






Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	4	
Название статьи					Страницы	Цит.
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	ХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС ВЕЩЕСТВ В ВОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЦИМЛЯНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Шаврак Е.И., Фесенко Л.Н., Генераленко И.А.				3-8	2
	ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ В ИВАНЬКОВСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ Кочарян А.Г., Лебедева И.П., Шашков С.Н.				9-15	0
	ПРОЦЕССЫ СЕДИМЕНТАЦИИ И АККУМУЛЯЦИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В РУСЛЕ Р. ШЕКСНА В ПРЕДЕЛАХ Г. ЧЕРЕПОВЕЦ Герман А.В., Законнов В.В., Шелепчиков А.А., Фешин Д.Б., Бродский Е.С.				16-20	2
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ						
	МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНОМ ОБЪЕКТЕ Перекальский В.М., Абрамов Н.Н.				21-25	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Соколов Э.М., Шейнкман Л.Э., Дергунов Д.В.				26-32	2
	ОСОБЕННОСТИ ОЗОНИРОВАНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ Разумовский С.Д., Гриневич Т.В., Коровина Г.В.				33-38	1
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ						
	ПАССИВНЫЙ ПРОБООТБОР В АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ СРЕД Комарова Т.В.				39-54	0
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	ПИЯВКИ (HIRUDINEA) В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КАВКАЗА Шаповалов М.И., Моторин А.А., Тхабисимова А.У.				61-67	1
	ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА АЗОТА НА РОСТ И СОСТОЯНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОГО АППАРАТА ЗЕЛЁНОЙ ВОДОРОСЛИ CHLAMYDOMONAS REINHARDTII Кузнецова А.В., Погосян С.И., Воронова Е.Н., Конюхов И.В., Рубин А.Б.				68-76	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	МОДИФИЦИРОВАНИЕ БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПРИМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ Конькова Т.В., Алехина М.Б., Садыков Т.Ф., Михайличенко А.И., Либерман Е.Ю.				77-81	3
	ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД Алексеев Е.В.				82-87	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПОЧВ Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Сытарь Т.С., Зуева О.М.				88-92	2
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ						
	О ЗАВИСИМОСТИ ГИДРАТНОГО ЧИСЛА ИОНА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СМЕСЕЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ, РАДИУСА И ЗАРЯДОВЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИОННЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА				93-98	0



<i>Бестереков У.Б., Петропавловский И.А., Большбек А.А., Камбарова Г.А., Ермаков С.Р.</i>		
SHORT COMMUNICATIONS		
	МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ОТРАБОТАННОЙ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ <i>Храмова И.А., Шулаев М.В.</i>	99-104 0
	СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ЗООБЕНТОСА И ДРИФТА БЕСПОЗВОНОЧНЫХ В СРЕДНЕЙ ЧАСТИ РЕКИ МЁША (ПЕСТРЕЧИНСКИЙ РАЙОН, РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН) <i>Кашеваров Г.С., Хабибуллина Г.И.</i>	105-109 1
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ		
	ВОЗМОЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ВОДЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОМПЛЕКТНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ СОВМЕСТНО С ПОЛЕВЫМ КОЛОРИМЕТРОМ <i>Муравьев А.Г., Данилова В.В., Осадчая Н.А., Мельник А.А.</i>	110-113 0
SHORT COMMUNICATIONS		
	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕКИ ЧОВЬЮ В ЧЕРТЕ ГОРОДА СЫКТЫВКАР <i>Мазур В.В., Доровских Г.Н.</i>	114-117 1
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ РЕКИ АХУРЯН В ПЕРИОД 2007-2008 ГОДЫ <i>Гулян К.Э., Минасян С.Г., Пирумян Г.П.</i>	118-122 0

ХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС ВЕЩЕСТВ В ВОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЦИМЛЯНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Рассмотрен химический баланс веществ в водной составляющей Цимлянского водохранилища в 2001-2009 гг.

Проведена сравнительная характеристика источников пополнения и расходования ресурсов водохранилища, а также внутриводоемных процессов. Проанализированы взаимосвязи между основными составляющими химического баланса.

Введение

Формирование гидрохимического режима любого водоема происходит в результате поступления в него веществ извне с атмосферными осадками, поверхностным и подземным стоком, а также вследствие внутриводоемных процессов (абразии берегов, продукции, деструкции, седиментации и диффузии из донных отложений) и антропогенного влияния. Для оценки взаимосвязей водоема и окружающей его природной среды часто используют метод химического баланса. При этом рассчитывают количество вещества, поступающего от всех внешних источников, и сравнивают его с выносом из водоема. По разности прихода и расхода получают невязку баланса, включающую в себя аккумуляцию ингредиентов в водной фазе и трансформацию их в результате внутриводоемных процессов. Аккумуляция в водной фазе связана с увеличением или уменьшением запаса вещества в водохранилище при изменении его объема за расчетный период. Внутриводоемная трансформация соединений обусловлена их участием в продукционно-деструкционных, седиментационных и диффузионных процессах.

Целью данной работы является идентификация с помощью балансового метода материальных потоков и внутриводоемных процессов, вносящих наибольший вклад в формирование гидрохимического режима Цимлянского водохранилища (ЦВ). Были рассмотрены химические балансы водной

Е.И. Шаврак*,

кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии Волгодонского инженерно-технического института, ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Л.Н. Фесенко,

доктор технических наук, заведующий кафедрой водного хозяйства предприятий и населенных мест, ГОУ ВПО Южно-Российский государственный технический университет

И.А. Генераленко,

ведущий специалист отдела водопользования, ФГУ Управление водными ресурсами Цимлянского водохранилища

составляющей ЦВ за 2001-2009 гг. При этом использована официальная информация Цимлянской гидрометеообсерватории – подразделения ГУ «Ростовский ЦГМС-Р» (сведения о водных балансах ЦВ), ФГУ Управление водными ресурсами Цимлянского водохранилища (УВРЦВ) (данные о составе водных стоков, количественные характеристики абразийных процессов), ФГУ Государственная станция агрохимической службы «Цимлянская» (сведения о составе почвы, поступающей в воду ЦВ вследствие абразии берегов). Поступление веществ с атмосферными осадками, выпадающими на поверхность ЦВ, рассчитано по составу осадков на Европейской территории России [1]. Из-за отсутствия информации о составе испарений с поверхности водоема потери ингредиентов в их составе не учитывались.

Материалы и методы исследования

Втабл. 1 приведены количественные характеристики основных входящих и выходящих из ЦВ материальных потоков за 2001-2009 гг.

В соответствии с [2] в состав приходных статей водного баланса ЦВ включены: общий приток воды к водохранилищу и осадки на зеркало водохранилища. К расходным статьям относятся: безвозвратные отъемы воды из водохранилища на нужды водохозяйственного комплекса (ВХК), потери воды на испарение с поверхности водохранилища, переброска стока в другие бассейны, поступление воды в нижний бьеф, в том числе фильтрация через основание, берега, плотину гидроузла и неплотности затворов водосбросных сооружений, сбросы через турбины гидроэлектростанции и подача воды через судоводные шлюзы. В случае расхождения статей водного баланса за период фактической эксплуатации водохранилища такое расхождение, согласно [2], указывалось как неуч-

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

Таблица 1

Количественные показатели материальных потоков, формирующих гидрохимический режим ЦВ

Материальный поток	Характеристики потоков								
	Годы								
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
	Приход воды, км ³ в год								
р. Дон	16,9	15,9	21,2	21,8	25,0	25,1	18,0	18,6	13,1
Боковая приточность	0,60	0,7	2,2	1,2	0,9	0,8	0,4	0,7	0,5
Осадки	1,4	1,1	1,1	1,6	1,3	1,0	0,9	1,0	1,1
Сбросы предприятий	0,011	0,011	0	0,011	0,012	0,013	0,012	0,015	0,014
Итого:верхний бьеф	18,9	17,7	24,5	24,6	27,2	26,9	19,3	20,3	14,7
Масса смываемого в водохранилище слоя плодородной почвы, тыс.т/год									
Абразия берегов	604	236	321	691	275	75	204	269	59
Расход воды, км ³ в год									
Поверхностный сток через ГЭС	13,6	12,8	14,8	16,7	18,9	17,3	12,7	12,0	10,4
Расходы на шлюзование	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Потери на фильтрацию	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Испарение	2,1	2,0	2,0	2,4	2,4	2,7	2,7	2,1	2,2
Нужды ВХК	1,9	2,1	2,1	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	1,9
Переброска стока в другие бассейны	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Итого:нижний бьеф	19,1	18,5	20,4	22,6	24,7	23,4	18,9	17,7	16,1
Неучтенные статьи водного баланса, в т.ч	-0,2	-0,8	4,1	2,0	2,5	3,5	0,4	2,6	-1,4
Изменение объема воды в чаше водоема ($\Delta V_{ЦВ}$)	-0,3	-1,4	2,0	-0,2	0,1	0,6	-1,8	0,9	-2,8
Невязка баланса в объеме	0,1	0,6	2,1	2,2	2,4	2,9	2,2	1,7	1,4
Невязка баланса в объеме,%	1	3	9	9	9	11	11	8	10

тенные статьи водного баланса. Если учтенные приходные статьи баланса превышали расходные, расхождение водного баланса имело положительное значение, и отрицательное значение, если расходные статьи превышали приходные. Согласно официальной информации о водном балансе ЦВ, неучтенные статьи включали в себя изменение объема воды в чаше водохранилища и невязку баланса.

Ориентировочную массу ежегодно смываемой в водохранилище из-за абразии берегов плодородной почвы определяли по формуле:

$$M_k = L \times n_k \times h \times \rho ,$$

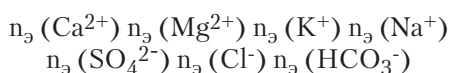
где M_k - масса почвы, поступившей в ЦВ с продуктами абразии берегов в k -й год, тонн; L – общая протяженность береговых склонов ЦВ, подверженных переформированию (согласно «Схеме первоочередных мероприятий по берегоукреплению Цимлянского водохранилища», разработанной АО «Южгипроводхоз» в 1993 г., равна 165000 м); n_k - средняя

величина движения бровки коренного берега ЦВ за k -й год, м; h - ориентировочная высота ежегодно смываемого в ЦВ слоя плодородной почвы, принята за 1 м; ρ – плотность смываемой почвы, равна 1,2 т/м³.

Программа наблюдений за составом воды, осуществляемая в аккредитованной гидрохимической лаборатории ФГУ УВРЦВ, включает в себя отбор проб воды на акватории ЦВ и в его притоках во все основные фазы водного режима и определение в них более 40 ингредиентов. При оценке химического баланса ЦВ нами учитывались минеральные и органические вещества, биогенные элементы, тяжелые металлы. В качестве характеристики их содержания в воде рассматривались усредненные за соответствующий год концентрации.

В группу минеральных веществ входили сульфаты, хлориды и гидрокарбонаты кальция, магния, натрия, калия. В целях обеспечения адекватности балансовых расчетов по минеральным веществам предварительно осуществлялась проверка выполнения урав-

нения электронейтральности для основных ионов:



Невязка баланса основных ионов при этом была незначительна и составляла в среднем 6 %, что может быть объяснено погрешностями применяемых методов анализа. Общее содержание минеральных веществ (Σ и, мг/дм³) находили путем сложения концентраций основных ионов:

$$\Sigma\text{и} = C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}} + C_{\text{K}^{+}} + C_{\text{Na}^{+}} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + \\ + C_{\text{Cl}^{-}} + C_{\text{HCO}_3^{-}}$$

Концентрацию органического вещества ($C_{\text{ОВ}}$) рассчитывали на основании величины химического потребления кислорода (ХПК), определенной бихроматометрическим методом [3]:

$$C_{\text{ОВ}} = 0,75 \text{ ХПК, мг/дм}^3$$

В группе биогенных элементов учитывали азот минеральный ($N_{\text{мин}}$) и фосфор минеральный ($P_{\text{мин}}$). Их концентрации (мг/дм³) определяли по формулам:

$$C(N_{\text{мин}}) = 14 * \left(\frac{C_{\text{NH}_4^{+}}}{18} + \frac{C_{\text{NO}_3^{-}}}{62} + \frac{C_{\text{NO}_2^{-}}}{46} \right) \\ C(P_{\text{мин}}) = 31 * \frac{C_{\text{PO}_4^{3-}}}{95}$$

где $C_{\text{NH}_4^{+}}$, $C_{\text{NO}_3^{-}}$, $C_{\text{NO}_2^{-}}$, $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ - содержание в воде ионов аммония, нитратов, нитритов и фосфатов, мг/дм³, соответственно.

Таблица 2

Качественные показатели основных материальных потоков ЦВ(2001-2009 гг)

Содержание ингредиентов в водной фазе, мг/дм ³							
Материальный поток	Σ и	ОВ	Биогенные элементы		Тяжелые металлы		
			$N_{\text{мин}}$	$P_{\text{мин}}$	Fe(общ)	Mn^{2+}	медь
р. Дон (верхний бьеф)	552±13	24,3±3,4	0,59±0,22	0,05±0,01	0,08±0,02	0,07±0,02	0,002±0,001
притоки, в т.ч. Аксай Курмоярский	2788±195	26,6±4,2	0,52±0,21	0,025±0,012	0,06±0,02	0,18±0,04	0,002±0,001
Аксай Есауловский	2736±220	25,7±4,3	0,49±0,17	0,022±0,006	0,08±0,03	0,13±0,03	0,002±0,001
Чир	830±110	27,8±8,4	0,44±0,16	0,07±0,01	0,06±0,02	0,07±0,02	0,002±0,001
Осадки	32±2	-	1,26±0,2	-	-	-	-
Сбросы предприятий	550±150	38,8±5,7	2,33±0,5	0,17±0,05	0,45±0,1	0,34±0,15	0,007±0,002
Сток воды в нижнем бьефе	476±24	23,3±3,9	0,29±0,11	0,03±0,01	0,05±0,02	0,03±0,01	0,002±0,001
Содержание водорастворимых форм ингредиентов в смываемой плодородной почве, мг/кг							
Абразия берегов	27030±2090	-	5,37±1,82	6,52±2,1	630±105	10±2,7	0,13±0,06

Группа тяжелых металлов представлена ингредиентами, содержание которых в рассматриваемых водотоках наиболее значительно: марганцем двухвалентным, железом общим и медью. В табл. 2 приведены усредненные за 2001-2009 гг. концентрации веществ, учитываемых при составлении химического баланса ЦВ. В связи с отсутствием информации о содержании в осадках органических веществ, минерального фосфора, тяжелых металлов, а также концентрации органических веществ в продуктах абразии берегов в соответствующих ячейках имеются прочерки.

Результаты и их обсуждение

Целью идентификации источников, вносящих наиболее существенный вклад в формирование гидрохимического режима ЦВ в течение рассматриваемого периода (2001-2009 гг.), нами рассматривались усредненные за эти 9 лет характеристики химического баланса (табл. 3).

Химический баланс водоема включает две составные части: приходную, рассчитываемую по притоку в водохранилище, и расходную, определяемую по истoku из водоема. В приходной части более 90 % вклада минеральных, органических веществ, биогенных элементов и тяжелых металлов дает поверхностный сток р. Дон. Необходимо отметить поступление в водохранилище с осадками соединений азота, которое составляет около 10 % от всего поверхностного притока (рис. 1 а). Вклад остальных источников в химический баланс незначителен.

Наиболее существенными направлениями расходования ресурсов ЦВ являются сток через ГЭС и безвозвратный забор воды на нужды ВХК (рис. 1 б). Их доля в расходной

Таблица 3

Элементы химического баланса ЦВ (2001-2009 гг.)

Элемент баланса	Вода, млрд. тонн /год	Растворенные ингредиенты, тонн в год						
		Σи	ОВ	Биогенные элементы		Тяжелые металлы		
				Нмин	Рмин	Fe(общ)	Mn ²⁺	медь
Приход								
р. Дон	19515	10772904	487900	11944	992	1444	1381	33
Боковая приточность	878	1197841	24083	405	50	61	87	1,2
Осадки	1158	37056	-	1459	-	-	-	-
Сбросы предприятий	11	6111	323	26	1,9	5	3,8	0,08
Переформирование берегов	-	1642	-	0,4	0,4	38	0,6	0,01
Итого	21562	12015554	512306	13834	1044	1548	1472	34,29
Расход								
Поверхностный сток через турбины ГЭС	14357	6791003	341841	4164	414	660	490	24
Расходы на шлюзование	160	76284	3744	46	4	7	5	0,3
Потери на фильтрацию	944	448047	22049	274	27	43	32	1,7
Испарение	2290							
Забор воды на народнохозяйственные нужды	1921	914621	44405	561	56	90	63	3,6
Переброска стока в другие бассейны	325	154174	7573	83	10	15	10	0,6
Итого	20000	8384129	419612	5128	511	815	600	30
Невязка								
Аккумуляция в водной фазе	-311	-165056	-5499	-34	-13	-31	-17	-0,64
Внутриводоемная трансформация	1873	3796481	98193	8740	546	764	889	4,93
ВСЕГО	1562	3631425	92694	8706	533	733	872	4,29

части составляет, соответственно, 70-80 и 8-10 % по всем ингредиентам. Следует отметить значительные потери воды с испарением, составляющие в среднем за рассматриваемый период 11,5 % от прихода воды в водоем.

По всем ингредиентам получена невязка между приходной и расходной частями баланса, варьируемая для разных веществ от 7 до 60 %. Она обусловлена как аккумуляцией ингредиентов в водной фазе, так и трансформацией их в результате внутриводоемных процессов. Поскольку для рассматриваемого периода характерно несущественное уменьшение объема воды в чаше водоема ЦВ, равное, в среднем, 1,4 %, основной вклад в невязку вносят внутриводоемные процессы. При их рассмотрении можно выделить ряд закономерностей. Так, за счет внутриводоемных процессов (седиментации, биохимического окисления) происходит уменьшение содержания минеральных и органических веществ, биогенных элементов и тяжелых металлов в воде водохранилища. Степень трансформации минеральных и органических веществ, а также меди равна 15-30% (рис. 1 в).

В то же время для биогенных элементов, марганца и железа общего она в 2-3 раза больше и составляет 50-60 %. Причина трансформации биогенных элементов заключается в том, что ЦВ – эвтрофный водоем и в нем активно протекают продукционно-деструкционные процессы. В результате происходит интенсивное потребление азота и фосфора.

Уменьшение концентрации железа и марганца в воде ЦВ по сравнению с водой речного стока р. Дон наблюдается преимущественно в верховьях водохранилища, в районе впадения в ЦВ наиболее крупного притока – р. Чир [4].

Снижение содержания марганца двухвалентного в природных водах происходит в результате его окисления до MnO_2 , выпадающего в осадок. Железо общее в поверхностных водах находится обычно в растворенной и коллоидной формах. Растворенное железо представлено соединениями Fe(II). В результате окисления они переходят в соединения Fe(III), которые, гидролизуясь, выпадают в осадок в виде $Fe(OH)_3$. При $pH \geq 8.0$ основной формой трехвалентного железа является коллоидная, в виде $Fe(OH)_3$ и комплексов с органическими веществами.



Коллоидные системы в природных водах, как правило, агрегативно устойчивы. Потеря устойчивости, сопровождающаяся коагуляцией (слипанием частиц и последующим выпадением их в осадок), может происходить при смешении водных масс с разным гидрохимическим режимом. Интенсивность коагуляции зависит от цветности, рН смешиваемых вод, а также от содержания в них взвешенных частиц. Нами проверены взаимосвязи между соответствующими показателями р. Дон, р. Чир и воды, аккумулированной в ЦВ. Установлено, что определяющим для коагуляции фактором является соотношение рН смешиваемых масс. Чем больше рН воды в р. Дон по сравнению с другими

Ключевые слова:

химический баланс, сравнительная характеристика, внутриводоемные процессы, взаимосвязи между материальными потоками

смешиваемыми водными массами, тем эффективнее происходят процессы самоочищения воды ЦВ от марганца и железа [4].

Медь в природных водах вступает в реакции комплексобразования с гуминовыми веществами, образуя растворимые, достаточно устойчивые соединения, способные мигрировать в водных массах. Этим объясняется ее относительно низкая степень трансформации (рис. 1 в).

Количественные и качественные показатели основных материальных потоков, формирующих химический баланс ЦВ (табл. 1 и 2), свидетельствуют об их изменчивости. Нами проанализированы взаимосвязи между ежегодными характеристиками учитываемых потоков.

В их качестве рассматривались валовые показатели суммарного прихода (M_i^P) и внутриводоемной трансформации (M_i^T) ингредиентов (т/год). В связи с небольшим количеством наблюдений (9 лет) использовали непараметрический метод коэффициента ранговой корреляции Спирмена. По значению коэффициентов корреляции (r) условно оценивали силу связи между показателями: $r \leq 0,4$ - слабая связь; $0,4 \leq r \leq 0,7$ - умеренная связь, $r \geq 0,7$ сильная связь [5]. В табл. 4 приведены значения коэффициентов Спирмена.

Как видно из данных табл. 4, существуют сильные положительные корреляции между ежегодными валовыми показателями суммарного прихода и внутриводоемных преобразований минеральных, органических веществ и марганца. На основании этого можно сделать следующие выводы. Во-первых, существуют генетически сходные источники поступления вышеупомянутых ингредиентов в поверхностные воды. К наиболее вероятным таким источникам относятся почвы. Во-вторых, интенсивность внутриводоемных процессов аккумуляции органоминеральных веществ и марганца тем выше, чем больше этих ингредиентов приходит с речным стоком. Следует отметить наличие сильных отрицательных связей между показателями прихода и трансформации меди и других веществ, что может быть гипотетически объяснено особенностями физико-химических процессов, протекающих при поступлении соединений меди в поверхностные воды и при их внутриводоемных превращениях.

Корреляции показателей биогенных элементов и железа с показателями других ингредиентов характеризуются слабой и умеренной связями, что указывает на наличие других значимых источников формирования состава речной воды помимо почвы.

