-80	загрязненная 76,5-51,9	загрязненная 79-65	загрязненная
4 класс	загрязненная 2,5-4,0	грязная 79-60	грязная 51,9-31,0	грязная 64-45	грязная
5 класс	грязная 4,0-6,0	экстремально грязная 59-10	экстремально грязная <31,0	экстремально грязная 44-0	экстремально грязная
6 класс	очень грязная 6,0-8,0	—*	—	—	—
7 класс	экстремально грязная >8,0	—	—	—	—

Примечание: * - ОИКВ, МИКВ, КИКВ, УКИКВ индексы имеют пятибальную классификацию.

Ba, Sb, Mo. В этих индексах учитываются кратность превышения допустимых норм загрязнителя и повторяемость случаев загрязненности.

В табл. 1 приведены значения индексов и соответствующие им классы загрязненности воды.

Результаты и их обсуждение

Гидрохимические исследования водохранилища Азат за 2006-2009 гг. показали, что вода в нём основная, мягкая, с удовлетворительным кислородным режимом (табл. 2).

Минерализация воды низкая, но за указанный период колеблется в достаточно широком диапазоне.

Значения БПК₅ и ХПК, характеризующие содержание органических соединений в водохранилище, в среднегодовом разрезе не превышали нормативы [7]. Отдельные отклонения от норматив наблюдались в различные месяцы для значений БПК₅. Превышения отмечались в апреле 2006 г. (в 2,07 раза) и в июне 2007г. (в 1,4 раза).

За указанный период значение БПК₅ имело тенденцию понижения, а значение ХПК имело колебательный характер.

Содержание нитратного азота в течение 2006-2009 гг. находилось в пределах ПДК. Превышения нитритного азота отмечались в

2006 и 2008 гг. В 2006 г. превышения наблюдались в апреле, сентябре и ноябре (1,6; 6,8; 1,8 ПДК), а в марте и октябре 2008 г. - 1,4 ПДК. Превышение ПДК имело место также и по аммонийному азоту - 7,98 ПДК и 2,97 ПДК в апреле 2008 г. и апреле 2009 г., соответственно. Содержание PO₄³⁻ за весь период исследований находилось в пределах ПДК.

Содержание Si повысилось в марте и апреле 2008 г. (1,3 ПДК) и в апреле 2009 г. (1,4 ПДК).

Содержание Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ и Cl⁻ за весь период оставалось в пределах ПДК. Содержание HCO₃⁻ с 2006-2008 гг. возрастало, в 2009 г. значительно снизилось, но, в основном, имело колебательный характер.

Содержание Al в исследуемый период значительно превысило ПДК (до 10), но наблюдалось резкое понижение его концентрации с 2006 по 2009 гг. (2006г - 5,65 ПДК, 2009г. - 1,68 ПДК) (табл. 2).

Концентрация Cu за весь период наблюдений колебалась, достигая в отдельные месяцы 2-3 ПДК.

В водохранилище наблюдалась большая концентрация V, которая превысила ПДК в 4-23,5 раза, но видна тенденция к её снижению с 2006 по 2009 гг. (2006 г. - 13,8 ПДК, 2009 г. - 7,9 ПДК).

Концентрация Mn в разные месяцы превысила ПДК (1,3-30 ПДК). Превышения, в основном, наблюдаются осенью.

Таблица 2

Некоторые гидрохимические показатели воды проточного водохранилища Азат за 2006-2009 гг.

Показатели, мг/л	ПДК	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.
pH	6,5-8,5	9,13	8,9	8,82	8,67
Растворенный кислород	>6	10,54	8,97	8,27	9,46
БПК ₅	3	2,91	2,88	1,77	2,14
ХПК	30	9,60	8,39	12,30	10,93
Нитратный азот	9	0,45	1,85	0,24	0,11
Нитритный азот	0,024	0,0456	0,0098	0,0250	0,0070
Аммонийный азот	0,39	0,100	0,133	0,566	0,213
Si	10,4	9,60	8,39	12,30	10,93
PO ₄ ³⁻	3,5	-	0,03	0,01	0,06
Na ⁺	120	37,29	21,28	20,93	15,98
Mg ²⁺	40	10,94	7,33	7,32	6,55
K ⁺	50	3,03	4,96	2,03	1,74
Ca ²⁺	180	23,65	19,54	19,43	19,78
SO ₄ ²⁻	100	47,54	56,46	53,58	40,04
Cl ⁻	300	15,34	26,19	10,13	16,52
HCO ₃ ⁻	-*	93,56	94,07	108,53	69,3
Минерализация	1000	268,41	187,96	201,59	149,75
Жесткость, мгэкв/л	-	2,1	1,7	1,6	1,5
Fe	0,5	0,16	0,19	0,10	0,04
Al	0,04	0,226	0,232	0,099	0,067
Cu	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002
V	0,001	0,014	0,013	0,010	0,008
Cr	0,001	0,0008	0,0007	0,0007	0,0008
Mn	0,01	0,027	0,079	0,036	0,007
Co	0,01	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002
Ni	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
Zn	0,01	0,007	0,003	0,001	0,002
As	0,05	0,002	0,002	0,000	0,001
Br	0,2	0,04	0,04	0,03	0,02
Se	0,001	0,0005	0,0013	0,0005	0,0006
Pb	0,1	0,0002	0,0003	0,0001	0,0001
Mo	0,5	0,010	0,001	0,001	0,004
Cd	0,005	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001
Sn	0,66	0,00005	0,000055	0,00006	0,00001
Sb	0,05	0,0008	0,0003	0,0004	0,0002
Ba	2	0,021	0,029	0,025	0,019
Sr	2	0,26	0,28	0,23	0,19
B	-	0,11	0,09	0,09	0,06