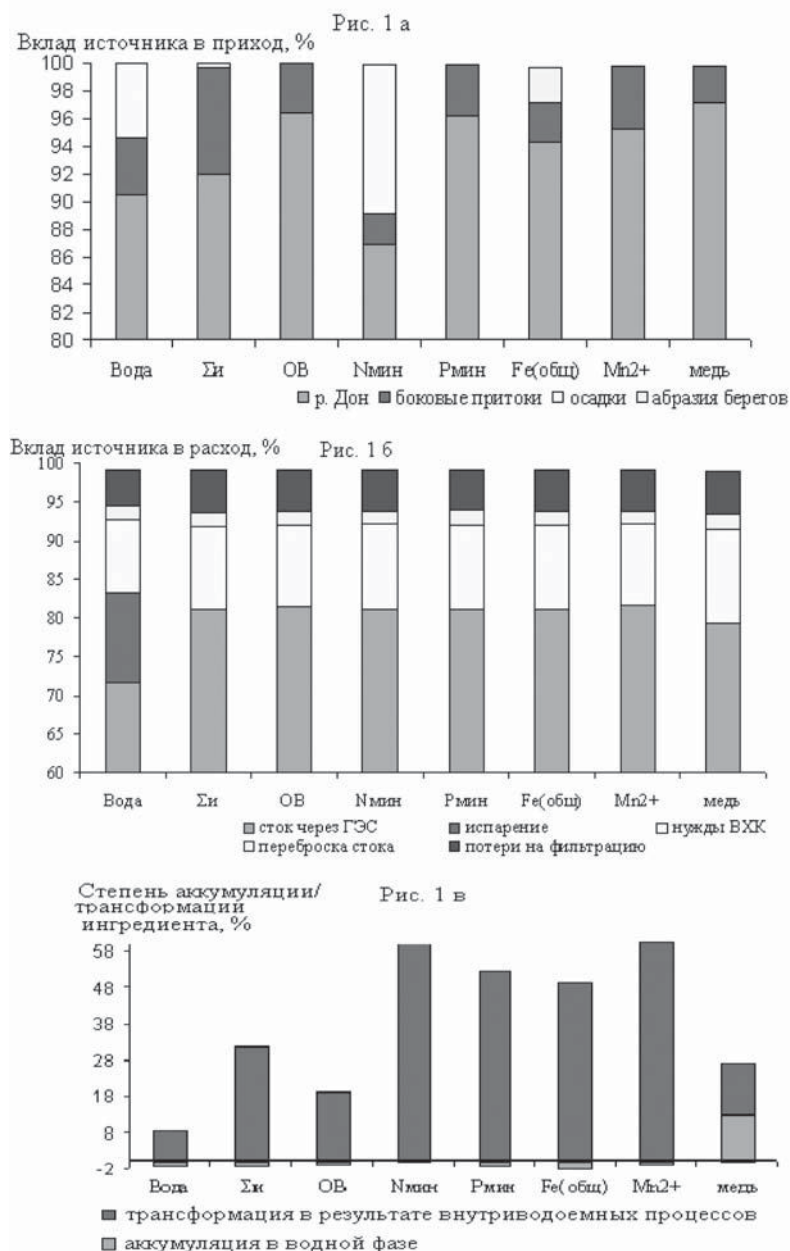


Рис. 1. Элементы химического баланса ЦВ, усредненные за 2001-2009 гг.

Таблица 4

Коэффициенты корреляции Спирмена между годовыми валовыми характеристиками потоков ингредиентов

	$M_{\Sigma И}^{II}$	M_{OB}^{II}	$M_{N_{мин}}^{II}$	$M_{P_{мин}}^{II}$	M_{Fe}^{II}	M_{Mn}^{II}	M_{Cu}^{II}	$M_{вода}^{II}$
$M_{\Sigma И}^{II}$	1	0,9	0,3	0,6	0,4	0,6	-0,9	0,9
M_{OB}^{II}	0,9	1	0,2	0,5	0,2	0,8	-0,8	0,9
$M_{N_{мин}}^{II}$	0,3	0,2	1	0,3	0	0	0,1	0,3
$M_{P_{мин}}^{II}$	0,6	0,5	0,3	1	0,6	0,4	-0,5	0,6
M_{Fe}^{II}	0,5	0,2	0	0,6	1	-0,1	-0,6	0,5
M_{Mn}^{II}	0,6	0,8	0	0,4	-0,1	1	-0,5	0,6
M_{Cu}^{II}	-0,9	-0,8	0,1	-0,5	-0,6	-0,5	1	-0,9
$M_{\Sigma И}^{T}$	0,9	0,9	0,3	0,6	0,5	0,6	-0,9	0,9
M_{OB}^{T}	0,8	0,9	0,1	0,5	0,3	0,6	-0,6	0,7
$M_{N_{мин}}^{T}$	0,2	0,1	0,9	0,3	0,2	-0,2	0,1	0,3
$M_{P_{мин}}^{T}$	-0,2	-0,5	0,2	0,5	0,4	-0,6	0,0	0,2
M_{Fe}^{T}	0,0	0,3	0,1	0,3	0,5	0,1	0,0	0,3
M_{Mn}^{T}	0,5	0,6	-0,1	0,5	-0,1	0,7	-0,3	0,4
M_{Cu}^{T}	0,2	0,1	0,9	0,4	0,1	-0,3	0,6	-0,7

Заключение

Проведенные расчеты химических балансов ЦВ за 2001-2009 гг. показали, что в приходной части более 90 % вклада минеральных, органических веществ, биогенных элементов и тяжелых металлов дает поверхностный сток р. Дон. Наиболее существенными направлениями расходования ресурсов ЦВ являются сток через ГЭС и безвозвратный забор воды на нужды ВХК. Их доля в расходной части составляет, соответственно, 70-80 и 8-10 %.

По всем ингредиентам получена невязка между приходной и расходной частями баланса, варьируемая для разных веществ от 7 до 60 %. Основной вклад в нее вносят внутриводоемные процессы. Степень внутриводоемной трансформации минеральных, органических веществ и меди варьирует в диапазоне 15-30 %, для биогенных элементов, марганца и железа - 50-60 %.

Существование сильных положительных корреляций между ежегодными валовыми показателями суммарного прихода и внутриводоемной трансформации минеральных, органических веществ и марганца свидетельствует, с одной стороны, о наличии генетически сходных источников поступления вышеупомянутых ингредиентов в поверхностные воды, с другой – о зависимости интенсивности внутриводоемных процессов от нагрузки ингредиентов на водоем.

Литература

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2008 г. М.: Росгидромет, 2009. 184 с.
2. Приказ Минприроды РФ от 26 Января 2011 г. N 17 "Об утверждении Методических указаний по разработке правил использования водохранилищ" (Зарегистрировано в Минюсте РФ 04.05.2011 N 20655).
3. РД 52.24.421-2007. Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. Ростов-на-Дону: ГУ «Гидрохимический институт», 2007. 13 с.
4. Шаврак Е.И. Тяжелые металлы в Цимлянском водохранилище / Е.И. Шаврак, И.А. Генераленко // Безопасность жизнедеятельности. 2011. № 1. С. 42-48.
5. Варакин А.Н. Статистические модели регрессионного типа в экологии и медицине. Екатеринбург: Изд-во «Гощицкий», 2006. 256 с.

E.I. Shavrak, L.N. Fesenko, I.A. Generalenko

WATER CHEMICAL BALANCE OF TSIMLYANSK WATER RESERVOIR

Water chemical balance of Tsimlyansk water reservoir in the period of 2001-2009 years has been observed. The comparative description of feeders and runoffs of water

reservoirs was carried out. The basic relationships between the main components of the chemical balance have been analyzed.

Key words: chemical balance, comparative characteristic, interrelations between material flows

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ В ИВАНЬКОВСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

Приводится обоснование методики прогнозирования качества воды в Иваньковском водохранилище, позволяющей использовать ее при различной антропогенной нагрузке на водоем и при разных режимах его сработки. На основании модели развития фитопланктона определен уровень нагрузки биогенными элементами Иваньковского водохранилища, при котором развитие фитопланктона не превысит хозяйственно-питьевой и рекреационной ПДК. Проведена верификация расчётной модели по данным о современном состоянии качества воды.

Введение

Созданное в верховьях р. Волга Иваньковское водохранилище является основным элементом Волжского источника водоснабжения г. Москва, обеспечивающим до 70 % от общего потребления воды городским хозяйством столицы. Проведенные в Институте водных проблем РАН исследования показали, что наблюдаемое в последние годы уменьшение антропогенной нагрузки на гидрохимический и гидробиологический режимы Иваньковского водохранилища за счет сокращения поступления загрязняющих веществ (ЗВ), не привело к значительному улучшению качества его вод [1].

В перспективе ожидается увеличение антропогенной нагрузки на Иваньковское водохранилище. В связи с этим особенно актуальным становится прогноз качества воды водохранилища на перспективу.

Оценка изменения масштаба и характера антропогенной нагрузки на Иваньковское водохранилище не входит в задачу настоящей статьи. Ее целью является обоснование методики прогнозирования качества воды в Иваньковском водохранилище, позволяющей использовать ее при различных сценариях изменения антропогенной нагрузки на водоем и при разных режимах его сработки. Прогноз качества воды позволяет научно обосновать водохозяйственные мероприя-

тия, поскольку может определить изменения показателей в условиях их реализации.

Сложность задачи прогноза качества воды в водохранилищах объясняется:

- ♦ значительными колебаниями межгодовых и внутригодовых коэффициентов водообмена;
- ♦ множеством различных реализаций гидрологического и гидравлического режимов;
- ♦ пространственно-временной неоднородностью течений разного генезиса;
- ♦ сложной морфометрией ложа;
- ♦ разнообразием и пространственно-временной нестационарностью процессов перемешивания и трансформации вещества в водной среде;
- ♦ отсутствием необходимой натурной информации или ее практической недоступностью.

Все это делает невозможным создание универсальной модели, учитывающей все процессы, формирующие качество воды. Прогнозы, использующие сложные модели, базирующиеся на данных сомнительной точности, практически не оправдываются. Более корректно использование простых моделей, использующих достоверную базу данных и описывающих основные процессы, регулирующие качество вод. В соответствии с основными процессами в прогнозных моделях выделяют блоки гидродинамики, гидрохимии и гидробиологии.

Результаты и их обсуждение

В зависимости от конкретных условий водного объекта и целей прогнозирования применяют гидродинамические модели различного уровня детализации. Наибольшая информация о структуре полей скоростей получается с использованием трехмерной гидродинамической модели, в которой рассматривается изменение состав-

А.Г. Кочарян*,

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

И.П. Лебедева,

кандидат географических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

С.Н. Шашков,

кандидат технических наук, директор, ООО «ВЕД»

* Адрес для корреспонденции: kochar@aqualaser.ru

ляющих скоростей по времени и трем координатам. В этих моделях в общем случае учитывается влияние плотностной стратификации и ветрового воздействия на характеристики течения. Однако применение таких моделей требует больших затрат машинного времени и использования многих трудно определяемых параметров, поэтому их следует применять лишь для объектов с существенной пространственной неоднородностью показателей, например, для озеровидных глубоких водохранилищ с соизмеримыми размерами по горизонтам. В случае, когда глубины водного объекта сравнительно невелики, плотностная стратификация, как правило, отсутствует, можно использовать двухмерные плановые модели, в которых характеристики течения рассматриваются в продольном и поперечном направлении. Для небольших водохранилищ с периодом водообмена менее одного месяца можно применять модели, основанные на гипотезе «идеального смесителя». В таких «камерных» моделях предполагается постоянство всех показателей качества воды внутри характерного выделенного объема – камеры. Для водохранилищ большого размера такая однокамерная модель заменяется на многокамерную с задаваемым водообменом между соседними камерами. Такая стилизация позволяет существенно упростить процедуру расчета, поскольку сводит ее к решению обыкновенных дифференциальных уравнений.

Расчет концентрации веществ в водоеме выполняется на основе дифференциальных уравнений сохранения вещества. В общем виде исходное уравнение сохранения вещества представляется как:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_j} (D \frac{\partial c}{\partial x_j}) - IG_c$$

Уравнение неразрывности имеет вид:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = 0$$

Умножая эти уравнения на $dW = dx_1 \times dx_2 \times dx_3$ и интегрируя по всем трем координатам, получаем уравнение, описывающее баланс воды и прогнозируемого вещества, усредненного по выделенному объему W , в пределах которого производится интегрирование:

$$\frac{dW}{dt} = Q_{пр}$$

$$\frac{d(WC)}{dt} = Q_{пр}C_{пр} - Q_{от}C_{от} - \omega_d G_d \pm WG_c$$

Здесь: $Q_{пр}$ - суммарная приточность через поверхности, ограничивающие выделенный объем; $Q_{пр}C_{пр}$ - суммарный приток вещества

Ключевые слова:

прогноз качества воды, антропогенная нагрузка, биогенные элементы, фитопланктон, верификация модели

в выделенный объем; $Q_{от}C_{от}$ - суммарный отток вещества из выделенного объема; $\omega_d G_d$ - суммарный диффузный поток вещества из донных отложений, имеющих площадь поверхности, равную ω_g ; G_c - скорость изменения концентрации загрязняющего вещества вследствие протекания различных внутриводоемных процессов.

Диффузный поток вещества из донных отложений водохранилища может быть оценен по приближенному соотношению [2]

$$G_d^i = m\omega_d C_k^i \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_k}{t}}$$

где m - пористость донных отложений; ω_d - площадь донных отложений; C_k - концентрация вещества в поровом растворе; D_k - коэффициент молекулярной диффузии вещества ($D_k = 1,8 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$); t - время, прошедшее с момента образования отложений, сут.

Скорость изменения концентрации ЗВ вследствие внутриводоемных процессов, обозначенная через параметр G_c , зависит от конкретного вида ЗВ. В случае консервативной примеси $G_c = 0$. Для примеси, подвергающейся распаду, G_c определяется экспериментально. Используется схема идеального смешения для всех участков водохранилища. В пользу такого подхода говорит следующее:

1. Накопленный опыт использования боксовых моделей для прогноза гидрохимического режима на таких водохранилищах, как Можайское, Нижнее-Камское, Чебоксарское, Аргазинское, Новосибирское, Усть-Илимское, показал, что имеется хорошее соответствие между натурными и расчетными данными [3, 4].

2. Доказана малая чувствительность количественной характеристики самоочищающей способности водохранилищ к характеру гипотез внутреннего водообмена [5]. Водный объект с наличием транзитного потока и трех выраженных водоворотных зон делится на отдельные отсеки. Моделировались разные варианты водообмена в отсеках:

- ◆ по всем отсекам поток движется в режиме фронтального вытеснения;
- ◆ по всем отсекам поток движется в режиме полного перемешивания;
- ◆ по отсекам, моделирующим транзитный поток, движение в режиме фронтального вытеснения, в отсеках, моделирующих возвратный поток – в режиме полного перемешивания;
- ◆ на 20 % увеличивался и уменьшался расход в водоворотные зоны.

Вывод: даже полная противоположность гипотез водообмена внутри отсека не может существенно повлиять на оценку самоочи-

щения водного объекта. Она также инвариантна относительно изменения активности водообмена между транзитной струей и водоворотными зонами на 20–40 %, давая погрешность не более 2–4 % при оценке самоочищения.

Также было выявлено, что погрешность в 20–30 % в определении удельной скорости самоочищения дает значительно большую оценку самоочищения (8–10 %). Такое соотношение значимостей факторов говорит о том, что дальнейшая детализация гидродинамической схемы водохранилища оказывается излишней [5].

Расчет изменения качества воды в сегменте водохранилища основан на решении системы уравнений для n показателей качества воды:

$$C_{t+1}^i W_{t+1} = C_t^i W_t + C_{\Pi}^i W_{\Pi} + C_{OC}^i W_{OC} + C_{CB}^i W_{CB} - C_{OT}^i W_{OT} - C_{\Phi}^i W_{\Phi} + \Sigma G^i + F^i + V^i,$$

где

C_{t+1}^i и W_{t+1} - концентрация i -того вещества в сегменте и объем сегмента на конец расчетного периода;

C_t^i и W_t - концентрация i -того вещества в сегменте и объем сегмента на начало расчетного периода;

C_{Π}^i и W_{Π} - концентрация i -того вещества и объем поверхностного (речного) стока в сегменте за расчетный период;

C_{OC}^i и W_{OC} - концентрация i -того вещества в осадках и объем осадков на площадь зеркала сегмента;

C_{CB}^i и W_{CB} - концентрация i -того вещества в стоках и объем сточных вод в сегменте;

W_{OT} - объем отборов воды и попусков в нижний бьеф;

W_{Φ} - потери (поступление) воды за счет фильтрации;

ΣG^i - поступление ЗВ от других источников загрязнения $\Sigma G^i = G_{\PiБ}^i + G_{Э}^i + G_{Д}^i$, где $G_{\PiБ}^i$ - переработка берегов водохранилищ; $G_{Э}^i$ - эоловый перенос; $G_{Д}^i$ - диффузия из донных отложений.

F^i - количество ЗВ, поступившее в водную массу или ушедшее из нее вследствие биохимической трансформации i -того вещества или процессов седиментации;

V^i - количество ЗВ, поступившее в сегмент вследствие водообмена со смежными сегментами.

Объем сегмента на начало и конец расчетного периода определяется по кривой $W=f(H)$ (кривая зависимости объема сегмента от уровня воды). Уровень воды в водоеме определяется по кривой $W_{в}=f(H)$ в зависимости от общего объема водохранилища.

Общий объем водохранилища определяется на основании сводного водного баланса водохранилища за расчетный период:

$$W_{t+1} = W_t + \Sigma W_{\Pi} + \Sigma W_{OC} - \Sigma W_{ИС} - \Sigma W_{OT} + \Sigma W_{CB} + \Sigma W_{\Phi} + \Sigma W_{Д},$$

где символ Σ означает суммирование по всем сегментам водоема,

$W_{ИС}$ - испарения из сегмента;

$W_{Д}$ - потери (поступление) воды на льдообразование (таяние).

Поступление ЗВ в сегмент при переработке берегов оценивается по формуле:

$$G_{\PiБ}^i = \delta^i M$$

где δ^i - процентное содержание i -того ЗВ в грунте;

M - масса грунта, подвергшегося размыву.

Поступление ЗВ в сегмент водохранилища при эоловом переносе за расчетный период оценивается по формуле:

$$G_{Э}^i = \alpha^i \mu^i F \Delta t$$

где α^i - процентное содержание i -того ЗВ в пыли;

μ^i - скорость осаждения пыли, г/сут m^2 ;

F - площадь водного зеркала сегмента;

Δt - продолжительность расчетного периода.

Гидрохимический и гидробиологический блоки играют более важную роль при формировании качества воды в водохранилищах, чем гидродинамический блок. В водоемах протекают процессы как ухудшающие, так и улучшающие качество их вод.

К процессам, ухудшающим качество воды, в первую очередь относится развитие цианобактерий (сине-зеленых водорослей) в результате поступления в воду триполифосфатов натрия, содержащихся в синтетических моющих средствах, и других форм фосфора, выносимых с сельхозудогий. Токсикообразующая способность цианобактерий хорошо известна – в результате их жизнедеятельности образуются гепатотоксины (микроцистины, позулярии), нейротоксины (анатоксины, сакситокситы), цитотоксины, не разрушающиеся при обработке воды активным хлором, сильными окислителями в процессе водоподготовки.

К процессам, негативно влияющим на качество воды в водохранилище, относят также вынос ЗВ из донных отложений.

К процессам, улучшающим качество воды в водохранилищах, относятся:

♦ сорбция ЗВ взвешенными частицами и их седиментация;

- сорбция ЗВ донными отложениями;
- фотохимические и редокс-каталитические превращения ЗВ;
- уменьшение токсичности ЗВ в результате образования комплексных соединений с автохтонной органикой;
- накопление гидробионтами ЗВ и их частичная седиментация;
- суммарное окисление органических веществ и ЗВ всем сообществом гидробионтов;
- удаление взвеси и ЗВ в результате фильтрации гидробионтами;
- химическое окисление с участием кислорода.

Для описания развития и трансформации биоценозов, в том числе фитопланктона, необходимо использовать модели, учитывающие рост, респирацию, смертность и осаждение фитопланктона.

В этом случае слагаемое, характеризующее внутренний источник и сток, имеет вид:

$$G_{CB} = (\mu - \rho - M - S) B,$$

где G_{CB} – интенсивность внутреннего источника фитопланктона;

B – биомасса фитопланктона в пересчете на сухой вес;

μ – скорость роста фитопланктона.

Скорость роста фитопланктона зависит от температуры, освещенности и содержания биогенных элементов – азота и фосфора:

$$\mu = \mu_{\max} \theta_B^{T-20} F(J) \frac{P}{K_P + P} \cdot \frac{N}{K_N + N}$$

μ_{\max} – максимальная скорость роста фитопланктона; в модели принимается $\mu_{\max} = 1,6$ 1/сут;

θ_B – температурный коэффициент для биомассы фитопланктона, равный для сине-зеленых водорослей 1,1.

Функция, учитывающая влияние освещенности воды в слое глубиной H на рост фитопланктона, имеет вид:

$$F(J) = \frac{1}{K_e H} \ln \left[\frac{J_0 + J_k}{J_H + J_k} \right]$$

$K_e = E_0 + E_1 V_1$ – коэффициент поглощения света;

E_0 – коэффициент поглощения света водой при отсутствии планктона; $E_0 = 1,6/h_s$, где h_s – прозрачность по диску Секи;

E_1 – коэффициент, учитывающий влияние фитопланктона на поглощение света; $E_1 = 0,2$;

J_0 – средняя суточная солнечная радиация;

J_K – интенсивность солнечной радиации, при которой обеспечивается максимальный рост фитопланктона;

$J_H = J_0 e^{-K_e H}$ – интенсивность солнечной радиации на глубине, равной H ;

P – концентрация фосфора;

N – концентрация азота;

K_P, K_N – коэффициенты полунасыщения по фосфору и азоту, соответственно;

ρ – скорость респирации фитопланктона, зависящая от температуры:

$$\rho = \rho_{\max} 1,045^{T-20};$$

ρ_{\max} – максимальная скорость респирации;

M – интенсивность отмирания фитопланктона;

S – скорость осаждения фитопланктона.

В модели принято приближенное соотношение

$$S = \frac{0,15}{H}$$

Интенсивность источников и стоков для азотной системы с учетом трансформации (окисление аммонийного и нитритного азота) соединений азота и влияния развития фитопланктона представим в виде:

$$G_{N_1} = [\rho + M - (1 - \delta)\mu] v_1 B - K_{N_1} \cdot N_1$$

$$G_{N_2} = K_{N_1} N_1 - K_{N_2} \cdot N_2$$

$$G_{N_3} = K_{N_2} N_2 - \delta \mu v_1 B$$

В этих соотношениях N_1, N_2, N_3 – концентрации аммонийного, нитритного и нитратного азота, соответственно;

v_1 – стехиометрический коэффициент, характеризующий содержание азота в единице сухого веса биомассы фитопланктона;

δ – доля нитратного азота в потреблении азота фитопланктоном;

K_{N_1}, K_{N_2} – коэффициенты неконсервативности для аммонийного и нитритного азота, соответственно.

При выводе этих соотношений предполагалось, что при разложении и дыхании фитопланктона в воду поступает аммонийный азот, при продуцировании фитопланктона расходуется $(1 - \rho)$ доля аммонийного азота и δ – доля нитратного азота. Слагаемое, учитывающее внутриводоемый источник фосфора, имеет вид:

$$G_P = (\rho + M - \mu) v_2 B,$$

где v_2 – стехиометрический коэффициент содержания фосфора в единице сухого веса биомассы фитопланктона.

С продуцированием и трансформацией фитопланктона тесно связаны источники углерода и растворенного в воде кислорода. Рассматривая отдельно легкоокисляемую и трудноокисляемую фракции углерода, имеем:

$$G_{C_1} = f M v_3 B - K_{C_1} C_1$$

$$G_{C_2} = (1 - f) M v_3 B - K_{C_2} C_2$$

Здесь: f – доля легкоокисляемой (лабильной) фракции в органическом веществе фитопланктона ($f=0,6\div 0,7$)

C_1, C_2 – концентрации легкоокисляемой и трудноокисляемой фракций органического углерода соответственно;

K_{C_1}, K_{C_2} – коэффициенты неконсервативности для легкоокисляемых и трудноокисляемых фракций органического вещества;

v_3 – стехиометрический коэффициент, характеризующий содержание углерода в единице сухого веса биомассы фитопланктона.

Слагаемое, описывающее внутриводоемные источники и стоки растворенного в воде кислорода, имеет вид:

$$G_{PK} = -v_4 K_{N_1} N_1 - v_5 K_{N_2} N_2 - v_6 (K_{C_1} C_1 + K_{C_2} C_2) + (v_7 \mu - v_8 \rho) V$$

Здесь: v_4, v_5 – стехиометрические коэффициенты, характеризующие потребление кислорода на окисление $N - NH_4^+$ до $N - NO_2^-$ и до $N - NO_3^-$, соответственно;

v_6 – стехиометрический коэффициент, характеризующий потребление кислорода на окисление органического вещества;

v_7, v_8 – коэффициенты, характеризующие выделение кислорода в процессе фотосинтеза и его поглощение при респирации, соответственно.

При нормировании качества воды одним из важнейших показателей, характеризующих концентрацию органических ЗВ, является биологическая потребность в кислороде (БПК). Величину углеродного БПК можно определить по соотношению, связывающему этот параметр с концентрацией углерода:

$$БПК_{20} = v_6 [C_1 (1 - e^{-K_{C_1} \cdot 20}) + C_2 (1 - e^{-K_{C_2} \cdot 20})]$$

Так называемое азотное БПК приближенно может быть рассчитано по зависимости

$$БПК_N = 3,5 N_1 (1 - e^{-K_{N_1} \cdot 20})$$

Эти соотношения определяют количество кислорода, необходимое для биохимического окисления органического углерода и аммонийного азота в течение 20 сут.

Принятые в расчетах параметры развития фитопланктона и стехиометрические коэффициенты приведены в *табл. 1* и *2*.

Зная коэффициент поглощения световой энергии, можно найти значение мутности по эмпирическому соотношению

$$\varepsilon_0 = 0,013_{ц} + 0,2S$$

где $ц$ – цветность воды,

S – мутность.

Таблица 1

Параметры развитие фитопланктона

Параметр	Вид фитопланктона	
	диатомовые	сине-зеленые
Критическая освещенность, лк	2250,0	6000,0
Оптимальная температура, град	14,0	20,0
Скорость роста (макс)	2,0	1,6
Скорость осаднения	0,15	0,0
Скорость респирации	0,06	0,06
Скорость отмирания	0,02	0,02
Коэффициент затенения	0,25	0,17
Температурные коэффициенты:		
роста	1,1	1,070
респирации	1,045	1,045
отмирания	1,045	1,045
Константы Михаэлиса-Ментен:		
по азоту		0,025
по фосфору		0,005

Таблица 2

Стехиометрические коэффициенты

коэффициент	отношение элементов	значение
v_1	N/B	0,092
v_2	P/B	0,013
$v_4 + v_5$	O/N	3,5
v_7	O/B при фотосинтезе	1,1
v_8	O/B при респирации	2,0

На основании приведенной модели развития фитопланктона решался вопрос определения уровня нагрузки биогенными элементами Иваньковского водохранилища, при котором развитие фитопланктона не выйдет за рамки хозяйственно-питьевой и рекреационной ПДК.

В *табл. 3* приведены результаты модельных расчетов, которые позволяют оценить «отклик» экосистемы на снижение биогенной нагрузки.

По материалам *табл. 3* определены естественные фоновые и предельно допустимые концентрации азота и фосфора. Последние вычислены из условия не превышения ПДК по фитопланктону.

Естественные фоновые концентрации фитопланктона по результатам модельных расчетов 0,81 мг/л. Рекреационные ПДК по фитопланктону согласно *табл. 4* составляют 1,56 мг/л. Предельно допустимая нагрузка по биогенным элементам, при которой биомасса фитопланктона не превышает допустимых значений, составляет 40 % от современных для хозяйственно-питьевых ПДК и 10-40 % для рекреационных ПДК.

Таблица 3

Изменение биомассы фитопланктона при различном уровне биогенной нагрузки (биогенная нагрузка по азоту и фосфору дана в долях от современной)

азот фосфор	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	фон
1	3,51	2,345	2,324	2,3	2,272	2,238	2,198	2,15	2,091	2,015	1,916
0,9	2,373	2,341	2,321	2,297	2,269	2,235	2,195	2,148	2,089	2,014	1,915
0,8	2,339	2,324	2,307	2,286	2,26	2,229	2,19	2,144	2,085	2,011	1,912
0,7	2,318	2,303	2,283	2,26	2,231	2,184	2,155	2,118	2,07	2,002	1,908
0,6	2,29	2,272	2,25	2,231	2,208	2,18	2,139	2,091	2,042	1,965	1,872
0,5	2,224	2,213	2,194	2,179	2,153	2,13	2,09	2,06	1,999	1,942	1,848
0,4	2,129	2,114	2,093	2,078	2,059	2,03	1,978	1,949	1,912	1,86	1,785
0,3	2,065	2,05	2,037	2,012	1,997	1,969	1,94	1,902	1,85	1,78	1,693
0,2	1,891	1,873	1,854	1,842	1,819	1,797	1,767	1,736	1,699	1,644	1,568
0,1	1,612	1,604	1,594	1,588	1,574	1,555	1,533	1,511	1,479	1,431	1,376
фон	1,034	1,025	1,016	1,000	0,981	0,965	0,949	0,921	0,905	0,852	0,809

Таблица 4

Современное состояние, естественный фон и предельно допустимые концентрации приоритетных показателей качества воды

Показатель качества воды	Ед. измерения	Современное состояние				Естественный фон	Расчетные ПДК		
		зима	весна	лето	осень		хозяйственно-питьевые	рекреационные	экологические
N-NH ₄	мг/л	0,54	0,40	0,42	0,53	0,1-0,3	0,5	0,5	0,39
N-NO ₃	мг/л	1,14	0,91	0,30	0,51	0,1-0,3	5	5	10
N общ	мг/л	2	2	2	2	0,4-1,2	1,5	1,4	-
P-PO ₄	мг/л	0,07	0,05	0,03	0,04	0,02 - весна 0 - лето 0,03 - зима	0,15	0,15	0,15
P общ	мг/л	0,1	0,12	0,11	0,1	0,04	0,07	0,06	-
ЛКП	тыс.кл/л	50-120	50-120	50-120	50-120	0,1	4	1	-
фитопланктон	мг/л	0,2-0,4	1-3	2,2-4,1	1-3	0,81	2	Сф+0,75	-

- прочерк означает отсутствие экологического ПДК для этих видов загрязнения

Таким образом, ПДК азота, определенные из условия не превышения ПДК по фитопланктону, составляют для хозяйственно-питьевых ПДК 1,5 мг/л и для рекреационных ПДК 1,4 мг/л.

ПДК фосфора составляют, соответственно, 0,07 и 0,06 мг/л.

Верификация расчётной модели по данным о современном состоянии качества воды

Верификация математической модели прогноза качества воды в водохранилищах проведена для установления расчётных параметров модели. Они должны соответствовать фактическим современным концентрациям ЗВ в воде волжских водохранилищ. Верификация проводилась по водным балансам за среднесуточный период. Основ-

ными расчётными параметрами для модели прогноза качества воды в водохранилищах являются параметры неконсервативности ЗВ, отражающие в данном случае как совокупность внутриводоёмных процессов, так и влияние внешних неучтённых источников поступления ЗВ.

Идентификация параметров неконсервативности проведена для двух видов фитопланктона и следующих ЗВ: взвешенные вещества (ВВ); легкоокисляемые органические вещества по БПК₅; фенолы летучие (ФЕН); нефтепродукты (НФПР); азот аммонийный (NNH₄); азот нитратный (NNO₂); фосфор фосфатов (P-PO₄); железо общее (Fe); фитопланктон общий (Фитопл). Результаты идентификационных расчётов для Ивановского водохранилища даны в *табл. 5*.

Таблица 5

Результаты идентификационных расчетов для Ивановского водохранилища

месяц	Концентрации, мг/л								
	ВВ	БПК ₅	ФЕН	НФПР	NNH ₄	NNO ₃	PPO ₄	Fe	Фитопл
III	9,1	1,41	0,000	0,11	0,50	0,83	0,083	0,27	0
IV	11,1	1,45	0,001	0,15	0,17	0,62	0,015	0,32	4,1
V	9,7	1,83	0,001	0,14	0,24	0,54	0,003	0,28	5,8
VI	9,3	1,98	0,001	0,13	0,31	0,55	0,005	0,24	6,0
VII	9,2	2,08	0,001	0,12	0,33	0,55	0,001	0,22	6,5
VIII	8,6	1,81	0,000	0,12	0,37	0,61	0,000	0,21	4,9
IX	8,6	1,77	0,000	0,12	0,37	0,61	0,000	0,21	4,7
X	2,3	0,65	0,000	0,12	0,11	0,55	0,001	0,22	1,7
XI	2,1	0,41	0,000	0,11	0,06	0,49	0,007	0,21	0,8
XII	1,5	0,29	0,000	0,11	0,07	0,45	0,015	0,19	0
I	1,5	0,27	0,000	0,10	0,06	0,42	0,014	0,18	0
II	1,5	0,27	0,000	0,10	0,06	0,41	0,014	0,18	0
С сред	6,21	1,19	0,00	0,12	0,22	0,55	0,01	0,23	
С факт	6,00	1,00	0,001	0,13	0,39	0,70	0,05	0,24	
К нек	0,12	0,035	0,02	0,01	0,03	0,025	0,05	0,015	

Заключение

Таким образом, представленный методический подход позволяет прогнозировать уровни развития диатомовых и синезеленых водорослей и некоторых параметров качества воды при реализации различных сценариев антропогенной нагрузки на Ивановское водохранилище.

Литература

1. Бреховских В.Ф. Влияние изменения антропогенной нагрузки на гидрохимический и гидробиологический режимы Ивановского водохранилища / В.Ф. Бреховских, А.Г. Кочарян, К.И. Сафронова // Водные ресурсы. 2002. № 1. С. 85-91.
2. Рекомендации по прогнозированию качества поверхностных вод. Министерство транспортного строительства. М., 1984. 111 с.

3. Батина Т.П. Верификация расчетных моделей прогноза гидрохимического режима водных объектов // Всесоюзная научно-техническая конференция «Проблемы прогнозирования качества воды в водохранилищах». Тезисы докладов. ПИИ «Самарагидропроект». 1991. С. 10-11.

4. Майрановский Ф.Г. Прогнозирование качества воды в водохранилищах / Ф.Г. Майрановский, А.В. Максимов // Всесоюзная научно-техническая конференция «Проблемы прогнозирования качества воды в водохранилищах». Тезисы докладов. ПИИ «Самарагидропроект». 1991. С. 55-56.

5. Гордин И.В. Влияние точности гидродинамического моделирования водоемов на оценку их самоочищающей способности / И.В. Гордин, А.Г. Кочарян, Н.П. Воробьева // Водные ресурсы. 1977. № 3. С. 18-26.

A.G. Kocharyan, I.P. Lebedeva, S.N. Shashkov

WATER QUALITY DETERMINATION OF IVANKOVSKOE RESERVOIR

A substantial method for water quality forecast of Ivankovskoe reservoir has been presented, it could be applied with variable anthropogenic load and under various conditions. The level of biogenic element load based

on phytoplankton development model was determined, with phytoplankton not exceeding MPC for drinking water. Verification of the calculation model based on current water quality state has been carried out.

Key words: water quality forecast, anthropogenic load, biogenic substances, phytoplankton, model verification

ПРОЦЕССЫ СЕДИМЕНТАЦИИ и аккумуляция полихлорированных **БИФЕНИЛОВ В РУСЛЕ** р. Шексна в пределах г. Череповец

Приведены данные по скорости седиментации, физико-химическим показателям и уровню аккумуляции полихлорированных бифенилов (ПХБ) в отдельных слоях донных отложений (ДО) из затопленного русла р. Шексна в пределах г. Череповец. Суммарная концентрация ПХБ в верхнем 5-см слое ДО составляет 461,3 нг/г сухого веса, глубокие слои ДО содержат 251,2 нг/г ПХБ. Делается вывод о продолжающемся поступлении ПХБ со сточными водами г. Череповец в Шекснинский плес Рыбинского водохранилища.



Введение

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) – опасные токсиканты, загрязнение которыми окружающей среды носит глобальный характер и требует постоянного контроля. Фоновый уровень загрязнения ПХБ обычно не представляет угрозы для жизнедеятельности животных и человека, однако экологический риск, обусловленный наличием этих токсикантов, многократно возрастает в районах, подверженных воздействию локальных источников, в роли которых выступают чаще всего крупные промышленные предприятия. В бассейне Верхней Волги таким источником ПХБ является Череповецкий промышленный комплекс, расположенный на берегу Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища [1]. Изучение загрязнения ПХБ Рыбинского водохранилища проводится с 1989 г. За это время были выявлены источники поступления токсикантов в водоем и их распределение в элементах экосистемы [2, 3]. Основной массив данных был получен в виде «суммы ПХБ» без определения отдельных конгенеров. Это создавало определенные трудности как в правильности оценки уровня загрязнения, так и в его экотоксикологической интерпре-

А.В. Герман*,

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

В.В. Законнов,

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

тации. Другим важным основанием продолжения работы по изучению загрязнения ПХБ донных отложений (ДО) в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища служила необходимость оценки эффективности предпринятых усилий по прекращению поступления ПХБ со стоками ОАО «Северсталь».

Задачей данной работы было проведение конгенерспецифического анализа содержания ПХБ в ДО русла р. Шексна в пределах г. Череповец с целью оценки интенсивности их загрязнения за период с начала существования Рыбинского водохранилища по настоящее время.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования были использованы серые глинистые илы, залегающие на глубине более 10 м и содержащие большое количество органического вещества, обуславливающего их высокую аккумуляционную способность к накоп-

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

лению ПХБ. Проба грунта отбиралась с помощью трубки ГОИН-1 (Государственного океанографического института) на стандартной станции (русло р. Шексна против устья р. Кошта). Толщина керна измерялась в 1955, 1992 и 2007 гг., что позволило оценить изменение интенсивности седиментации во времени. В поднятой колонке грунта в 2007 г. анализировался верхний 5-см слой ила, характеризующий современный уровень аккумуляции ПХБ и слой 40–45 см, отражающий загрязнение донных осадков на начальных этапах их формирования.

Идентификация типа ДО проводилась методом гранулометрического анализа сырых проб на электромагнитной просеивающей машине «Analysette-3» (Германия) с насадкой прецизионных микросит (мокрый рассев). Органическое вещество определяли методом прокаливания [4]. Анализ проб на содержание ПХБ производили в соответствии с аттестованной методикой [5]. К 3 г высушенного и измельченного грунта добавляли смесь диоксиноподобных и индикаторных ^{13}C -изотопномеченых стандартов ПХБ (MBP-MXE и WP-LCS, *Wellington Laboratories*) и проводили экстракцию 50 мл смеси толуол:ацетон (9:1 об) в системе для высокоэффективной жидкостной экстракции. Экстракты очищали на колонке, состоящей из слоев силиката калия и силикагеля, импрегнированного 44 % серной кислотой, разделенных безводным сульфатом натрия и на колонке с активированной щелочной окисью алюминия и силикагелем. Полученный раствор пропускали через микроколонку с металлической медью, добавляли 10 мкл тридекана и упаривали до этого объема.

Анализ проводили на хромато-масс-спектрометрической установке высокого разреше-

А.А. Шелепчиков,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

Д.Б. Фешин,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

Е.С. Бродский,
доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

ния Thermo Quest Finnigan MAT 95XP / HP 6890 Plus, колонка J&W DB 5ms диаметром 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м. Масс-спектры получали при ионизации электронным ударом при энергии электронов 60 эВ, токе эмиссии 1 мА, разрешение около 10000.

Результаты и их обсуждение

Вследствие низкой растворимости в воде ПХБ быстро адсорбируются на взвешях и осаждаются в непосредственной близости от мест поступления в водоем. Керн ДО, отобранный в русле р. Шексна напротив устья р. Кошта, характеризует суммарное поступление загрязняющих веществ с территории г. Череповец (рис. 1).

Все основные места поступления сточных вод находятся выше по течению р. Шексна или на берегах рр. Кошта, Ягорба и Серовка. Процессу осаждения взвесей способствуют сгонно-нагонные денивеляции, которые приводят к образованию зон с обратными уклонами водной поверхности и возвратными градиентными течениями, что обуславливает, в свою очередь, низкие скорости стоковых течений, максимальные в весенний период (0,3–0,4 м/с) и снижающиеся в июле – сентябре до 0,05–0,15 м/с.

Формирование ДО малых и средних рек, находящихся в зонах переменного подпора, носит сезонный характер. Так, накопившись в осенне-зимний период, они практически полностью смываются во время половодья.

↓ **Рис. 1.** Карта-схема Рыбинского водохранилища. 1 – место отбора пробы ДО.

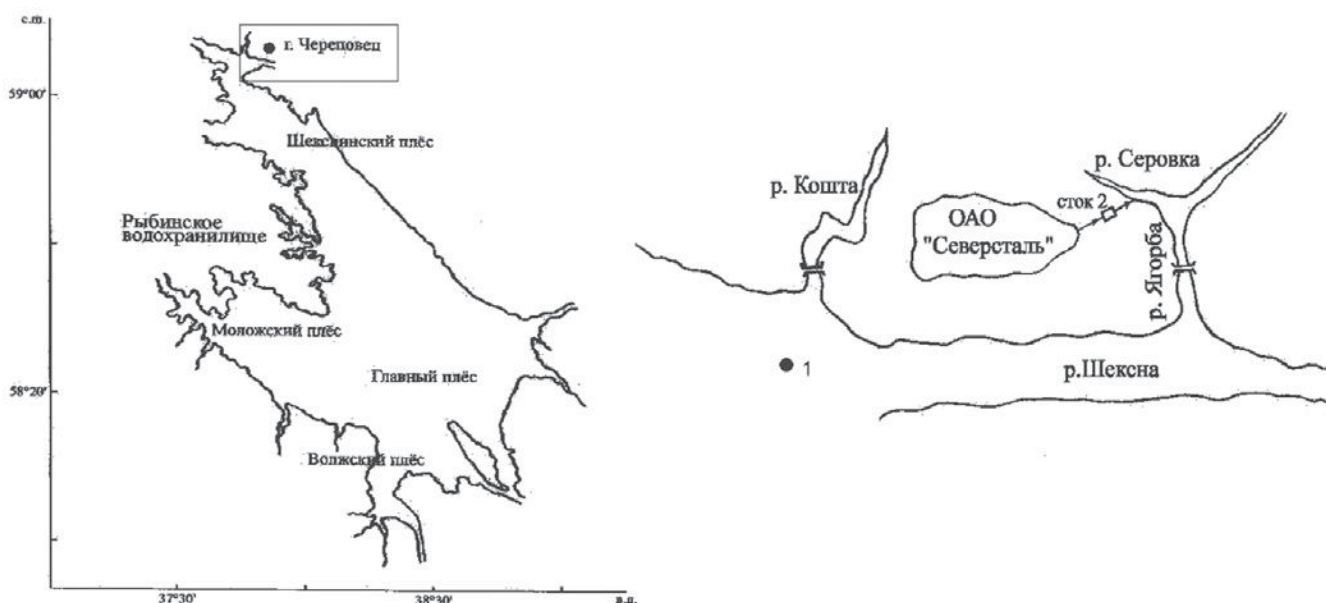


Таблица 1

Интенсивность илонакопления на станции русло р. Шексна

Период, годы	Тип грунта	Средняя толщина, см	Площадь, км ²	Объем, млн. м ³	Объемная масса, т/м ³	Масса, млн. т	Скорость седиментации в год		
							мм	тыс. т	кг/м ²
1941–1955	Песчанистый ил	20,0	3,4	6,8	0,40	0,3	14,3	21,4	6,3
1955–1992	Глинистый ил	19,0	6,4	12,2	0,30	0,4	5,1	10,8	1,7
1992–2007	Глинистый ил	6,0	6,4	3,8	0,25	0,1	4,0	6,7	1,0
Всего	Илы	45,0	6,4	22,8	0,35	0,8	6,8	12,1	1,9

Таблица 2

Физико-химические показатели керна грунта на станции русло р. Шексна (%)

Годы	Гранулометрический состав, мм									ОВ	ПХБ, нг/г
	2–1	1–0,5	0,5–0,2	0,2–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,001	<0,001	d _{cp}		
1955	0,0	0,0	4,2	17,1	50,4	2,2	24,1	2,0	0,08	19,1	251,2
1992	0,0	0,0	0,0	3,8	12,7	13,3	65,0	5,2	0,03	25,6	360,0
2007	0,5	0,6	3,5	9,4	12,3	63,3	7,0	3,4	0,06	9,9	461,3

Примечание. d_{cp} – средний диаметр частиц, мм, ОВ – органическое вещество.

Иная картина наблюдается в крупных реках, подтопленных водохранилищами – здесь происходит непрерывный седиментационный процесс. Скорость седиментации в затопленном русле р. Шексна за период 1941–1955 гг. составила в среднем 14,3 мм/год (максимум в первые три года – до 17 мм/год), за счет чего был сформирован начальный 20 см слой отложений, представленный песчанистым илом (табл. 1).

После создания в 1963 г. Шекснинского водохранилища (мутность в реке уменьшилась с 42 до 4 г/м³) интенсивность седиментации постепенно снизилась до 5,1–4,0 мм/год. Были сформированы последующие слои, толщиной 19 и 6 см, состоящие из глинистого ила.

Содержание органического вещества, в значительной мере обуславливающего способность ДО к аккумуляции ПХБ, было наиболее высоким в первые два десятилетия существования водохранилища, в период интенсивного размыва затопленных почв (табл. 2). В дальнейшем доля органического вещества в ДО снижалась, хотя при аномально высоких уровнях воды в 1991–1992 гг. его количество оказалось максимальным. К настоящему времени свежевывавшие осадки содержат почти в два раза меньше органического вещества по сравнению с начальным периодом.