Примечание: * – данные параметры не имеют установленных рыбохозяйственных ПДК.

Высокое содержание Se наблюдалось в мае-июле 2007 г. (2,5; 1,3; 2 ПДК) и в июне 2009 г. (1,9 ПДК). В остальные месяцы превышения не отмечены.

Повышенные концентрации Cr наблюдалось лишь в ноябре 2008 г. (1,7 ПДК).

За 2006-2009 гг. исследовалось также содержание Fe, Co, Ni, Zn, As, Br, Pb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Sr - элементов, концентрации которых за весь период наблюдений оставались в пределах ПДК.

Данные о классификации степени загрязненности водохранилища Азат по индексам качества воды приведены в *табл. 3*.

По данным комплексной оценки загрязненности водохранилища за 2006-2009 гг. понизилась. Минимальное загрязнение наблюдалось в 2009 г.

По оценкам ИЗВ степень загрязненности водохранилища с 2006-2008 гг. принадлежала IV классу (загрязненная), а в 2009 г. - III классу (умеренно загрязненная), т.е. наблюдалось постепенное понижение загрязненности водохранилища с 2006 по 2009 г.

По оценкам ОИКВ загрязненность водохранилища в 2005 г. принадлежала V классу (экстремально грязная), а в 2007-2009 гг. - IV классу (грязная).

По оценкам МИКВ водохранилище принадлежит II классу (слабо загрязненная), что означает возможность использования воды водохранилища для водоснабжения (после предварительной очистки), рекреационных целей и рыбоводства.

По оценкам КИКВ и УКИКВ вода в водохранилище в 2006-2009 гг. относилась к III классу (загрязненная), а в 2009 г. - II классу (слабо загрязненная).

Заключение

Гидрохимическая и комплексная оценка качества воды искусственного водохранилища Азат с использованием норм для водоемов рыбохозяйственного назначения показала, что наблюдается понижение загрязненности воды водохранилища за 2006-2009 гг.

Литература

1. Ресурсы поверхностных вод СССР. Бассейн р. Аракс (1973) М.: Гидрометеоиздат, т.9, вып. 2, 470 с.
2. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition USA. Edited by Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton. 1998. p. 1.27-3.52

Таблица 3

Классификация степени загрязненности водохранилища Азат

Индекс качества воды	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.
Индекс загрязненности воды	3,24 4 класс	2,72 4 класс	2,52 4 класс	1,94 3 класс
Орегонский индекс качества воды	57,10 5 класс	60,81 4 класс	76,37 4 класс	76,55 4 класс
Малайзийский индекс качества воды	79,82 2 класс	86,04 2 класс	85,94 2 класс	88,19 2 класс
Канадский индекс качества воды	68,99 3 класс	70,26 3 класс	73,68 3 класс	81,87 2 класс
Удельно-комбинаторный индекс качества воды	2,12 3 класс	2,07 3 класс	2,01 3 класс	1,64 2 класс



3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Главное управление гидрометеорологической службы при Совете Министров СССР. (1977) Л.: Гидрометеоиздат, 542с.
4. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам, Москва, Энциклопедический справочник, 2000 г.
5. Маргарян Л.А.). Комплексная оценка качества поверхностных вод при помощи компьютерного моделирования. / Л.А. Маргарян, С.Г. Минасян, Г.П. Пирумян //

- Вода и экология: проблемы и решения. 2009. Вып. 3. С. 50-61.
6. Л.А. Маргарян. Сравнение канадского и удельно-комбинаторного индексов качества воды при оценке загрязненности р. Раздан / Л.А. Маргарян, С.Г. Минасян, Г.П. Пирумян "Вода и экология: проблемы и решения. 2008. Вып. 3. С. 57-64.
 7. Рыбоохрана, Сборник нормативных актов, Министерство рыбного хозяйства СССР, М.; Юрид. лит, 1988.



T.G. Dertsyan, L.A. Margaryan, S.G. Minasyan, G.P. Pirumyan

HYDROCHEMICAL EVALUATION OF AZAT POND ECOLOGICAL STATE AND WATER ASSESSMENT BY INDEX METHODS

Hydrochemical parameters of water quality for Azat reservoir within the period of 2006-

2009 have been studied. The water quality has been estimated by index methods.

Key words: hydrochemical index, water quality indices, the maximum permissible concentration