Изучение возможных источников поступления ПХБ, проведенное в 1990–1993 гг., показало, что наиболее интенсивно загрязнена вода р. Серовка, принимающие сток № 2 Череповецкого металлургического комбината. Сформировавшиеся на этом участке чер-

ные илы антропогенного происхождения содержали до 13,9 мкг/г ПХБ. Значительно меньшие концентрации ПХБ были обнаружены в ДО р. Кошта. Здесь источниками ПХБ также могли служить многочисленные места выпуска сточных вод комбината и ряда других предприятий. Закрытие в 1996 г. стока № 2 повлекло за собой на следующий год снижение концентрации ПХБ в ДО устья р. Серовка до 0,4 мкг/г сухой массы, а в месте непосредственного поступления стока № 2 – до 0,006 мкг/г. Содержание ПХБ в наносах рек Шексна и Ягорба, а также в глубоководных участках бывшего русла р. Шексна ниже о. Ваганиха колебалось в пределах от 0,135 до 1,100 мкг/г, т. е. практически осталось на уровне 1990–1993 гг. [3].

При скорости седиментации 4,0 мм/год за период с 1992 по 2007 гг. в русле р. Шексна в

Таблица 3

Результаты конгенерспецифического определения содержания ПХБ (нг/г) в отдельных слоях керна

ПХБ	Толщина слоя ДО, см		ПХБ	Толщина слоя ДО, см	
	0–5	40–45		0–5	40–45
28	2,079	3,076	105	19,160	9,996
52	13,691	5,236	138	59,472	24,513
70	26,092	13,409	156	3,926	2,162
99	23,729	12,461	157	0,991	0,597
101	35,912	15,168	169	0,0002	0,0002
110	62,271	43,374	167	1,433	0,865
118	46,303	23,155	180	6,901	3,438
126	0,050	0,033	189	0,114	0,064
153	68,648	32,867	170	4,570	2,280

пределах г. Череповец сформировался новый слой ДО мощностью 6 см. Суммарное количество ПХБ в верхнем 5-см слое составило 461,3 нг/г сухого веса, что сравнимо с величинами, наблюдаемыми в 1990–1993 гг. (табл. 2). Учитывая то, что в предыдущие годы состав ПХБ оценивался приблизительно по степени сходства со стандартными смесями различных Арохлоров, особый интерес представляют результаты конгенер-специфического определения с применением ^{13}C -меченных конгенеров (табл. 3).

Более половины суммарного количества определяемых стандартных ПХБ представлено пента-ХБ (ПХБ 101, 105, 110, 118 и 126). Содержание тетра-ХБ (ПХБ 52 и 70) и гекса-ХБ (ПХБ 138, 153, 157, 167 и 169) примерно одинаково (23,1 и 21,4 %, соответственно). Наименьший вклад в суммарную концентрацию вносят три-ХБ (ПХБ 28) и гепта-ХБ (ПХБ 170, 180 и 189). По степени токсичности основное место занимают среднетоксичные конгенеры фенобарбиталового (ПХБ 99, 101, 153, 180 и 190) и смешанного типа (ПХБ 118, 105, 156, 157, 167 и 189). Концентрация конгенеров с высокой потенциальной токсичностью, метаболически сходных с 3-метилхолантеном (ПХБ 126 и 169) сравнительно невелика [6]. Суммарный коэффициент токсичности (I-ТЕФ) составляет 14,03. В слое 15–20 см, датированном 1950–1955 гг., суммарная концентрация ПХБ составляет 251,2 нг/г. В отличие от верхнего слоя керна здесь наблюдается повышение абсолютного и относительного содержания трихлорбифенилов. Эта особенность ранее была характерна для ПХБ, поступа-

вших со стоком № 2 [7]. Высокая степень сходства конгенерного состава ПХБ верхних и нижних слоев позволяет предположить отсутствие выраженных процессов их разложения. Пониженное содержание ПХБ в глубоких слоях ДО обусловлено более высокой степенью «разбавления» взвешенным веществом в период интенсивного осадконакопления, хотя нельзя исключать и возможную более низкую их концентрацию в сточных водах.

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод о продолжающемся поступлении ПХБ в р. Шексна и далее в Шекснинский плес Рыбинского водохранилища. Их конгенерный состав сходен с применявшимися в промышленности техническими смесями Совол и Совтол с примесью изомеров трихлорбифенила. Вопрос об источниках поступления ПХБ (сточные воды, ливневый сток, атмосферные осадки, судоходство) в настоящее время остается во многом открытым. Безопасный уровень содержания ПХБ в ДО составляет 24 нг/г сухого веса и может быть достигнут только при условии полного прекращения поступления ПХБ в экосистему [2]. Наиболее вероятным механизмом исключения их из круговорота веществ является захоронение в глубоких слоях илистых отложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-05-00-805.



Литература

1. Герман А.В. Уровни загрязнения верхневожских водохранилищ полихлорированными бифенилами / А.В. Герман, Б.А. Флеров, Г.М. Чуйко, В.В. Законнов, Д. Тиллит, Д. Зайчек // Современные проблемы водной токсикологии: Тез. докл. Всерос. конф. с участием специалистов из стран ближнего и дальнего зарубежья. Борок: Институт биологии внутренних вод РАН, 2002. С. 9-10.
2. Герман А.В. Аккумуляция полихлорированных бифенилов в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища / А.В. Герман, В.В. Законнов // Вод. ресурсы. 2003. Т. 30. № 5. С. 571–575.
3. Козловская В.И. Полихлорированные бифенилы и полиароматические углеводороды в экосистеме Рыбинского водохранилища / В.И. Козловская, А.В. Герман // Вод. ресурсы. 1997. Т. 24. № 5. С. 563–569.

Ключевые слова:

полихлорированные бифенилы, седиментация, аккумуляция

4. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1961. 490 с.
5. МВИ ЛАЭ-04/05. Методика выполнения измерений содержания полихлорированных бифенилов и хлорсодержащих пестицидов в почвах, донных отложениях, шламах, твердых отходах, биологических и растительных материалах, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии. Свидетельство ФГУП УНИИМ № 224.10.12. 118/2006.
6. McFarland V.A. Environmental Occurrence, Abundance, and Potential Toxicity of Polychlorinated Biphenyl Congeners: Considerations for a Congener-Specific Analysis / McFarland V.A., Clarke J.U. // Environmental Health Perspectives. 1989. V. 81. P. 225–239.
7. Проект «Волга» в Череповце. Нижний Новгород: Экологический центр «Дронт», 1996. С. 23.



A.V. German, V.V. Zakonnov, A.A. Shelepchikov, D.B. Feshin, E.S. Brodskiy

SEDIMENTATION AND ACCUMULATION PROCESSES OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN SHEKSNA RIVER WITHIN CHEREPOVETS CITY

The data on sedimentation rate, physical-chemical parameters and accumulation level of polychlorinated biphenyls in separate layers of bottom sediments are presented. The research was carried out in the flooded area of river Sheksna within Cherepovets city.

The total concentration of polychlorinated biphenyls in the upper 5 cm layer of bottom sediments is 461,3 ng/g of dry weight, with deep layers of bottom sediments having 251,2 ng/g of polychlorinated biphenyls. Consequently the fact of

persistent contamination of the river by polychlorinated biphenyls can be made.

Key words: polychlorinated biphenyls, sedimentation, accumulation

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ распространения ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНОМ ОБЪЕКТЕ

Представлена математическая модель по изучению динамики течения и массопереноса загрязняющих веществ в водном объекте. В качестве примера рассмотрены возможные варианты процесса распространения аварийного разлива нефти на 250-ти километровом участке р. Волга от г. Нижний Новгород до Чебоксарского гидроузла с учетом наиболее крупных притоков - р. Сура и р. Ветлуга.



Введение

Для оценки негативных последствий, связанных со сбросом в водную среду нефтепродуктов, проводится моделирование сценариев распространения растворенной в воде нефти в результате различных утечек нефтепродуктов в ходе производственной деятельности, либо в результате аварии технических средств. В связи этим необходимо особо обратить внимание на аварийные ситуации с разливом нефти, которые создают превышение ПДК в районе водозаборных сооружений. Математическое моделирование распространения нефтепродуктов в водной среде позволяет до возникновения возможной аварийной ситуации оценить вероятные масштабы и характер неблагоприятных экологических последствий. При этом необходимо создание и использование модельных комплексов, обладающих быстродействием при расчете любой возможной или реально произошедшей аварийной ситуации. В этом случае оперативно полученный прогноз развития аварии позволяет своевременно оценить стратегию ее локализации и минимизировать загрязнение окружающей среды.

Материалы и методы исследования

В созданном для расчета программном комплексе используется принцип, возникший первоначально для решения уравнений газовой динамики. Это возможно,

В.М. Перекальский*,

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

Н.Н. Абрамов,

ведущий программист, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

поскольку уравнения мелкой воды над горизонтальным дном при отсутствии диссипации и ускорения Кориолиса с точностью до обозначений совпадают с уравнениями для баротропных течений газа с показателем адиабаты, равным двум. Важным моментом при создании этого метода является использование точного решения соответствующей автомодельной задачи в численном алгоритме. Благодаря этому подходу удается преодолеть сложности расчета течений при больших градиентах искомых величин, а также русел с переменным рельефом дна. Постановка задачи позволяет более полно геометрию водоема и наличие островов.

Основой представленной модели является система дифференциальных уравнений динамики и массопереноса. Для описания динамики использовалась система уравнений мелкой воды, записанная в интегральной форме. При дискретизации и решении системы дифференциальных уравнений динамики используется идея метода о распаде разрыва [1]. Уравнение массопереноса после дискретизации по определенной схеме решалось модифицированным методом про-

* Адрес для корреспонденции: Vperikl@yandex.ru

дольно-поперечной прогонки. Таким образом, в данной постановке рассматривалось усредненное по локальной глубине течение воды и нефти. Для иллюстрации представлены только используемые уравнения, полная постановка этой задачи приведена в [2]. Система уравнений неразрывности и динамики имеет вид:

$$\int_{\sigma} \varphi dx dy + i dy dt + \dot{O} dx dt + \int_{\omega} \psi dx dy dt = 0$$

где:

$$\varphi = \begin{bmatrix} H \\ UH \\ VH \end{bmatrix}; \quad \Pi = \begin{bmatrix} UH \\ U^2 H + g/2H^2 \\ UVH \end{bmatrix};$$

$$\Phi = \begin{bmatrix} VH \\ UVH \\ V^2 H + g/2H^2 \end{bmatrix}; \quad \psi = \begin{bmatrix} 0 \\ gH \frac{\partial z_b}{\partial x} + \tau_x \\ gH \frac{\partial z_b}{\partial y} + \tau_y \end{bmatrix}$$

где H - глубина потока жидкости, м;
 σ - поверхность интегрирования;
 ω - объем интегрирования;
 U, V - соответствующие составляющие по осям координат x, y усредненного по глубине вектора скорости U , м/сек;
 z_d - отметка дна, м;
 τ_x, τ_y - компоненты касательных напряжений на дне водоема.

Вид уравнения массопереноса для концентрации нефти представлен в декартовых координатах относительно искомой функции C :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} (K_{xx} \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (K_{yy} \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial x} (K_{xy} \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial y} (K_{yx} \frac{\partial C}{\partial x}) + F$$

Программный комплекс использовался для изучения динамики течения и процессов

Ключевые слова:
 загрязняющие
 вещества,
 математическая
 модель,
 диффузия
 и разбавление

распространения растворенной нефти на 250-ти километровом участке р. Волга от г. Нижний Новгород (здесь расход воды 3000 м³/с) до Чебоксарского гидроузла. Водный объект включает реки – Волга, Сура (расход воды 260 м³/с), Ветлуга (расход воды 255 м³/с). Рассчитывался эффект от попадания загрязненных вод р. Сура в р. Волга, распространение растворенной в воде нефти вдоль правого берега р. Волга в районе г. Нижний Новгород, а также при аварии нефтеналивного судна вблизи Чебоксарского водозабора.

Особенностью изучаемого объекта является наличие значительных перепадов глубин русловых участков и мелководных участков в р. Сура и в Чебоксарском водохранилище. Впадающие в р. Волга на рассматриваемом расчетном участке маловодные реки из-за их малого влияния на общую динамику не рассматривались. Вместе с тем, при необходимости (поступление из них сильного потока загрязняющих веществ) эти малые реки легко могут быть включены в общий расчет водного объекта.

Помимо диффузии и разбавления основным течением на скорость деградации нефти влияют абиотические и биотические факторы. В расчете рассматривается влияние временного фактора и температуры воды на период распада нефти. Влияние других факторов (кислотность водной среды, концентрации кислорода, фосфора, азота, роль бактерий) может быть предусмотрена достаточно просто в данной программной постановке комплекса. Сложность состоит в недостаточной адекватности и надежности приводимых натуральных наблюдений для пресной воды. В дальнейшем после тщательного изучения предполагается включение указанных факторов в расчет.



Результаты и их обсуждение

При моделировании распространения аварийных разливов нефти в водную среду были использованы данные о гидрологическом режиме участка р. Волга в районе г. Нижний Новгород – Чебоксарский гидроузел («Атлас единой глубоководной системы Европейской части РСФСР», Т. 5 – р. Волга, от Рыбинского гидроузла до г. Казань). На *рис. 1* изображен изучаемый участок р. Волга с р. Сура и Чебоксарским водохранилищем с нанесенными отметками населенных пунктов и островами. (Здесь и далее следует дать подписи к рисункам)

В расчете по программному комплексу предусмотрены различные сценарии аварийных ситуаций с попаданием загрязняющих веществ в р. Волга. Фоновое значение нефти в реке составляло $0,1 \text{ г/м}^3$. Изучалось распространение в водном объекте растворенной нефти, составляющей меньшую часть общего объема из аварийных протечек (большая часть аварийного разлива нефти распространяется по поверхности водоема). В данной работе исследовалось распространение растворенной в воде нефти, представляющей помимо прочего опасность для углубленного под поверхность водоема водозабора.

Рассматривались различные количества (40 г/с , 200 г/с , 500 г/с) растворенной нефти в течение 6 сут из нефтепровода, пересекающего р. Сура (район г. Ядрин). Для всех вариантов в конце первых суток сброс нефти прекращался и пятно нефти, которое деформируясь распространяется к устью р. Сура. На мелководных участках нефть первоначально медленно распространяется (по сравнению с ситуацией на глубоководных участках) и также медленно их покидает. При

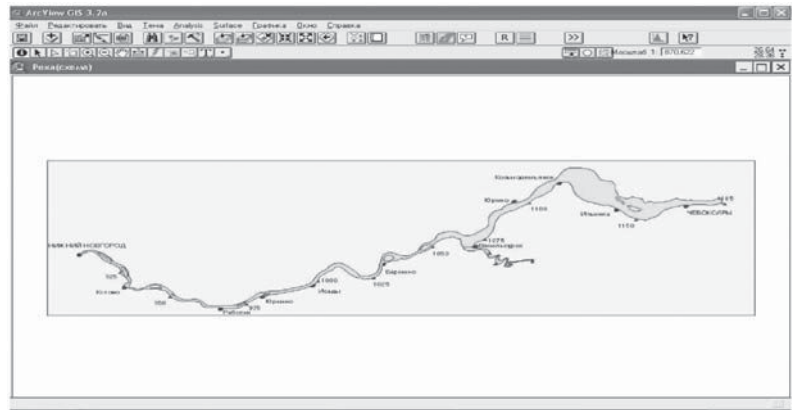


Рис. 1. Общая схема водного объекта.



Рис. 2. Картина загрязнения в районе слияния рек Волги и Суры.

малых протечках (40 г/сек растворенной нефти) через двое суток концентрация нефти не более чем в два раза превышает фоновое значение и в дальнейшем под влиянием разбавления и биологического разложения концентрация пятна нефти в воде практически становится фоновой до слияния с р. Волга.



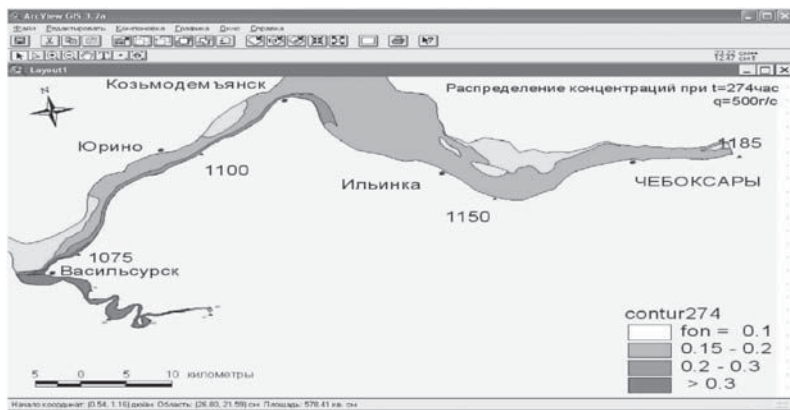


Рис. 3. Распространение загрязнения при длительном истечении нефти в районе г. Ядрин.

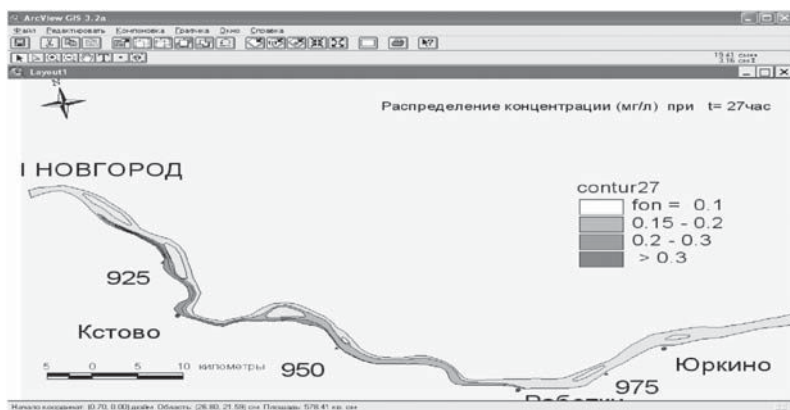


Рис. 4. Сброс нефти с правого берега р. Волги в районе г. Нижний Новгород.

При возрастании поступления нефти в воду до 500 г/с отмечается увеличение концентрации нефти в р. Сура по сравнению с предыдущим расчетом. Через четверо суток нефть попадает в р. Волга (рис. 2). В месте слияния рек Сура и Волга концентрация нефти значительно уменьшается под влиянием более интенсивного течения р. Волга. Нефть прижимается течением реки к правому берегу, происходит дальнейшее разбавление ее концентрации.

На мелководных участках р. Сура наблюдается застаивание нефти. На пятые сутки происходит повсеместное снижение концентрации и разрыв (влияние мелководности и скорости течения) пятна нефти. Через шесть суток концентрация по правому берегу р. Волга выравнивается до фоновой. Следует отметить, что концентрация некоторого количества нефти в устье р. Сура на шестые сутки местами еще больше (0.3 г/м^3), но этого недостаточно для увеличения концентрации нефти выше фоновой в р. Волга из-за разбавления более "скоростным" волжским течением.

Проводился расчет аналогичного предыдущему, но при постоянном или длительном (в пределах 20 сут) истечении нефти (500 г/с) из нефтепровода в районе г. Ядрин. Реки Сура и Волга по всему течению ниже г. Васильсурск имеют 2-3 кратное превышение концентрации нефти по сравнению с фоновой (рис. 3). Вблизи правого берега распространяется пятно нефти с концентрацией выше фоновой более чем в три раза, но протяженность этого пятна ограничена разбавлением более чистой волжской водой. Наблюдаются участки с фоновой концентрацией в районе устья р. Ветлуга (вода в ней предполагается чистой) и на мелководном участке водохранилища, где невелика скорость течения и загрязнение происходит главным образом за счет диффузионного переноса.

Изучалось распространение нефти при сбросе 200 г/с около правого берега р. Волга в районе г. Нижний Новгород (рис. 4). Здесь по расчету задачи динамики максимальная скорость течения достигает 0,7-1,2 м/с, поэтому максимальная концентрация нефти в пятне быстро снижается, но 2-3 кратное превышение концентрации над фоновой сохраняется. При меандрировании русла наблюдается интенсивное распространение нефти поперек реки.

Рассчитывался сценарий с возможной аварией нефтеналивного судна вблизи села Ильинка. Детали этой аварии и, соответственно, ее последствия могут быть самыми разнообразными. Так, если предположить емкость баков нефтеналивного судна 1500 тонн, то имеет значение время разлива нефти. Поскольку для конкретного сценария не было ориентировочных данных, расчет производился для относительно минимального случая утечки нефти – 500 г/с, как и в приведенных выше результатах. Через двое суток пятно нефти с концентраций, более

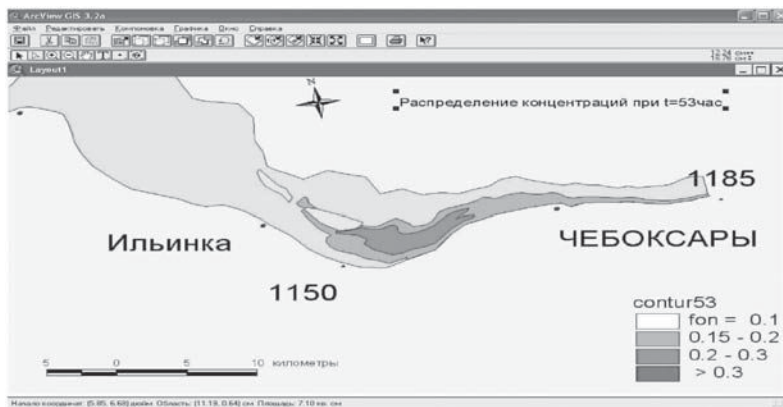


Рис 5. Картина аварийного разлива нефти в Чебоксарском водохранилище.

чем вдвое превышающей фоновую (более чем в четыре раза выше ПДК), достигнет зону Чебоксарского водозабора (рис. 5). Далее пятно нефти с высокой концентрацией распространяется вблизи правого берега водохранилища (здесь больше скорость течения). Затем пятно нефти разбавляется до концентрации, вдвое превышающей фоновую, выравнивается поперек водохранилища и задерживается на мелководье около левого берега Чебоксарского водохранилища.

Заключение

Из результатов моделирования следует отметить весьма значительное влияние (локальное превышение ПДК в 5-6 раз) на качество воды в изучаемом водном объекте даже при умеренном поступлении растворенной нефти.

Следует отметить, что в расчете не рассматривалось различие нефти по фракциям, поэтому указанные расходы растворенной нефти могут являться только частью общего расхода аварийного разлива нефти. Например, более тяжелая фракция нефти распространяется по дну водоема, загрязняя придонный слой воды и отдаленные последствия этого также будут неблагоприятны. Непредсказуемым образом будет распространение легкой фракции нефти по поверхности водоема при случайном воздействии

ветра, вследствие чего возможно увеличение ее концентрации на берегах реки. Наличие надежных и подробных результатов натуральных замеров по динамике и массопереносу для наиболее характерных случаев произошедших аварий помогло бы лучше адаптировать модель для изучения водного объекта. Используемая динамическая модель адекватно рассчитывает поля скорости течения в данном участке водоема при наличии перепадов глубин, включении в расчетную схему островов, извилистости русла рек Волга и Сура. Вследствие этого достаточно правдоподобно выглядит распределение концентрации нефти, в частности застаивание ее на мелководных участках.

В модели учитывается динамическое взаимодействие двух рек (Волга и Сура) на их границе слияния и влияние этого взаимодействия на массоперенос.

Литература

1. Годунов С.К. Численное решение многомерных задач газовой динамики / С.К. Годунов, А.В. Забродин, М.Я. Иванов, А.Н. Крайко, Г.П. Прокопов. М.: Наука, 1974. 384 с.
2. Бреховских В.Ф. Моделирование процесса распространения загрязняющих веществ в приливном устье Северной Двины / В.Ф. Бреховских, В.М. Перекальский // Метеорология и гидрология. 2002. №12. С. 86-93.



V.M. Perekalskiy, N.N. Abramov

CALCULATION MODEL OF CONTAMINANT DISTRIBUTION IN WATER SUBJECT

A mathematical model for dynamic and mass transfer study of water contaminants in water subject has been studied. Possible options for the spread of oil spills on the 250

kilometer stretch of the river Volga from Nizhniy Novgorod to Cheboksarskiy hydro system with major water inflows such as the Sura river and the Vetluga river.

Key words: contaminant, calculational model, diffusion, dilution

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ

ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрена управляемая технология, основанная на усовершенствованных окислительных процессах, направленная на решение экологических проблем, связанных с антропогенным воздействием промышленных вод, загрязненных фенолами, на водные объекты. Исследованы механизмы физико-химических процессов, приводящих к деструкции органического загрязнителя в водной среде. Определено достаточное количество источников излучения, обеспечивающих полное окисление загрязнителя.

Введение

Проблема очистки промышленных вод, содержащих трудно окисляемые органические соединения, является одной из острых проблем для большинства производственных комплексов России. В технологических схемах очистки промышленных вод от фенольных и других органических загрязнителей, реализованных на многих предприятиях химической, металлургической, горнодобывающей, фармацевтической, целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности, используется обработка стоков коагулянтами и флокулянтами. Это приводит к объемному образованию осадков, солевого содержания, а также не обеспечивает доведение уровня органических загрязнителей до предельно допустимого (ПДК), что определяет высокую степень риска загрязнения водных объектов при сбросе неочищенных вод [1, 2]. Создание эффективных, экономически рациональных и ресурсосберегающих технологий очистки промышленных стоков от трудно окисляемых органических соединений продиктовано требованием к обеспечению экологической безопасности поверхностных и подземных водных объектов. Современным и высокоэффективным методом удаления органических загрязнителей, содержащихся в промстоках, являются процессы, основанные на использовании свободных радикалов в качестве окислителей,

Э.М. Соколов*,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Аэрология, охрана труда и окружающей среды», ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет»

Л.Э. Шейнкман,

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Аэрология, охрана труда и окружающей среды», ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет»

Д.В. Дергунов,

магистр техники и технологии, аспирант кафедры «Аэрология, охрана труда и окружающей среды», ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет»



получившие название усовершенствованных окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes – AOP) [3]. Технология очистки, основанная на AOP процессах, представляет собой управляемую систему оптимального дозирования окислителей в зону окисления.

Материалы и методы исследования

Определение параметров AOP процессов основывается на экспериментальных исследованиях по выявлению механизма воздействия окислителей – перекиси водорода и хлорида железа (III) в присутствии ультрафиолетовой активации на уровень снижения концентрации фенольного загрязнителя (бисфенол-А, ВРА) в модельных растворах с применением жидкостной и газовой хроматографии, атомной абсорбции и других методов. При проведении экспериментов был использован фотохимический реактор, состоящий из стеклянного цилиндра и УФ лампы ($\lambda=365$ нм). Концентрации

* Адрес для корреспонденции: eliard@yandex.ru

ВРА измерялись жидкостным хроматографом LC-MS/MS, продукты полураспада определялись с помощью газового хроматографа GS-MS [4]. ВРА представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, обладает всеми химическими свойствами фенолов, токсичен. Эмпирическая формула $C_{15}H_{16}O_2$. ПДК в водоемах 0,01 мг/л [5, 6].

В процессе проведения эксперимента, осуществляемого в соответствии с построенной матрицей оптимального планирования (табл. 1) [7], сравнивалось воздействие УФ-излучения и окислителей на интенсивность разложения органического загрязнителя в модельном растворе при различных концентрациях ВРА – x_1 (50 мкг/л, 100 мкг/л); перекиси водорода H_2O_2 – x_2 (100 мг/л, 200 мг/л) и хлорида железа (III) (1; 2 г/л) – x_3 . Пробы отбирались через 1 и 2 ч после облучения (время облучения $t - x_4$), и измерялась остаточная концентрация ВРА (переменная состояния – y).

Результаты и их обсуждение

Анализ экспериментальных данных, проводимый в программной среде Statistica v.6.1, позволил идентифицировать модель вида (1):

$$C_{ост} = \exp \left(\begin{array}{l} -0,080788 + 0,971642 \ln C_{ВРА} - 0,069869 \ln C_{H_2O_2} - \\ -0,156662 \ln C_A - 0,203063 \ln t \end{array} \right), \quad (1)$$

где: $C_{ост}(t)$ и C_0 – остаточная и начальная концентрации фенольного загрязнителя, соответственно, мг/л; $C_{H_2O_2}$ – концентрация перекиси водорода, мг/л; SA – концентрация хлорида железа (III), г/л; t – время, ч.

Значения скорректированного коэффициента детерминации, близкого к единице ($R^2_{корр} = 0,999$), а также коэффициента множественной корреляции ($R = 0,99981$) показывают, что вариация факторов на 99,9 % объясняет вариацию остаточной концентрации ВРА. Значимость коэффициента детерминации подтверждается с 99 %-ной вероятностью, поскольку критическое значение критерия Фишера $F_{кр}$ не превышает расчетного значения для регрессионной модели ($F_{кр}(0,01; 4, 11) = 5,67 < F = 7292,13$). На основе t -критерия Стьюдента установлена значимость оценок параметров модели (1) на уровне $\alpha = 0,01$, свободного члена на уровне $\alpha = 0,05$ (модули t -критерия $t_1 = 164,7$; $t_2 = 11,8$; $t_3 = 26,6$; $t_4 = 34,4$ превышают критическое значение $t(0,99; 11) = 2,72$, а модуль t -критерия для свободного члена $t_0 = 2,4 > t(0,95; 11) = 1,79$). О 99 %-й достоверности модели (1) экспериментальным данным свидетельствует при-

надлежность оценки дисперсии ошибок наблюдений 99 %-му доверительному интервалу ($S_2 = 6,7 \cdot 10^{-5} \in (2,75 \cdot 10^{-5}; 28,25 \cdot 10^{-5})$). Статистика Дарбина-Уотсона $DW = 2,02$ и сериальная корреляция остатков $\rho_{кор} = -0,092$, подтверждают высокую степень адекватности модели (1) результатам эксперимента [8]. Поиск оптимальных значений ингредиентов окислителей, необходимых для очистки воды, представляет собой задачу нелинейного программирования вида (2-4) [9]:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow \min, \quad (2)$$

$$g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq b_i \quad (i = \overline{1, m}), \quad (3)$$

$$x_j \geq 0 \quad (j = \overline{1, n}), \quad (4)$$

где: f – функция зависимости концентрации фенольного соединения (1) от параметров процесса (целевая функция);

x_1, x_2, \dots, x_n – параметры процесса (переменные);

b_i – удельный уровень затрат, выделяемый на очистку;

g_i – функция затрат, представляющая двухноменклатурную модель затрат, связанную с запасом перекиси водорода и хлорида железа (III) (функция ограничения) (5) [10]:

$$Z(c_2, c_3) = k_2 \cdot \frac{c_2^2 \cdot I_1}{2A} + k_3 \cdot \frac{c_3^2 \cdot I_2}{2A} + c_2 \cdot I_1 + c_3 \cdot I_2, \quad (5)$$

$$A = m_1 \cdot k_2 + m_2 \cdot k_3; \quad I_1 = i_1 \cdot k_2; \quad I_2 = i_2 \cdot k_3,$$

Таблица 1

Матрица планирования

Опыты	Планирование									Переменная состояния y
	z_0	кодированный масштаб				натуральный масштаб				
		z_1	z_2	z_3	z_4	x_1	x_2	x_3	x_4	
1	+1	-1	-1	-1	-1	0,05	100	1	1	0,036
2	+1	+1	-1	-1	-1	0,1	100	1	1	0,071
3	+1	-1	+1	-1	-1	0,05	200	1	1	0,035
4	+1	+1	+1	-1	-1	0,1	200	1	1	0,068
5	+1	-1	-1	+1	-1	0,05	100	2	1	0,033
6	+1	+1	-1	+1	-1	0,1	100	2	1	0,064
7	+1	-1	+1	+1	-1	0,05	200	2	1	0,031
8	+1	+1	+1	+1	-1	0,1	200	2	1	0,061
9	+1	-1	-1	-1	+1	0,05	100	1	2	0,032
10	+1	+1	-1	-1	+1	0,1	100	1	2	0,062
11	+1	-1	+1	-1	+1	0,05	200	1	2	0,03
12	+1	+1	+1	-1	+1	0,1	200	1	2	0,059
13	+1	-1	-1	+1	+1	0,05	100	2	2	0,028
14	+1	+1	-1	+1	+1	0,1	100	2	2	0,056
15	+1	-1	+1	+1	+1	0,05	200	2	2	0,027
16	+1	+1	+1	+1	+1	0,1	200	2	2	0,053



где: $Z(c_2, c_3)$ – удельные суммарные затраты, связанные с запасом, руб.;

k_2, k_3 – удельная закупочная цена единицы запаса перекиси водорода (руб/мг) и хлорида железа (III) (руб./г), соответственно;

c_2 – удельное потребление перекиси водорода, мг/л;

c_3 – удельное потребление хлорида железа, г/л;

I_1, I_2 – удельные тарифы затрат на хранение перекиси водорода и хлорида железа (III), соответственно, руб.;

A – удельные накладные затраты одной общей поставки, руб.;

m_1, m_2 – доля цены продукции, приходящаяся на затраты на выполнение одного заказа по перекиси водорода и хлориду железа (III), соответственно;

i_1, i_2 – доля цены продукции, приходящаяся на затраты на содержание запаса по перекиси водорода и хлориду железа (III), соответственно.

Установлено, что целевая функция концентрации (1) и функция затрат (5), определяющая область допустимых решений, являются выпуклыми и непрерывно дифференцируемыми, что характеризует задачу (2-4), как задачу выпуклого программирования [9, 11]. Для решения (2-4) вводится набор переменных $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$, называемых *множителями Лагранжа*, составляется *функция Лагранжа*:

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{i=1}^m \lambda_i [g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) - b_i],$$

находятся частные производные,

$$\frac{\partial F}{\partial x_j} \left(j = \overline{1, n} \right) \text{ и } \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \left(i = \overline{1, m} \right)$$

рассматривается система $n + m$ уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial x_j} = \frac{\partial f}{\partial x_j} + \sum_{i=1}^m \lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x_j} = 0 \left(j = \overline{1, n} \right); \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} = g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) - b_i = 0 \left(i = \overline{1, m} \right); \end{cases} \quad (6)$$

с $n + m$ неизвестными $x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$. Всякое решение системы уравнений (6) определяет точку, в которой может иметь место экстремум функции $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. При соблюдении условий Куна-Таккера (7.1-7.6) точка $(X^*, \Lambda^*) = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*, \lambda_1^*, \lambda_2^*, \dots, \lambda_m^*)$ является седловой точкой функции Лагранжа, т.е. найденное решение задачи (2-4) оптимально [9, 11]:

$$\frac{\partial F^*}{\partial x_j} \geq 0, \quad j = \overline{1, n}, \quad (7.1)$$

$$x_j^* \frac{\partial F^*}{\partial x_j} = 0, \quad j = \overline{1, n}, \quad (7.2)$$

$$x_j^* \geq 0, \quad j = \overline{1, n}, \quad (7.3)$$

$$\frac{\partial F^*}{\partial \lambda_i} \leq 0, \quad i = \overline{1, m}, \quad (7.4)$$

$$\lambda_i^* \frac{\partial F^*}{\partial \lambda_i} = 0, \quad i = \overline{1, m}, \quad (7.5)$$

$$\lambda_i^* \geq 0, \quad i = \overline{1, m}. \quad (7.6)$$

Решая задачу (2-4) при следующих значениях технико-экономических параметров $C_0 = 0,006$ мг/л; $t = 120$ ч; $b = 4 \cdot 10^{-2}$ руб./л; $k_2 = 24,5 \cdot 10^{-6}$ руб/мг, $k_3 = 37,5 \cdot 10^{-3}$ руб/г; $i_1 = 10\%$, $i_2 = 12\%$; $m_1 = 5\%$, $m_2 = 7\%$, в программной среде MathCad 14.0 получаем точку $(c_2^*, c_3^*, \lambda^*)$ с координатами (945,96; 0,857; $4,714 \cdot 10^{-3}$). В соответствии с выполнением условий (7.1-7.6) данное решение является оптимальным.

Таким образом при удельном уровне затрат на очистку $4 \cdot 10^{-2}$ руб/л, используя технологию усовершенствованных окислительных процессов, уровень фенольного соединения при оптимальных удельных уровнях расхода перекиси водорода и хлорида железа (III), в качестве активатора, равных, соответственно, 945,96 мг/л и 0,857 г/л составит 1,54 ПДК при начальном уровне 6 ПДК. В случае увеличения времени УФ обработки воды и удельных затрат, выделяемых на очистку, начальный уровень фенольных соединений, сбрасываемых в составе промстоков, может быть снижен до уровня, не превышающего предельно допустимый.

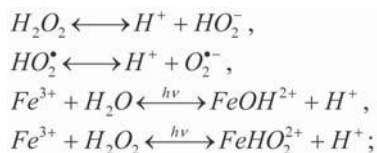
В результате экспериментов, проведенных на основе оптимального планирования, исследовано влияние реактива Раффа ($\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$) на деструкцию ВРА под действием УФ облучения. Графики на *рис. 1* отражают динамику разложения ВРА.

Процесс фотокаталитического разложения перекиси водорода генерирует высоко реакционно-способные гидроксильные радикалы, направленные на окисление молекулы

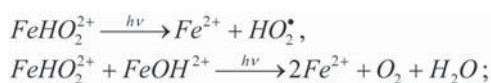
фенольного соединения. При обработке раствора, содержащего ионы железа (III), УФ светом длиной волны $\lambda=365$ нм происходит образование $Fe(OH)^{2+}$ частиц и вызывает реакцию фото-Фентон:

$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH$ с окислительно-восстановительным циклом $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, подтверждающим существование стадий одноэлектронного переноса. Разложение H_2O_2 аква-ионами Fe^{3+} протекает по радикально-цепному механизму [12, 13]:

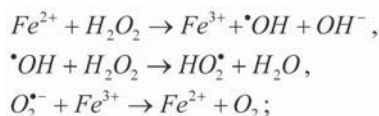
◆ кислотно-основные равновесия



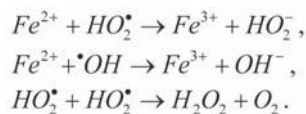
◆ инициирование



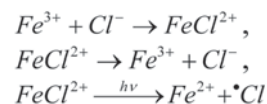
◆ продолжение цепи



◆ обрыв цепи



Механизм фотолиза с участием свободного атома хлора может быть описан следующим образом [14]:



Для уточнения механизма деструкции фенольного соединения определялся квантовый выход фотокаталитической реакции. Скорость реакции окисления ВРА ($-dC_0/dt$) прямо пропорциональна скорости образования окислительных радикалов (dC_{OH}/dt) [15]:

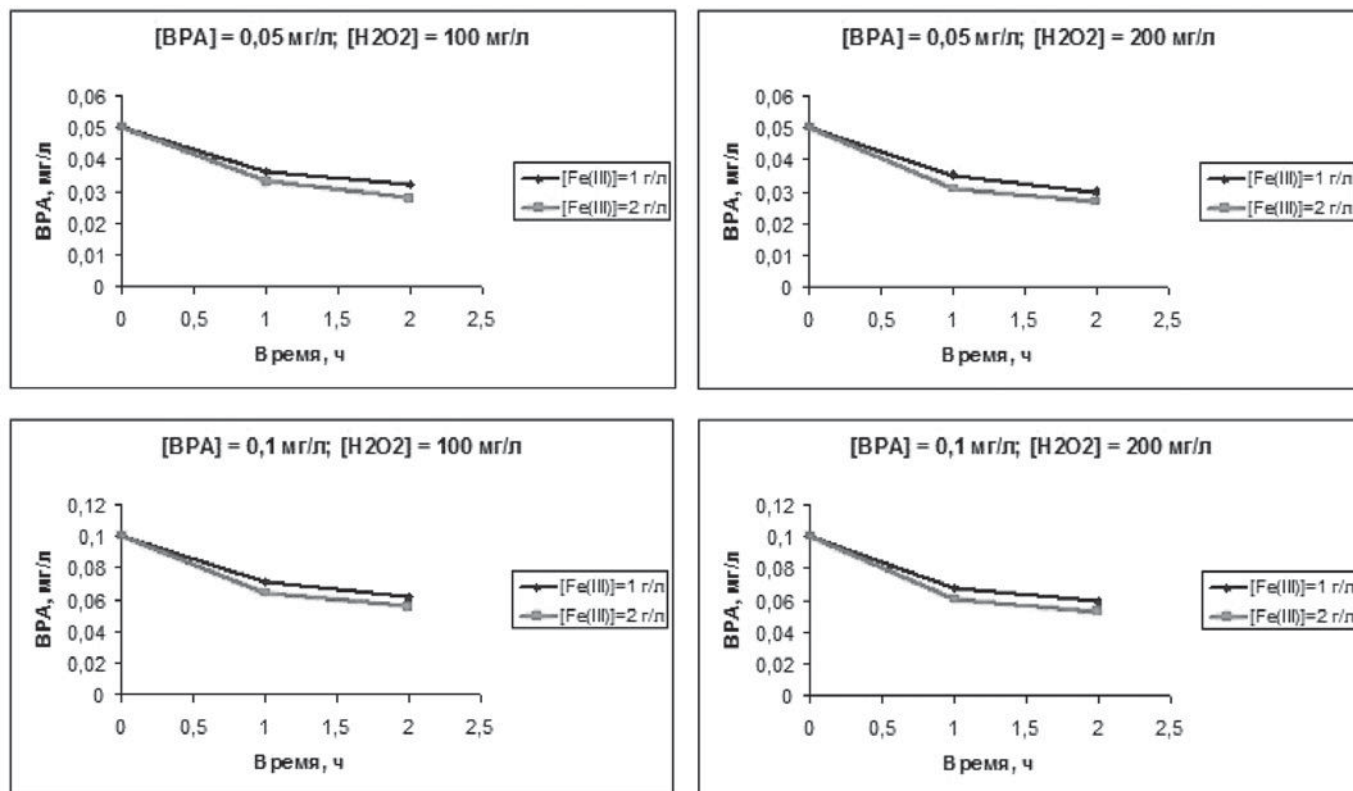
$$-dC_0/dt = dC_{OH}/dt = \phi E_{\text{погл.}}$$

Поглощенная средой энергия за время t определяется как:

$$E_{\text{погл}} = I_{\text{погл}} \cdot S \cdot t = I_0 \cdot (1 - 10^{-\epsilon c l}) \cdot S \cdot t,$$

где: $E_{\text{погл}}$ – поглощенная средой энергия за время t , Дж; $I_{\text{погл}}$ – поглощенная интенсивность светового потока, Вт/см²; I_0 – начальная интенсивность светового потока, Вт/см²; ϵ – коэффициент молярного поглощения среды, л/(моль·см); c – молярная концентрация поглощающего свет вещества, моль/л; l – длина слоя поглощения, см; S – площадь

↓ Рис. 1. Кинетика деградации ВРА.



облучаемой поверхности, см²; t – время облучения, с.

При длине волны ультрафиолетового излучения, равной 365 нм в системе «ВРА – хлорид железа (III) – перекись водорода – вода» происходит прямой фотолиз комплекса Fe(OH)²⁺ с коэффициентом молярного поглощения $\epsilon \approx 250$ л/(моль·см) [16] ($\epsilon_{\lambda=365\text{nm}}$ (ВРА) = 0 [6]; $\epsilon_{\lambda=365\text{nm}}$ (H₂O₂) = 0 [17]).

В фотохимической реакции квантовый выход окисления ВРА гидроксильными •ОН радикалами, источником образования которых являлся распад перекиси водорода, катализируемый прямым фотолизом комплекса Fe(OH)²⁺, определялся по формуле (8) [18]:

$$\varphi = \frac{(C_0 - C)N_A V}{(E_{\text{полл}} / E_{\text{h\nu}})} \quad , \quad (8)$$

где: φ – квантовый выход; C₀ и C – молярная концентрация ВРА до и после облучения, моль/л; N_A – число Авагадро; V – облучаемый объем, л; E_{полл} – поглощенная энергия, Дж; E_{hν} – энергия кванта, Дж.

Квантовый выход, определяемый для реакций окисления ВРА (8), осуществленных в результате эксперимента (табл. 1), варьируется в диапазоне $4,679 \cdot 10^{-4} - 2,024 \cdot 10^{-3}$ со средним значением $\varphi_{\text{ср}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$. Полученное значение квантового выхода определяет многостадийный процесс разложения молекулы ВРА и промежуточных продуктов её распада, осуществляемый «атаками» окислительных •ОН радикалов, генерирование которых должно осуществляться по схемам разложения перекиси водорода, катализируемого фотолизом железосодержащих комплексов, обеспечивающих образование их в значительных количествах.

Ключевой ступенью очистки в АОР технологии с оптимальной системой дозирования

Ключевые слова:

промышленные воды,
фенол,
загрязнение, очистка

реагентов окислителей, является УФ реактор с погруженными источниками излучения, обеспечивающими необходимый ультрафиолетовый поток для полной детоксикации фенольных загрязнителей. При использовании кварцевой разрядной ртутной трубчатой лампы ДРТ-12000-1 с параметрами P = 12 кВт; $\lambda = 365$ нм; EUV = 720 Вт в качестве источника излучения, в соответствии с методикой [19] определялось количество фенольного соединения, окисляемого системой фото-Фентона (Раффа).

Частота излучения фотонов лампой определяется по формуле (9):

$$\nu_{\text{UV}} = E_{\text{UV}} / E_{\text{h\nu}} \quad , \quad (9)$$

где: ν_{UV} – частота излучения фотонов лампой, с⁻¹; E_{UV} – энергетический поток лампы, Вт (Дж/с); E_{hν} – энергия фотона, Дж.

Таким образом, частота излучения фотонов лампой ДРТ-12000-1, рассчитанная по (9), составляет $13,211 \cdot 10^{20}$ с⁻¹.

Определим количество молекул фенольного соединения, деструктурирующих в единицу времени (10):

$$N_{\text{ph}} = \nu_{\text{UV}} \cdot \varphi \quad , \quad (10)$$

где: N_{ph} – количество деструктурирующих молекул фенольного соединения; ν_{UV} – частота излучения фотонов источником облучения, с⁻¹; φ – квантовый выход фотохимической реакции окисления фенольного соединения.

Учитывая, что значение квантового выхода составляет $\varphi = 1,11 \cdot 10^{-3}$, то количество окисленных молекул в единицу времени, определяемое по (10) – $N_{\text{ph}} = 14,532 \cdot 10^{17}$ с⁻¹ ($2,413 \cdot 10^{-6}$ моль/с).



Для определения количества вещества, разлагаемого в единицу времени используем (11):

$$N_{\text{destr}} = Q \cdot P \cdot CM / 100, \quad (11)$$

где: N_{destr} – количество вещества, разлагаемого в единицу времени, моль/с; Q – расход, м³/с; P – уровень снижения концентрации, %; CM – молярная концентрация загрязнителя, моль/м³.

Концентрацию фенола $C = 0,006$ мг/л ($CM = 6,376 \cdot 10^{-5}$ моль/м³), содержащегося в промышленных стоках, расходом $Q = 300$ м³/ч ($0,0833$ м³/с), необходимо понизить до предельно-допустимого уровня ($0,001$ мг/л), т.е. обезвредить с эффективностью $83,33$ %. Количество вещества, разлагаемое в единицу времени, определенное по (11), составляет $44,258 \cdot 10^{-7}$ моль/с. Следовательно, для детоксикации загрязнителя необходимо использовать рассчитываемое число ламп:

$$N_{\text{lamps}} = \frac{N_{\text{destr}}}{N_{\text{ph}}} = \frac{44,258 \cdot 10^{-7}}{2,413 \cdot 10^{-6}} = 1,834 \approx 2 \text{ шт.}$$

Учитывая, что в фотореакторе коэффициенты поглощения лучей слоем воды и отражателем принимаются равными $0,9$ [20], то поправочное число ламп ДРЛ-12000-1, обеспечивающих необходимый УФ-поток для деструкции органического загрязнителя, составит 4 шт.

Заключение

На основе экономико-математического моделирования предложен метод определения оптимальных параметров управляемой технологии на базе усовершенствованных окислительных процессов, которая направлена на решение экологических проблем, связанных с антропогенным воздействием промышленных вод, содержащих фенолы и трудно растворимые органические соединения на водные объекты.

Исследование механизмов деструкции фенольного соединения в водной среде под действием физико-химических факторов позволило обосновать использование в системе очистки необходимого количества источников излучения, обеспечивающих энергетический поток, достаточный для полного окисления фенольных соединений.

Управляемая технология очистки промышленных вод послужит механизмом повышения экологической безопасности поверхностных водных объектов рыбохозяйственного значения, а также подземных вод питьевых



горизонтов от антропогенного воздействия, вызванного деятельностью промышленных предприятий.

Литература

1. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод: учебное пособие. М.: Изд. Ассоциации строительных вузов, 2007. 248 с.
2. Серпокровлов Н.С. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами / Н.С. Серпокровлов, Е.В. Вильсон, С.В. Гетманцев, А.А. Марочкин. М.: Изд. Ассоциации строительных вузов, 2009. 264 с.
3. Моисеев И.И. Окислительные методы в технологии очистки воды и воздуха // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 3. С. 578–588.
4. Чернова М.В. Исследование процесса очистки водных систем от фенольных соединений под действием физико-химических факторов. Дис. ... канд. техн. наук. Калуга-Тула, 2009. 118 с.
5. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энцикл., 1990. Т. 2: Даффа-Меди. 671 с..
6. Верховская З.Н. Дифенилолпропан. М.: Химия, 1971. 196 с..
7. ГОСТ Р 50.1.040-2002. Статистические методы. Планирование экспериментов. Термины и определения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 36 с.
8. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ, 3-е изд.: Пер. с англ. М.: Издательский дом «Вильямс», 2007. 912 с.
9. Акулич И.Л. Математическое программирование в примерах и задачах: Учебное пособие. 2-е изд., испр. СПб.: Изд. «Лань», 2009. 352 с.
10. Стерлигова А.Н. Управление запасами в цепях поставок: Учебник. М.: ИНФРА-М, 2009. 430 с.
11. Соколов А.В. Методы оптимальных решений. Общие положения. Математи-

ческое программирование / А.В. Соколов, В.В. Токарев. Учеб. пособ. для ВУЗов: В 2 т. М.: Физматлит, 2010. Т. 1. 564 с.

12. Сычев А.Я. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O_2 , H_2O_2 и окисления органических субстратов / А.Я. Сычев, В.Г. Исак // Успехи химии. 1995. Т. 64 (12). С. 1183–1209.

13. Daphne Hermosilla. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes / Daphne Hermosilla, Manuel Cortijo, Chin Pao Huang // Science of the Total Environment 2009. V. 407. P. 3473–3481.

14. Поздняков И.П. Природа и реакции промежуточных частиц в фотохимии водных растворов комплексов трехвалентного железа с гидроксид-ионом и сульфосалициловой кислотой. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2004. 114 с.

15. Самсоны-Тодоров А.О. Фотокаталитическая деструкция фенола в воде в присутствии гидропероксида церия / А.О. Самсоны-Тодоров, Е.А. Роля, В.М. Кочкодан, В.В. Гончарук // Химия и технология воды, 2008. Т. 30. № 3. С. 278–286.

16. Pozdnyakov P. Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions caused by $Fe(OH)_2+aq$ photolysis: Evidence of OH radical formation / Pozdnyakov P., Sosedova Yu. A., Plyusnin V.F., Glebov E.M., Grivin V.P., Vorobyev D. Yu., Bazhin N.M. // International Journal of Photoenergy. 2004. V. 6. P. 89–93.

17. Advanced Photochemical Oxidation Processes: Handbook // United States Environmental Protection Agency, Washington. 1998. 97 p.

18. Майер Г.В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Г.В. Майер, В.Я. Артюхов, О.К. Базыль [и др.]. Новосибирск: Наука. СО РАН, 1997. 232 с.

19. Кувыкин Н.А. Плазменная деструкция фенола в растворах, моделирующих природные и сточные воды. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2000. 172 с.

20. Соколов В.Ф. Обеззараживание воды бактерицидными лучами. М.: Стройиздат, 1964. 233 с.



E.M. Sokolov, L.E. Sheynkman, D.V. Dergunov

INDUSTRIAL WASTE WATER TREATMENT FROM PHENOL COMPOUNDS

Fine technology of control oxidation processes aimed at environmental problem solving has been studied. It concerns industrial waters polluted with phenols and their impact on water

subjects. The mechanisms of physical and chemical processes that lead to the destruction of organic pollutants in water have been analyzed. A sufficient number of radiation sources that

determines complete oxidation of pollutants was found out.

Key words: industrial water, phenol, pollution, cleaning

ОСОБЕННОСТИ ОЗОНИРОВАНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ

Исследована динамика разрушения озона, растворенного в модельной морской воде. Показано, что озон разрушается вследствие реакции с ионом хлора (Cl^-). При озонировании морской воды сохраняются те позитивные эффекты, которые характерны для озонирования пресной воды. К ним добавляется ряд новых особенностей, в том числе большая скорость разложения озона и, по-видимому, возможность более эффективного использования последнего, а также уменьшение концентрации остаточного озона в отходящих газах. Разрушение озона сопровождается эквивалентным образованием молекулярного кислорода и образованием в растворе активных промежуточных частиц, часть из которых (Cl , ClO) при разрушении озона в пресной воде отсутствует. Это может добавить новые качества процессу озонирования.



Введение

Озонирование питьевой воды с целью ее обеззараживания и улучшения других гигиенических показателей широко используется в технике [1-3]. Также активно развиваются методы насыщения озоном изотонических растворов в медицине [4], технологии озонирования минеральных вод, прохладительных напитков, оборотной воды ТЭЦ и др. [5]. В связи с развитием индустрии опреснения морской воды [6], увеличением количества плавательных бассейнов на береговой линии морей и океанов, аквапарков, дельфинариев и аквариумов [7, 8] растут масштабы использования морской воды для их содержания и, соответственно, возрастает необходимость в эффективных методах обеззараживания свежей и оборотной морской воды. Естественно, что среди прочих средств обеззараживания рассматривается и озонирование [7]. Опубликованные в смежных областях работы [9, 10] позволяют понять, что высокая соленость воды неблагоприятно скажется на устойчивости растворенного в ней озона, который быстро разрушается, реагируя с ионами хлора. При этом

С.Д. Разумовский*

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

Т.В. Гриневич,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

очевидно, что продуктами разложения озона могут оказаться токсичные продукты, такие как гипохлориты и хлораты [10], которые оказывают вредное действие на организмы рыб, морских животных и человека [11, 12]. Наши опыты со слабыми растворами NaCl (физраствор, 0,9 % NaCl) показали, что в этом случае опасные ClO^- или ClO_3^- в заметных количествах не образуются, основным продуктом реакции является O_2 [13]. До последнего времени отсутствовали прямые эксперименты, в которых содержались бы данные о механизме разрушения озона под влиянием минеральных составляющих морской воды и о составе и поведении промежуточных и конечных продуктов реакции. Это не позволяет продуктивно оценить полезность или вред технологии озонирования применительно к водам с высоким содержанием минеральных солей. В настоящем сообщении описаны результаты исследования поведения системы озон – морская вода, позволяющие более обоснованно исключить опасения образования гипохлорита или хлоратов (продуктов более глубоких степеней окисления) при использовании озонирования для обеззараживания морской воды и подобных ей по составу артезианских вод.

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

Материалы и методы исследования

Озон синтезировали из кислорода в электрическом разряде, использовали медицинский генератор озона УОТА-60-01 [14]. Начальные концентрации озона в опытах меняли в пределах 3–20 мг/л. Скорость подачи газовой смеси в реактор составляла 50 мл/мин.

Смеси озон-азот, свободные от кислорода, готовили путем адсорбции озона на силикагеле при низких температурах и последующей его десорбции азотом при повышенной температуре [15].

Хлористый натрий (NaCl) использовали реактивный, марки «осч», хлорат калия (KClO₃) и перхлорат натрия (NaClO₄) – «ч»; хлористый кальций (CaCl₂) – «х.ч»; гипохлорит натрия (NaClO) – 10 % раствор, приготовленный электролизом водного раствора хлорида натрия.

Содержание активного кислорода измеряли иодометрическим методом при сильном подкислении анализируемого раствора H₂SO₄ (~ 6 М) в соответствии с [16].

В связи с нестабильностью состава морской воды для разных географических зон и разного времени суток для конкретно выбранной точки, воду для опытов готовили специально. Для этого дистиллированную воду обрабатывали избытком KMnO₄ 60 мин при кипячении, затем дважды перегоняли, отбрасывая головную и кубовую фракции (по 5 % объема), тридистиллят деионизировали с помощью ионообменных колонок. О качестве воды судили по ее сопротивлению (>1 М ом/см). В подготовленной таким образом воде растворяли требуемое количество реактивных хлоридов, сульфатов и карбонатов. В опытах, где требовалось отсутствие ионов хлора, обесхлоренную воду готовили из приготовленной ранее модельной морской воды путем прибавления к ней небольшими порциями раствора AgNO₃ в деионизированной воде до прекращения выпадения осадка. AgCl и отделения последнего фильтрованием.

Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически при длине волны света 254 нм.

Таблица 1

Концентрация главных ионов в океанической [18] и модельной водах

Вид воды	Концентрация, г/кг										
	Анионы						катионы				
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	F ⁻	H ₃ BO ₃	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺
Океаническая	19,4	2,7	0,14	0,06	0,0013	0,03	10,8	1,3	0,4	0,4	0,01
Модельная	19,1	2,5	0,19	0,08	0,001	Отс.	8,6	0,8	0,6	0,8	0,02

Г.В. Коровина,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Реактором служила кварцевая оптическая кювета с длиной оптического пути 1 см, объемом 3,5 мл, снабженная длинным узким горлышком и шлифованной кварцевой пробкой. Насыщение раствора озоном производили непосредственно в кювете путем барботирования озонированного кислорода в течение 15 мин, раствор в кювету заливали с таким расчетом, чтобы в ней оставался минимальный объем свободного пространства (>0,1 мл) и он не мог влиять на последующие процессы. В промежутках между измерениями оптической плотности кювету защищали от действия света экраном.

Спектры в УФ- и видимой областях снимали на спектрофотометре Unirol 2800 UV/Vis при T=20 °С.

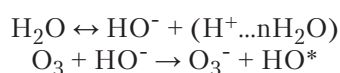
Хроматографическое определение продуктов разложения озона проводили на хроматографе КРИСТАЛЛ 2000М с использованием насадочной колонки с молекулярными ситами 13X. Длина колонки 3 м, детектор – катарометр, газ – носитель – гелий; температурный режим: 60 °С – 8мин; далее программированный нагрев 10 °/мин до 150 °С и затем 10 мин при 150 °С.

Результаты и их обсуждение

При выборе объекта исследования исходили из того, что состав морской воды непостоянен и меняется от водоема к водоему, зависит от времени года. Так, в Черном море обильный материковый сток, приход сильно опреснённой воды из Азовского моря и атмосферные осадки определяют солёность поверхностных вод в открытой части моря – 37–18 ‰, в преддельных районах – 9–3 ‰ и менее; на глубине 60–80 м солёность 19–20 ‰, у дна – 22–22,5 ‰ [17]. Более постоянен состав воды мирового океана, усредненный состав которой приведен в *табл. 1*. Приготовленная модельная вода содержала тот же набор солей, что океаническая.

Как упоминалось выше, использование озона для обеззараживания питьевой и сточных вод широко применяется в технике

[1-3]. Процесс озонирования обычно состоит из смешивания потока озонированного воздуха или кислорода с водой, растворения в ней озона и реакции растворенного озона с органическими тканями вирусов и бактерий, приводящими к их гибели. Реакция озона с тканями таких организмов и их гибель требуют определенного времени, обычно 5–15 мин. В течение этого времени в растворе должна поддерживаться заметная концентрация озона, не ниже некоторой пороговой величины (около 5 мг/л). Поэтому важно для целей обеззараживания морской воды правильно выбирать исходную концентрацию озона, поскольку растворы озона в воде нестабильны. В частности, в дистиллированной воде даже высокой степени очистки озон разрушается примерно наполовину от исходной концентрации за 6-17 ч [19, 20], в медицинском физрастворе (0,9 г/л) – за 20-30 мин [13]. Причиной разрушения O_3 в пресной воде является его реакция с ионом гидроксидов (OH^- [21]), присутствующего в воде вследствие ее диссоциации.



Озон, растворенный в морской воде (9–35 % минеральных солей), разрушается еще быстрее, вступая в реакции с присутствующими в большом наборе другими минеральными примесями (рис. 1).

Катионы K^+ , Na^+ , Ca^+ , Mg^+ , составляющие основную массу катионов раствора, инертны по отношению к озону. Сказанное хорошо

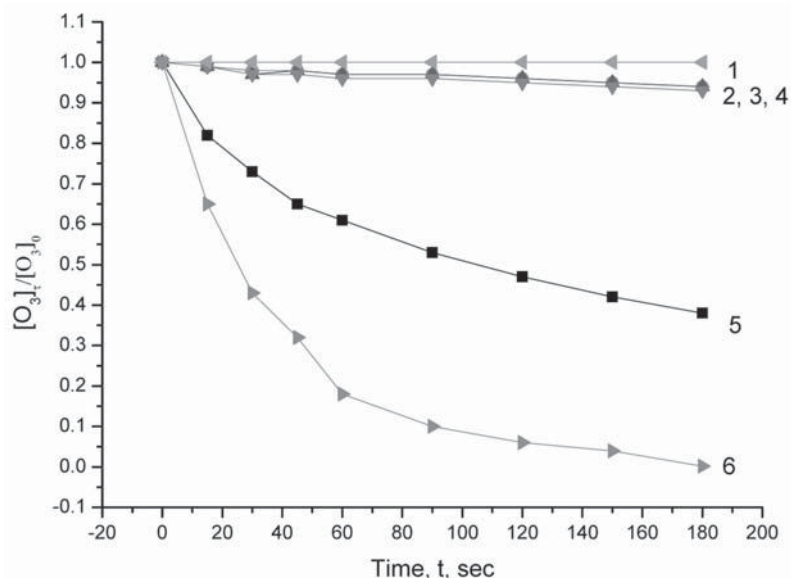


Рис. 1. Зависимости текущей концентрации озона от времени в чистой воде (1), водных растворах сульфата калия 4 г/л (2), гипохлорита натрия 10 г/л (3), обесхлоренной морской воде (4), растворах хлорида натрия 19 г/л (5) и хлорида натрия 200 г/л (6).

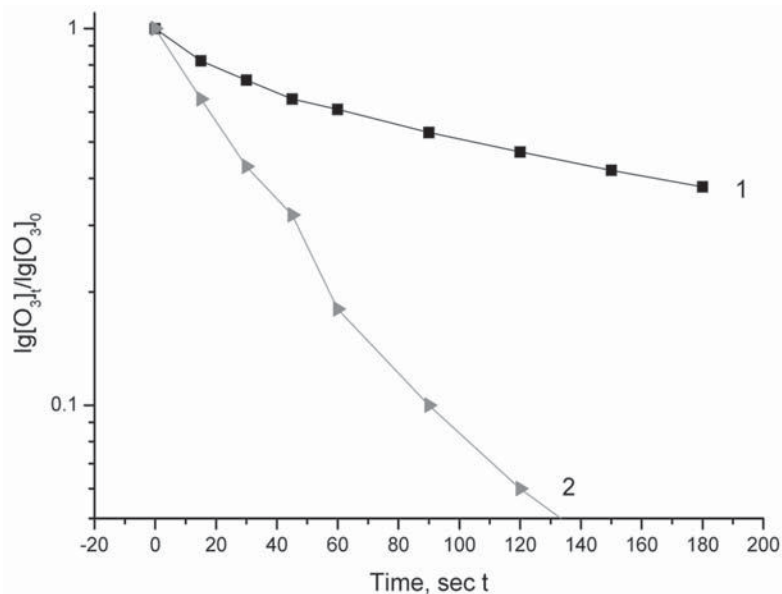


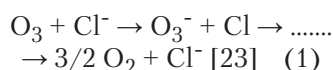
Рис. 2. Динамика разрушения озона в модельной воде с разным содержанием Cl^- в полулогарифмических координатах (по данным рис. 1).

иллюстрирует кривая 2 рис. 1, наклон которой мало отличается от наклона кривой 1, описывающей кинетику исчезновения озона в чистой воде. В пользу этого свидетельствуют также литературные данные [22] и наши опыты по исследованию динамики расхода озона в растворах модельной воды, из которой были удалены ионы хлора с помощью нитрата серебра (кривая 4 рис. 1). Характер наклона кривых 2 и 4 также позволяет заключить, что анионы SO_3^{2-} и CO_3^{2-} , присутствующие в наибольших количествах, и большинство других анионов мало или совсем не активны в разрушении растворенного озона. Основной вклад в эту реакцию вносят ионы хлора, удаление которых из раствора (кривая 4) резко увеличило стабильность озона в растворе.

В связи с тем, что соленость морской воды сильно меняется от водоема к водоему, представлялось интересным уточнить, зависит ли скорость разрушения озона от концентрации ионов Cl^- в воде. Данные рис. 1 показывают, что скорость примерно пропорциональна концентрации ионов Cl^- и условно пропорциональна остаточной концентрации озона в растворе (рис. 2).

Сказать точнее не представляется возможным, поскольку известно, что механизм реакции сложен [23], многостадийный и включает в себя цепные процессы. В частности, известно, что в случае пресной воды в разных областях концентраций озона скорость может описываться законами первого [10, 24], второго [25] или дробных порядков [24]. Можно отметить, что из-за большей скорости разрушения озона в модельной воде его

текущая концентрация в ней несколько меньше, чем в случае пресной воды, если концентрации O_3 в барботирующем газе на входе в реактор равны. Соответственно меньше и концентрация в газовой фазе на выходе из реактора. Это можно рассматривать как положительный факт, поскольку уменьшается нагрузка на катализатор, обычно используемый для разрушения остаточного озона в технологических установках. Существует два варианта механизма реакции, объясняющих ускорение разложения O_3 ионами хлора:



Преимущественное протекание реакции по маршрутам 1 или 2 приводит к различным продуктам. В случае 1 основным продуктом реакции будет молекулярный кислород. В случае 2 – гипохлорит и, судя по некоторым публикациям, далее возможно более глубокое окисление в хлорит и хлорат [26]. Как будет показано ниже, гипохлориты в системе не образуются и основным каналом реакции является 1. Из-за наличия примесей в воде возможно образование и каких-либо других продуктов. В их числе могли быть броматы и иодаты, однако содержание соединений Br и J в природной морской воде обычно невелико и даже в случае их количественного перехода в броматы и иодаты содержание последних осталось бы в количествах, много ниже санитарных норм. В упомянутом ряду наибольшие опасения вызывали токсичные гипохлорит и хлорат. Анализ их присутствия в продуктах реакции наиболее часто проводят с помощью иодометрических методов [16]. Наши иодометрические тесты показали, что в продуктах реакции содержится активный кислород, однако его количества были малы и он исчезал после обработки продуктов пероксидазой [27]. Разрушение перекисных продуктов при их обработке пероксидазой – достаточно характерная реакция на H_2O_2 . Последняя, по-видимому, и была причиной выделения иода продуктами реакции. Для уточнения наличия или отсутствия ClO^- и ClO_3^- в продуктах реакции была привлечена УФ-спектроскопия, поскольку известно, что ClO^- и ClO_3^- активны в УФ-области спектра. Поэтому для уточнения состава продуктов реакции были сняты УФ-спектры исходной воды и воды после обработки озоном (рис. 3).

На этом рисунке наряду со спектрами исходного и озонированного растворов приведены

Ключевые слова:
озон,
морская вода,
ионы хлора,
озонирование,
кинетика разложения

спектры гипохлорита и перекиси водорода. Сопоставление полос поглощения индивидуальных соединений со спектрами исходной и озонированной воды позволяет заключить, что в продуктах реакции отсутствуют ClO^- ($\lambda_{max} = 292$ нм [28]) и ClO_3^- (интенсивное поглощение от $\lambda = 260$ нм и короче [там же, С. 744]), но достаточно отчетливо видно наличие H_2O_2 ($\lambda_{max} = 198$ нм [там же, С. 755]). Это находится в хорошем согласии с результатами тестов на активный кислород, упомянутыми выше. Для экспериментального подтверждения образования O_2 при действии озона на морскую воду было поставлено несколько опытов, в которых воду обрабатывали специально приготовленной смесью $O_3 + N_2$, продувая ее через слой воды в барботажном реакторе с пористым дном и анализируя состав отходящего из реактора газа на хроматографе. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что при контакте с морской водой озон достаточно эффективно разрушается, а содержание кислорода нарастает, при этом его прирост практически эквивалентен исчезнувшему из смеси озону. Следует упомянуть, что промежуточными продуктами в этой реакции являются синглетный кислород ΔgO_2 , гидроксильный $OH\cdot$ и перекисный $HO_2\cdot$ радикалы, атомы Cl и молекулы ClO [23]. $OH\cdot$ и $HO_2\cdot$ по своему окислительному действию и антибактериальной активности не уступают озону [20] и поэтому следует ожидать, что обеззараживающее действие озонирования морской воды сохранится в такой же мере, как и при озонирова-

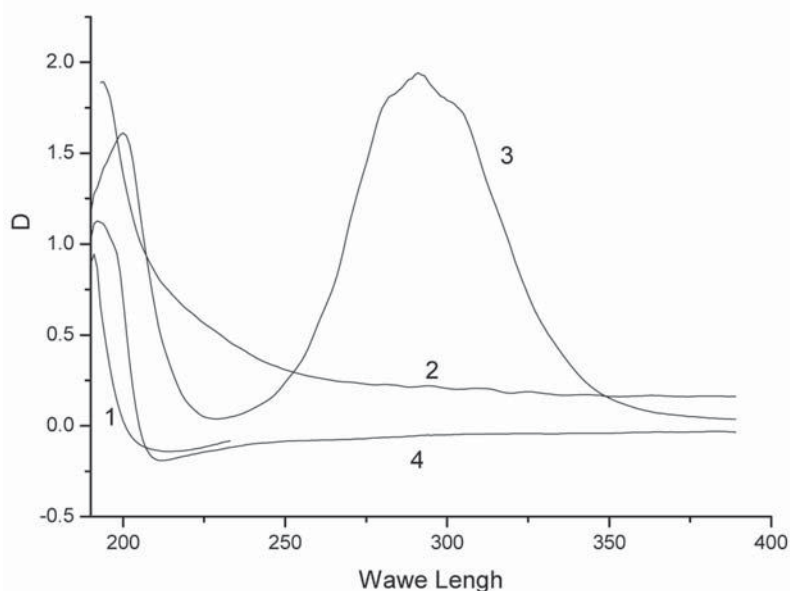


Рис. 3. УФ-спектры: 1 – неозонированной модельной воды; 2 – перекиси водорода (0,2 %); 3 – раствора гипохлорита натрия (0,2 %); 4 – разбавленной модельной воды после озонирования (10 мин); D – оптическая плотность.

Таблица 2

Результаты опытов по взаимодействию смесей $O_3 + N_2$ с морской водой

№ опыта	Температура адсорбента, °С	Концентрация озона в потоке газа, вход % об	Концентрация кислорода в потоке газа, вход % об	Концентрация озона в потоке газа, выход % об	Концентрация кислорода в потоке газа, выход % об
1	-60	4,1	0,2	0,6	5,35
2	-40	8,3	0,3	1,1	11,2
3	-30	12,2	0,3	3,2	13,5

нии питьевой воды. Частицы Cl и ClO присутствуют в системе в очень малых количествах (оценки для [Cl] дают ~10-14 моль/л [9]) и можно считать, что их роль в процессах обеззараживания будет мала.

Заключение

В качестве резюме из проделанной работы следует указать на то, что озонирование морской воды по сравнению с пресной питьевой водой сопровождается сохранением тех позитивных эффектов, которые характерны для озонирования пресной воды. К ним добавляется ряд новых особенностей, в том числе большая скорость разложения озона и, по-видимому, возможность более эффективного использования последнего, а также уменьшение концентрации остаточного озона в отходящих газах. При озонировании происходит эквивалентное обогащение озонируемой воды кислородом и образование в растворе активных промежуточных частиц, часть которых при озонировании пресной воды отсутствует.

Литература

1. Драгинский В.Л. Озонирование в процессах очистки воды / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, В.Г. Самойлович. М.: ДеЛи принт, 2007. 385 с.
2. 17-th World Congress IOA. Ozone & Related Oxidants. Innovative & Current Technologies. Strasbourg, 22-25.08. 2005.
3. Card T.R., Purdom R.L. // Ozone World Congress IOA. "Ozone in Wastewater Treatment". N-Y. 1989. Papers. V.2. P. 281.
4. Зайцев В.Я., Константинова М.Л., Подмастерьев В.В., Разумовский С.Д. // Озонирование физиологических растворов для медицинских целей. Тезисы III Всероссийской конференции «Озон и методы эфферентной терапии в медицине», Н. Новгород. 16-18.09.1998, с.3.
5. Hill A.G. Handbook of Ozone. / Hill A.G., Rice R.G. N-Y.: Wiley, 1982. V. 1. Sec. 2

6. Слесаренко В.Н. Современные методы опреснения морских и соленых вод. М.: Стройиздат, 1973. 386 с.

7. Murphy W.K. Some Problems of Water Recycling for Sea Coastal Basins. Aquatic Applications of Ozone, N-Y.: International Ozone Association, Pan American Group, 1975, P. 87.

8. Blogoslowskii, W.J. // Water Treatment by Ozone in Comparison with Chlorination Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Ann Arbor (MI): Ann Arbor Sci. 1980. V.3. P.487.

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

10. Haag W.R. Ozonation of Water containing Chlorine or Chloramines / Haag W.R., Hoign J. // Water Res. 1983. V. 17. № 10. P. 1397-1402.

11. Bocci V. OZONE. A new Medical Drug. Munich: Springer, 2009. P. 12-13.

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

13. Разумовский С.Д./ Брутто-закономерности разложения озона в физрастворе. / С.Д. Разумовский, М.Л. Константинова,



- Т.В. Гриневич, Г.В. Коровина, В.Я. Зайцев // Биомедицинская химия. 2010. Т. 56. № 3. С. 380-386.
14. Гибалов В.И. НАЗВАНИЕ тезисов / В.И. Гибалов, В.Я. Зайцев // Материалы 1-й украинско-русской научно-практ. конференции «Озон в биологии и медицине». Одесса: 2003. С. 151-153.
15. Константинова М.Л. Свободные радикалы в реакции 2,4,6-три-трет.бутилфенола с озоном / М.Л. Константинова, С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков // Известия АН СССР. 1981. № 6. С. 1396.
16. Haag W.R. On the Disappearance of Chlorine in Sea Water // Water Res. 1981. V. 15. P. 937-940.
17. Большая Советская Энциклопедия, Изд. Советская Энциклопедия, 1978. Т. 29. С. 96, ст. Черное море.
18. Там же, 1974. Т. 16. С. 584, ст. Морская вода.
19. Бояринов Г.А. Способ повышения стабильности озонированного физиологического раствора / Г.А. Бояринов, А.Ю. Яковлев, И.С. Симутис // Вестник физиотерапии и курортологии. 2004. № 5. С. 14-16.
20. von Gunten, U. Ozonation of drinking water: Part 1. oxidation kinetics and product formation // Water Res. 2003. V. 37. P. 1443-1467.
21. Разумовский С.Д. Реакция озона с гидроксил-ионом. Эффекты среды. // Журн. физ. Химии. 1996. Т. 70. С. 1325-1327.
22. Hoigne J Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water / Hoigne J, Bader H., Haag W.R., Staehelin // Water Res. 1983. V. 19. № 8. P. 993-1004.
23. Разумовский С.Д. Механизм первой стадии реакции разложения озона в водных растворах хлорида натрия / С.Д. Разумовский, М.Л. Константинова, Т.В. Гриневич, Г.В. Коровина // Докл. РАН. 2010. Т. 434. № 4. С. 493-496.
24. Sotelo J.L. Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study // Sotelo J.L, Beltran F.J., Benitez F.J., Beltran-Heredia J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 39-43.
25. Ершов Б.Г. Кинетика разложения озона в воде. Влияние рН и температуры / Б.Г. Ершов, П.А. Морозов // Журн. физ. Химии. 2008. Т. 83. № 8. С. 1957-1962.
26. Леванов А.В. НАЗВАНИЕ статьи / А.В. Леванов, И.В. Кусков, Э.Е. Антоненко, В.В. Лунин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2271-2276.
27. Антоновский В.Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. / В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова. М.: Химия, 1978. С. 50.
28. Справочник химика. Л.: Химия, 1967. Т. 4. 747 с.



S.D. Razumovsky, T.V. Grinevich, G.V. Korovina

OZONATION OF SEAWATER

Ozone was shown to be decomposed by reaction with chloride ions. The positive effects are preserved during sea water ozonation, that are typical for ozonation of fresh water. A number of new peculiarities are added, that is high rate of ozone decomposition, and decrease of

residual ozone concentration in the flue gases. Ozone decomposition is accompanied by an equivalent formation of molecular oxygen and formation of active intermediate particles in solution. The certain particles (Cl, ClO) were not found in water while ozone decomposition. All

the above confers new qualities to the ozonation process.

Key words: ozone, sea water, chlorine ions, ozonation, decomposition kinetics

ПАССИВНЫЙ ПРОБООТБОР В АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ СРЕД

Обзор посвящён анализу существующих методов пассивного пробоотбора. Показано, что выбор между пассивным и активным пробоотбором во многом должен определяться целями и задачами мониторинговых программ.

На современном этапе пассивный пробоотбор следует, прежде всего, рассматривать как метод пробоотбора, дополняющий уже существующие, и являющийся равноценно достойным, а в некоторых случаях обладающий рядом преимуществ.

Жидкостная экстракция с органическими растворителями традиционно используется для анализа проб воды. Однако этот метод позволяет определять только общую концентрацию химических веществ в водной фазе, включающей микроорганизмы, водоросли, твердофазный и растворенный органический углерод, неорганические частицы и растворённые компоненты. В настоящее время активный пробоотбор является наиболее широко используемым методом в химическом анализе, который подразумевает методы, требующие использования источников энергии или непосредственного физического участия человека в процессе пробоотбора.

Для дифференциации присутствующих в воде загрязнителей, ассоциированных с твердофазным органическим углеродом, от находящихся в более биологически доступной растворенной форме был разработан метод твердофазной экстракции. В основе этого метода лежит процесс пропускания образцов воды или воздуха через колонки или катриджи с сорбентами, состоящими либо из полимерных материалов, закреплённых на кремниевой сердцевине, либо из различных типов полимерных частиц или пены. К твердофазной экстракции относится и экстракция на эмпо-дисках (ED экстракция) [1]. Хотя методы, использующие катриджи или колонки для твердофазной экстракции, и эмпо-диски относят к категории активного пробоотбора, экстракция образца включает в себя диффузионную и распределительно-сорбционную стадии. Таким образом, на некотором фундаментальном уровне активный пробоотбор включает в себя пассивные процессы.

Т.В. Комарова*,
кандидат химических
наук, научный
сотрудник
криминалистического
и научного центра
при министерстве
здравоохранения
штата Квинсленд,
Австралия
(Queensland Health
Forensic and Scientific
Services)

В случае, когда в воде содержится большое количество частиц, образцы воды обычно фильтруют через фильтры из стекловолна перед контактом её с сорбентом. Это позволяет отделить находящиеся в воде частицы и микроорганизмы с диаметрами более 0,7 мкм, которые затем анализируют отдельно. С помощью таких фильтров невозможно удалить из водных растворов химические соединения, ассоциированные с коллоидными частицами, и растворенный органический углерод.

С недавнего времени твердофазные микроэкстракционные (ТФМЭ) волокна получили широкое распространение в качестве равновесных образцов для экстракции водных растворов [2]. Аналитическая концентрация загрязняющих компонентов в ТФМЭ волокнах обычно представляет общее их содержание в воде. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с активным пробоотбором: упрощение процесса пробоподготовки, а именно исключение предварительного фильтрования пробы воды и стадии экстракции компонентов из воды с помощью органических растворителей, а также непосредственное введение всего образца в газовый хроматограф.

Почти все методы активного пробоотбора сталкиваются с проблемами консервации образцов. В случае водных образцов некоторые из этих проблем могут быть решены путём добавления соответствующего “сохранителя” в образец сразу после его пробоотбора. Следует отметить, что при твердофазной экстракции и твердофазной микроэкстракции такие проблемы заранее исключаются. Данные активного пробоотбора представляют собой только отдельно взятую величину в определённый момент времени или ряд величин в определённый временной интервал. Эти данные не учитывают временных изменений концентраций загрязняющих веществ в рассматриваемых точках пробоотбора. Следовательно, адекватная оценка влияния вредных веществ на живой организм

* Адрес для корреспонденции: Tatiana_Komarova@health.qld.gov.au

требует трудоёмкого многократного пробоотбора.

С целью повышения чувствительности методов активного пробоотбора и улучшения сохранности "активных" проб были разработаны портативные твердофазные системы, оснащенные подводными насосами и позволяющие отбирать большие объёмы водных проб. Одним из альтернативных методов анализа ультраследовых количеств гидрофобных органических веществ в воде является экстрактор больших объёмов Goulden, разработанный Канадским центром национальных водных ресурсов [3]. Пределы обнаружения для таких типов систем значительно снижаются [4]. Однако при их использовании возможно загрязнение пробы, потеря анализируемых компонентов в результате их контакта с поверхностями установки, быстрое загрязнение фильтра в случае использования системы в мутной воде и т.д. Кроме того, их применение при статистических мониторингах требует ощутимых затрат.

Большинство методов активного пробоотбора позволяют установить различие в концентрациях определяемого компонента в фазе, удерживаемой фильтром (представляющей общее содержание компонента, ассоциированного с твердофазным органическим углеродом, неорганическими частицами и микроорганизмами) и фазе фильтрата (так называемую концентрацию растворённого компонента). Однако растворённые вещества могут адсорбироваться на стекловолокнистых фильтрах и ошибочно приниматься за часть твердой фазы, в то время как компоненты, ассоциированные с мелкими частицами, могут десорбироваться и быть неправильно идентифицированными как часть растворённой фазы [5]. Следовательно, концентрация загрязняющего компонента в

Ключевые слова:

активный и пассивный пробоотбор, гидрофобные органические соединения, водная среда, микроколичества

фильтрате не всегда представляет собой концентрацию растворённого компонента в исследуемом водном источнике. Методы активного пробоотбора в основном дают информацию о нескольких точечных концентрациях в определённый момент времени и не позволяют судить о среднем значении концентраций компонентов в определённый промежуток времени. Следует отметить, что именно эта величина является индикатором реальной экспозиции гидрофобных органических веществ живыми организмами, обитающими в водной среде.

Таким образом, в случае активного пробоотбора справедливы следующие утверждения:

1. С помощью активного пробоотбора возможно определение общей концентрации компонентов в водной среде; определение концентраций компонентов, находящихся в более биологически доступной растворенной форме представляет комплексную задачу.

2. С помощью активного пробоотбора возможно определение концентраций компонентов в определённый момент времени или в определённый временной интервал (в случае многократного пробоотбора); эти данные не учитывают временных изменений концентраций компонентов в точках пробоотбора и не позволяют оценить их среднюю концентрацию в конкретный период времени.

3. При определении следовых количеств компонентов с помощью активного пробоотбора необходим отбор больших объёмов воды, сопряжённый с существенными временными и финансовыми затратами. Консервация, транспортировка и экстракция больших объёмов воды усложняет анализ и увеличивает вероятность загрязнения проб и потери определяемых компонентов.

4. Активный пробоотбор в труднодоступных и удалённых местах связан с большими проблемами.

Совершенно очевидно, что слабые стороны активного пробоотбора привели к поиску альтернативных методов пробоотбора, способных решить существующие проблемы.

С середины 1980-х годов появились публикации о новом методе мониторинга различных химических веществ в водной среде – методе пассивного пробоотбора. Этот метод позволяет производить интегрированный во времени мониторинг органических микрозагрязнителей непосредственно в водной среде и является достойной альтернативой известным методам пробоотбора. Пассивное пробоотборное устройство представляет собой объект, который аккумулирует химические соединения без использования энергии внешних источников. Поэтому оно очень практично при долгосрочном мониторинге орга-



нических микрозагрязнителей в водной среде. Существующие в настоящее время пассивные пробоотборники позволяют проводить как обнаружение, так и количественную оценку целого ряда органических микрозагрязнителей в воде.

В течение многих лет для мониторинга загрязнителей в воздухе производственных помещений использовали пассивные дозиметры. Их способность к диффузионному накоплению вредных газов была продемонстрирована в начале 1970-х годов [6]. Довольно распространённым и адаптированным методом анализа органических соединений в воздухе является анализ сосновых иголок [7]. Этот метод с полным правом можно назвать пассивным, поскольку сосновые иголки проходят фазу экспозиции в воздухе с последующим химическим анализом аккумулярованных в них химических веществ.

В водной среде применяют похожие пассивные “дозиметры” - местные (живущие в данном водоёме) или помещённые извне организмы, вылавливаемые из исследуемого водоёма для анализа на содержание загрязнителей. Другим примером могут служить пакеты, содержащие мох. Этот метод позволяет установить корреляцию между концентрацией загрязнителей в пакетах и их концентрацией в исследуемом водоёме [8].

Пассивные пробоотборники можно определить как созданные человеком приспособления или материалы, позволяющие одновременно осуществлять пробоотбор и экстракцию загрязняющих веществ из окружающей среды абсолютно пассивным образом, то есть без вмешательства человека. Процесс пробоотбора или концентрирования осуществляется путём диффузии определяемого компонента из матрицы с высоким химическим потенциалом в матрицу (поглощающую среду или сорбент) с низким химическим потенциалом. Для правильной оценки концентраций компонентов в окружающей среде на основе их концентраций в пассивных пробоотборниках необходимо соблюдение трех условий:

1. концентрации компонентов в пробоотборнике должны быть пропорциональны их концентрациям в окружающей среде, и соответствующие константы скоростей химического обмена и коэффициенты распределения не должны зависеть от концентрации компонентов в окружающей среде;
2. для данного пробоотборника должны быть известны калибровочные данные (константы скоростей и коэффициенты распределения) для определяемых компонентов, соответствующие конкретным условиям пробоотбора;

3. процесс пробоотбора не должен приводить к значительному сокращению концентраций определяемых компонентов в среде отбора.

В случае, когда пробоотборники калибруют в лабораторных условиях или с использованием математических моделей, следует принимать во внимание потенциальное влияние специфических для места последующего пробоотбора условий. К сожалению, попытки подтвердить точность оценок концентраций компонентов в окружающей среде на основе данных пассивного пробоотбора зачастую сталкиваются с недостатком чувствительных независимых методов измерения следовых или ультра следовых количеств этих компонентов в окружающей среде. Кроме того, довольно трудной задачей как для активного, так и для пассивного пробоотбора является дифференциация растворённой части компонента от его так называемых ассоциатов с микрочастицами или микромолекулами.

Виды пассивных пробоотборников

Первоначальное применение методов пассивного пробоотбора было направлено на определение концентраций растворённых неорганических соединений в поверхностной воде [9] и на границе осадок-вода [10, 11] путём измерения равновесных концентраций в воде, заключённой в диализные мембраны. Недостаток таких устройств состоял в том, что нескольких миллилитров воды было недостаточно для аналитического определения концентраций большинства встречающихся в природе металлов или обычных органических микрозагрязнителей. Несколько методов, основанных на аккумуляции металлов из окружающей водной фазы, были представлены в литературе с начала 1980 г. [12-14]. Одновременно были также опубликованы методы для определения органических микрозагрязнителей. Метод аккумуляции органических соединений из природных осадочных пород в пассивные образцы был описан Каутантом [15]. Вскоре после этого в короткий период времени был разработан ряд пассивных пробоотборников для определения органических микрозагрязнителей в гидросфере - заполненный растворителем диализный мембранный пакет [16], углеродный пассивный дозиметр [17], проникающие образцы [18] и полупроницаемые мембранные устройства (ППМУ) (SPMD-semipermeable membrane devices) [19]. Некоторые общие характеристики пассивных аккумуляющих устройств, используемых в водной среде, были обобщены в работах Паловича и Кота [20, 21].

Таблица 1

Методы пассивного пробоотбора

Метод	Удерживающая фаза/мембрана	Определяемые соединения	Цель использования ¹	Частота применения ²
Диализные мембранные пакеты, заполненные растворителем (МП)	Гексан, гептан/диализные мембраны	Липофильные	Обнаружение	Средняя
Пассивные дозиметры	Активированный уголь/перфорированный акрилик	p-Ксилен, атразин	Количественная оценка	Низкая
Проницаемые устройства	XAD-7, Терах-TA/ поликарбонатные мембраны	Фенольные соединения	Количественная оценка	Низкая
Полупроницаемые мембранные устройства (ППМУ) SPMD	Треолин/полиэтилен	Липофильные соединения	Обнаружение, количественная оценка, тесты на токсичность	Высокая
Пассивный пробоотбор	C-18, XAD-4, 2,2,4-триметилпентан/ полиэтилен	Полихлорированные бифенолы (ПХБ) и пестициды	Обнаружение в почве	Низкая
Пассивные in-situ концентрационные экстракционные устройства (PISCES)	Гексан/полиэтиленовая мембрана	Органические хлорсодержащие соединения	Обнаружение	Низкая
Триметилпентановые пассивные пробоотборники (TMP пробоотборники)	Триметилпентан/полиэтилен	Хлордан и диэлдрин	Количественная оценка	Средняя
Эмпо-диски	Фильтр со смолой C18/отсутствие мембраны	Липофильные соединения	Равновесный пробоотбор	Низкая
In-situ мониторинг	Полиуретан/стекловолокно	Ароматические соединения	Обнаружение, тесты на токсичность	Низкая
Мониторинг грунтовых вод	C18, XAD, Амберлит и полиуретан/керамическая мембрана	Полиароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы и пестициды	Обнаружение, количественная оценка, тесты на токсичность	Низкая
Пассивные устройства для летучих ароматических веществ в воде	Rogapak Q, Терах-TA/ силикон поликарбонат	Моноциклические ароматические соединения	Количественная оценка (через газовую фазу)	Низкая
Устройства для мониторинга грунтовых вод	Различные адсорбенты/мембрана Goretex	Летучие органические соединения	Обнаружение	Низкая
Интегрирующий пробоотборник для полярных органических соединений (POCIS)	Различные хроматографические материалы/различные мембраны	Полярные органические соединения	Количественная оценка	Низкая
Эмпо-диск in-situ	Фильтр со смолой C18/полисульфонен и полиэтилен	Органические соединения	Количественная оценка	Низкая
Устройство из полиэтилена низкого давления (ПНД) (LDPE) и силикона	Отсутствие растворителя или смолы/полиэтилен низкого давления или силикон	ПАУ и ПХБ	Обнаружение, количественная оценка, тесты на токсичность	Средняя
Устройства для мониторинга грунтовых вод	Dowex Optipore L-493/керамическая мембрана	Летучие ароматические соединения, нафталины	Количественная оценка	Низкая
Блу Коттон	Фталоцианин трисульфонат/отсутствие мембраны	Фталаты и ароматические соединения	Тесты на токсичность	Низкая
TLC устройства	Тонкослойная хроматографическая тарелка/отсутствие мембраны	Органофосфаты	Обнаружение	Низкая
Устройства, основанные на твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) (SPME)	Различные материалы/отсутствие мембраны	Различные соединения	Обнаружение, равновесный пробоотбор	Низкая

¹ Количественная оценка – определение концентрации загрязнителей в воде; Обнаружение – качественный или полуквантитативный анализ; тесты на токсичность – отбор загрязнителя для токсикологического анализа; равновесный пробоотбор – определение концентрации загрязнителя путём равновесного пробоотбора.

² Оценка частоты применения для мониторинга основана на среднегодовом количестве опубликованных работ по данному методу, начиная с первой публикации по методу до августа 2004 г.: высокая >1; средняя >0,5; низкая <0,5.

Проблемы экстракции определяемых компонентов из пробы воды и их последующего отделения от сопутствующих веществ, оказывающих мешающее влияние при дальнейшем анализе, привели к поиску относительно селективной удерживающей фазы. Такой фазой может служить органический растворитель, смола, полимерное покрытие, а иногда даже и диффузионный барьер – полупроницаемая мембрана. Вкратце, процесс аккумуляции соединения в пассивном образце состоит из следующих этапов: определяемое химическое соединение в водной среде переносится к образцу за счёт конвекции; затем путём диффузии оно проходит через пограничную фазу, окружающую образец, и проникает к удерживающей фазе через поры мембраны; наконец, определяемое соединение растворяется в органическом растворителе или сорбируется на удерживающей фазе. Удерживающая фаза работает в качестве аккумулятора определяемого соединения, таким образом обеспечивая его эффективный поток через границу пассивного образца с водной средой. Очевидно, что эффективность образца связана с площадью его поверхности. Поэтому, с целью её увеличения, удерживающую фазу помещали в мембранные пакеты или длинные трубки, ограничивающие её поверхность, в некоторых случаях пассивный образец представлял собой сэндвич.

Некоторые из пассивных образцов достигают равновесия относительно быстро, поэтому их обычно называют равновесными пробоотборными устройствами (РПУ). В *табл. 1* представлен ряд методов пассивного пробоотбора компонентов из водной среды [21]. Эти методы характеризуются разнообразными свойствами мембран и растворителей (или смол).

Как видно из *табл. 1*, ППМУ (SPMD) было уделено в литературе особое внимание. В соответствии с USGS -2004 (List of SPMD publications. Internet home page at: <http://pubs.4gov.gov/publications/visited> September 2004) к 2003 г. было опубликовано более 100 научных работ по данному методу.

Основываясь на ранних работах [16,23,24], Хакинс [19, 25, 26] разработал и протестировал липид содержащее полупроницаемое мембранное устройство (ППМУ) для портативного пассивного пробоотбора растворённых в водной фазе биологически доступных гидрофобных органических соединений. Липид содержащие ППМУ состояли из 99 % треолина, запаянного внутри плоских трубочек из низкоплотного полиэтилена (*рис. 1*).

Процесс аккумуляции компонентов в ППМУ имитирует пассивные диффузионные и распределительные этапы биоконцен-

трирования. С помощью ППМУ возможны полуколичественные и количественные оценки концентраций гидрофобных органических соединений в окружающей среде. ППМУ обычно состоит из тонкого слоя нейтрального треолина (1,2,3-tri-[cis-9-octadecenoil] glycerol), запаянного в плоскую тонкостенную трубку, состоящую из полиэтилена низкого давления (ПНД). Хотя рыбная липидная масса [19] и силиконовые жидкости [27] успешно использовали в качестве липидной составляющей ППМУ, треолин был выбран в качестве основы для использования в ППМУ по следующим причинам:

1. треолин является основной аккумулялирующей и сохраняющей липидной массой, обнаруженной в большинстве организмов;
2. высокий молекулярный вес треолина (885,5D) приводит к чрезвычайно низкой проницаемости мембран ПНД;
3. синтетический треолин высокой чистоты коммерчески доступен;
4. величины коэффициентов распределения в системах треолин-вода и октанол-вода (Kow) имеют одинаковый порядок и хорошо соотносятся [24];
5. треолин сохраняет жидкообразную форму при температуре -4 °С;
6. треолин является удобным резервуаром для референсных соединений (РС) (см подробнее о РС далее).

Неполярные липидные фазы, такие как треолин, обладают очень низким внутримолекулярным натяжением с ПНД, что обеспечивает образование тонкого слоя, непосредственно контактирующего с мембраной.

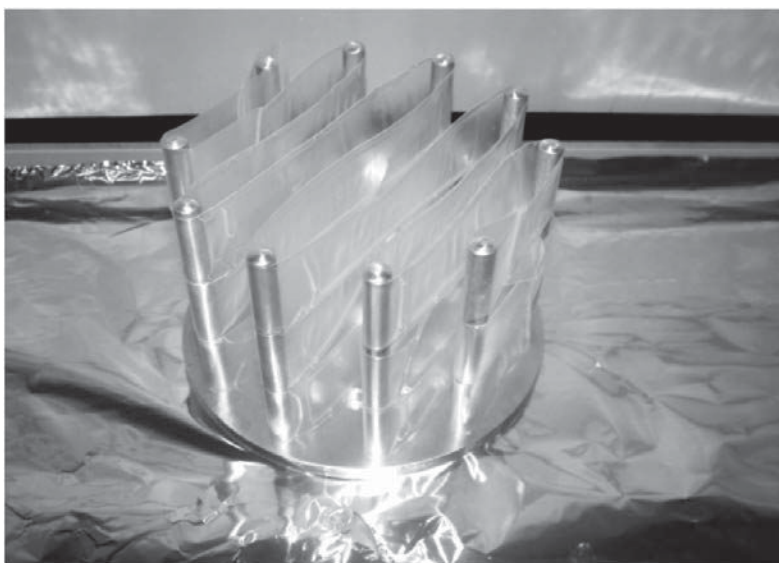


Рис. 1. Полупроницаемое мембранное устройство ППМУ, размещённое на металлических стержнях перед погружением в экспозиционную среду.

Поскольку способность вещества к диффузии в жидких средах в 100-1000 раз больше, чем в твёрдых, использование липидной фазы обеспечивает быстрое перемешивание аккумулируемых веществ. Выбор безпорых трубок из ПНД для приготовления стандартных ППМУ был основан на их устойчивости к органическим растворителям (используемым для диализа и очистки мембран) [28-30], низких скоростях диффузии треолина в ПНД по сравнению с гидрофобными органическими веществами и их устойчивости к механическим повреждениям. Тонкостенный ПНД широко распространён и, поскольку он представляет собой термопластик, липидную массу можно запаять внутри мембранной трубки, используя молекулярную сварку (термопайку).

До начала 1993 г. липид-содержащие ППМУ использовали только для обнаружения и идентификации загрязнителей. В 1993 г. было разработано несколько математических моделей для ППМУ, представляющих основу для оценки концентраций определяемых компонентов в воде [26]. Хакинс [26] предоставил калибровочные данные для полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов. Однако в своей работе авторы неверно констатировали, что диффузия большинства гидрофобных органических веществ через мембрану ППМУ является скоростью лимитирующим шагом в процессе пробоотбора. Впоследствии Бойдж [31] доказал, что сопротивляемость массопереносу в водном пограничном слое является скоростью лимитирующим шагом в процессах отбора и удаления гидрофобных органических веществ из ППМУ. Это открытие имело существенное влияние на дальнейшее направление исследований в области

ППМУ. Относительно недавние работы Бойджи [32, 33] значительно расширили возможности исследователей в использовании математических моделей для предсказания скоростей пробоотбора веществ с помощью ППМУ.

В 1991 г. Хакинс впервые предложил использовать РС для определения влияния биологических отложений (биоплёнок), образующихся на поверхности мембран ППМУ при его экспозиции, на скорости отбора гидрофобных органических веществ [19, 34]. Использование РС позволяет также учитывать влияние турбулентности, течения и температуры [19, 35]. При использовании РС приняты следующие допущения: скорости отбора и удаления (высвобождения) гидрофобных органических веществ из ППМУ представляют кинетические уравнения первого порядка; процесс обмена определяемого компонента с окружающей средой является изотропным.

В 1992 г. Прест [36] впервые использовал фенантрен в качестве РС при экспозиции ППМУ в полевых условиях. Результаты этой работы согласовались с теорией РС. Однако только несколькими годами позже возможность использования РС в случае ППМУ была дополнительно подтверждена лабораторными исследованиями [37].

Из всего спектра существующих на сегодняшний день пассивных пробоотборников ППМУ характеризуются наиболее широким применением. Для этих пассивных аккумуляющих устройств накоплен целый ряд экспериментальных калибровочных данных, позволяющих с необходимой точностью и воспроизводимостью осуществлять количественную оценку водных концентраций широкого спектра соединений. В этой связи



основные аспекты и основы метода пассивного пробоотбора в дальнейшем будут рассмотрены на примере ППМУ.

Соединения, определяемые с помощью пассивных пробоотборников

Один отдельно взятый пробоотборник не может аккумулировать все органические микрозагрязнители. Специфичность и селективность определённого пробоотборника является функцией целого ряда параметров, относящихся к распределительному процессу (удерживающая фаза, ионизация, КОВ) и проницаемости мембраны, а также зависит от аналитических методов, используемых в процессах его обработки, экстракции и конечного анализа экстракта. Поскольку отдельно взятый пробоотборник может аккумулировать из воды широкий спектр соединений, обладающих свойствами, схожими со свойствами определяемых компонентов, последующие аналитические процессы очень важны с точки зрения минимизации мешающего влияния сопутствующих соединений и могут включать экстракцию, очистку, дериватизацию, повторную экстракцию, выпаривание и, наконец, инструментальный анализ. Тщательный анализ влияния всех упомянутых параметров при использовании ППМУ можно найти в работе Пити [38].

В табл. 2 представлены соединения, которые можно определять в воде с помощью методов пассивного пробоотбора как в лабораторных, так и в полевых условиях, а также соединения, включённые в различные мониторинговые программы в соответствии с международными соглашениями: EU Water Framework Directive (EU WFD, 2001), regional conventions for the North East Atlantic (OSPAR, 2002), the Baltic Sea (HELCOM, 1998), Danish NOVANA programme (NERI, 2002).

Теоретические аспекты пассивного пробоотбора

1. Количественная оценка микрозагрязнителей в водной фазе

Целью большинства методов пассивного пробоотбора является оценка концентрации различных загрязняющих компонентов в водной фазе на основе их содержания в пробоотборниках после экспозиции. Уравнения, используемые для расчёта концентраций, представляют собой различные вариации уравнения первого порядка (табл. 3).

Простейшим способом оценки концентраций компонентов в водной среде является рассмотрение системы пассивный пробоотборник - водная среда в состоянии равновесия или в состоянии приближения к равно-

Таблица 2

Соединения, включённые в международные мониторинговые программы, и возможности их обнаружения с помощью методов пассивного пробоотбора

Группы соединений	EU WFD	OSPAR	HELCOM	NERI	ПАУ*
Пестициды:					
Органические хлорсодержащие	X	X	X	X (п)	ППМУ, ДМП, ТМП, ППУ
Органофосфаты	X	-	-	X(п)	ППМУ, ТМП
Пиретроиды	-	-	-	-	ППМУ, ТМП
Феноксикислоты	-	-	-	X(п)	-
Триазины	X	X	-	X(п,м)	ППМУ,ЭД, ППУ
Дитиокарбаматы	-	-	-	X(п)	-
Карбаматы	-	-	-	X(п)	-
Бензонитрилы	-	-	-	X(п)	-
Галогенированные карбоксикислоты	-	-	-	X(п)	-
Ароматические углеводороды	X	-	-	-	ППМУ, ДМП
Фенольные соединения	X	-	X	X(п)	ППМУ
Галогенированные алифатические углеводороды	X	-	X	X(п,м)	ППМУ
Галогенированные ароматические углеводороды	X	-	-	-	ППМУ, ЭД
Бромсодержащие дифенилэферы	X	-	-	-	ППМУ
Полихлорированные фенолы	-	X	X	X(п)	ППМУ, ДМП, ЭД, ППУ
Хлорфенолы	-	-	-	X(п,м)	ППМУ, ДМП
Полициклические ароматические углеводороды	X	X	X	X(п)	ППМУ, ЭД, ДМП
Фталаты	X	-	X	X(п)	ППМУ
Анионные детергенты	-	-	-	X(п,м)	ППМУ
Органооловянные соединения	X	X	X	X(п)	ППМУ, ДМП
Диоксины и фураны	-	X	X	X(п)	ППМУ
Стероидные гормоны	-	X	X	-	ППМУ
Фармацевтические соединения	-	-	X	-	-

*Сокращённое название пассивных пробоотборников: ППМУ - полупроницаемые мембранные устройства; ДМП - диализные мембранные пакеты, заполненные раствором; ЭД - эмпо-диски; ТМП - триметилпентановые пробоотборники; ППУ - другие пассивные пробоотборные устройства, кроме ППМУ, ДМП, ЭД и ТМП.

Таблица 3

Уравнения, используемые для расчёта концентраций органических микрозагрязнителей в водной среде на основе их содержания в пассивных пробоотборниках после экспозиции.

Метод пассивного пробоотбора	Уравнение для оценки концентрации компонента в водной среде	Пояснения/литературная ссылка
Полупроницаемые мембранные устройства (ППМУ)	$C_B = C_{II} \times V_{II} / R_{II} \times t$	C_{II} – концентрация компонента в ППМУ после экспозиции; C_B – концентрация компонента в водной среде; V_{II} – объём ППМУ; R_{II} – скорость пробоотбора компонента с помощью ППМУ (характеристика определяемого компонента, оценённая в лабораторных калибровочных экспериментах); t – время экспозиции ППМУ [40].
Диализные мембранные пакеты, заполненные растворителем (МП)	$C_L = C_B \times a \times (1 - e^{-bt})$	C_L – концентрация компонента в липидной массе; C_B – концентрация компонента в водной среде; a – статистическая оценка соотношения k_O (постоянной скорости пробоотбора) и k_B (постоянной скорости высвобождения), проведённая с использованием коэффициента распределения в системе октанол-вода; b – аналогичная статистическая оценка величины k_B [51].
Эмпо-диски (ЭД)	$C_D = C_B \times k_O/k_B \times (1 - e^{-k_B t})$	C_B – концентрация в водной фазе; k_O и k_B – постоянные скорости пробоотбора и высвобождения соответственно; K_D , k_O/k_B , коэффициент распределения в системе диск-вода, рассчитанный с использованием эмпирического уравнения, основанного на коэффициенте распределения в системе октанол-вода [54].
Триметилпентановые пассивные пробоотборники (ТМП)	$C_{ТМП} = K_{ТМП} \times C_B$	$C_{ТМП}$ – концентрация компонента в ТМП; $K_{ТМП}$ – коэффициент распределения в системе пробоотборник-вода; C_B – концентрация компонента в воде [63].
Проницаемые образцы	$M = K \times C \times t$	M – масса аккумулированного компонента; C – внешняя концентрация компонента; K – постоянная проницаемости (определяемая); t – время экспозиции [18].
Мониторинг грунтовых вод	$F = 1 / (Z_B/D_M + Z_g/D_g \times H) \times (C_B - C_g/H)$	F – установившийся поток; Z_B и Z_g – толщина насыщенной водой мембраны и воздушного слоя, соответственно; D_M и D_g – действующие коэффициенты диффузии в мембране и воздухе, соответственно; C_B и C_g – концентрации компонента в воде и воздухе, соответственно; H – постоянная (Henry's law constant) [66].
Пассивные образцы для летучих ароматических веществ в воде	$C = M / K \times t$	C – внешняя концентрация компонента; M – масса аккумулированного компонента; K – константа проницаемости (определяемая); t – время экспозиции [62].
Пассивные пробоотборники	$M_{II} = C_B \times R_{II} \times t$	M_{II} – масса компонента в аккумулирующей фазе; C_B – концентрация компонента в водной среде; R_{II} – скорость пробоотбора; t – время экспозиции [67].

весею. В этом случае уравнение первого порядка сокращается до уравнения:

$$K_{IIВ} = C_{II} / C_B \rightarrow C_B = C_{II} / K_{IIВ} \quad (1)$$

где $K_{IIВ}$ – коэффициент распределения компонента в системе пассивное устройство – вода; C_{II} – концентрация компонента в пассивном пробоотборнике; C_B – концентрация компонента в воде.

Следовательно, для оценки концентрации компонента в воде требуется знание его коэффициента распределения $K_{IIВ}$ в системе пробоотборник – вода и концентрации этого компонента в пассивном пробоотборнике C_{II}

после экспозиции. В случае пассивных пробоотборников, основанных на гидрофобных взаимодействиях, для оценки величины $K_{IIВ}$ компонента можно рассматривать его значение коэффициента распределения в системе октанол - вода $K_{ОВ}$, поскольку эти величины имеют близкие значения.

Однако приведённые выше утверждения не относятся к пассивным устройствам, характеризующимся длительным периодом достижения равновесия (более месяца), например таким как ППМУ или заполненные растворителем диализные мембранные пакеты. На примере ППМУ Хакинс [39] приводит следующее выражение для определения концент-

рации компонента в воде, при этом он считает диффузию компонента в мембране процессом, определяющим скорость пробоотбора:

$$C_B = C_{\Pi} \times V_{\Pi} / R_{\Pi} \times t \quad (2)$$

где V_{Π} - объём ППМУ, R_{Π} - скорость пробоотбора (объём воды, очищаемый в единицу времени, л/сут).

Скорость пробоотбора или скорость очистки воды от рассматриваемого компонента является характерной величиной для данного компонента в случае конкретного пробоотборника и конкретных экспозиционных условий. Поэтому прежде, чем практически использовать какой-либо пробоотборник для определения концентрации компонента, необходимо оценить величину его скорости пробоотбора с помощью этого пробоотборника в различных условиях в лабораторных экспериментах.

Приведённое выше уравнение 2 обычно используют для оценки концентраций компонентов в воде, а необходимые для расчётов величины скоростей пробоотбора этих компонентов в случае использования ППМУ можно найти в работе Хакинса (для ряда полиароматических углеводородов, полихлорированных бифенилов и некоторых пестицидов) [39, 40]. Величины скоростей пробоотбора обычно находятся в области 0,5–5 л/сут и немного увеличиваются для наиболее гидрофобных соединений.

В ряде работ было показано, что ППМУ аккумулируют загрязняющие вещества из полностью растворённой фракции [41, 42]. Следовательно, водные концентрации, оценённые с помощью пассивных пробоотборников, не обязательно соответствуют концентрациям, определённым в пробе обычной неотфильтрованной воды, особенно в случае высоко гидрофобных соединений или высокой концентрации растворённой органической массы. В случае, когда известна концентрация растворённого органического углерода, можно произвести простой перерасчёт концентрации органического микрозагрязнителя, аккумулированного в ППМУ, к его общей концентрации в воде [43].

Концентрации, рассчитанные по приведённому в данном разделе уравнению (2), позволяют определить средние по времени концентрации компонентов в экспозиционной среде [40]. Концентрации компонентов в воде могут изменяться в период размещения в ней пассивных пробоотборников в зависимости от окружающих условий. Хотя теоретически этот вопрос и рассматривался Хакинсом [40], экспериментальные работы с изменяющимися водными концентрациями

загрязнителей и последующим влиянием этого фактора на величину их средних по времени концентраций в ППМУ или каком-либо другом пассивном пробоотборнике не проводили. Хики [44] применял простую токсикокинетическую модель первого порядка для описания биоаккумуляции в рыбе, находящейся в воде с изменяющейся во времени концентрацией компонентов. Эта работа может представлять определённый интерес при проведении аналогичного эксперимента для пассивных пробоотборников. В случае пассивных пробоотборников, быстро достигающих равновесия, время его отклика на изменение концентрации компонента в воде должно быть короче промежутка времени между флуктуациями [45].

2. Влияние скорости течения

С момента принятия важного допущения о том, что прохождение определяемого компонента через полимерную мембрану, а не пересечение им водного пограничного слоя является скоростью лимитирующим шагом в процессе диффузии компонента в ППМУ, не прекращаются острые дискуссии о влиянии на этот процесс потока или течения воды. Данное допущение напрямую относится к расчёту водных концентраций компонента на основе его количества, аккумулируемого в пассивном пробоотборнике. При скорости течения воды ниже или равной 30 см/с кинетика обменного процесса через мембрану для соединений с $\text{Log } K_{\text{ОВ}} > 4$ контролируется неразмешанным слоем воды [31]. Следует отметить, что при 1000-кратном изменении скорости течения от 0,03 до 30 см/с разница коэффициентов массопереноса составляет только 3–4. В одной из своих работ Хакинс показал, что в случае ППМУ 50 %-ое увеличение скорости пробоотбора происходит при увеличении режима скорости течения от 0,004 до 0,2 см/с [39].



Таблица 4

Пределы обнаружения ряда компонентов в поверхностных водах, установленные Датской мониторинговой программой и ЕС, в сравнении с соответствующими пределами обнаружения/предельными определяемыми концентрациями, полученными при использовании различных пассивных пробоотборников (нг/л).

Соединения	Датская мониторинговая программа (NERI, 2002 г.)	Европейский Союз (ЕС)	Пределы обнаружения/предельные определяемые концентрации в случае ППМУ	Пределы обнаружения/предельные определяемые концентрации в случае других ПП
Хлорсодержащие органические пестициды	-	1-10	-	-
4,4' – ДДТ	10	2	0,02	-
Метаболиты ДДТ	10	2	0.01	-
Диэлдрин	10	10	0.25	4
Эндрин	10	5	28	-
Линдан	10	10	0.1	-
Органические фосфаты	10	10-200	300	10-40
Атразин	-	-	100	-
Диурон	-	-	-	42
Толуин	100	10000	100	-
о,м,р-Ксилен	100	10000	100	-
Аценафтилен	10	-	10,2	-
Аценафтен	10	-	9,4	-
Флуорен	10	-	4,9	-
Фенантрен	10	-	3,0	-
Флуорантен	10	-	2,8	-
Пирен	10	-	2,3	-
Бензо[а]антрацен	10	-	2,1	-
Бензо[в]флуорантен	10	-	2,8	-
Бензо[к]флуорантен	10	-	3,3	-
Бензо[а]пирен	10	-	4,5	-
Индено[1,2,3-сd]пирен	10	-	9,2	-
Дибензо[а, h]антрацен	10	-	10,3	-
Бензо[g, h]перилен	10	-	8,6	-
Полихлорированные бифенилы	10	-	2	-
ПХБ-52	-	-	0,85	-
ПХБ-80	-	-	0,01	-
ПХБ-79	-	-	0,009	-
ПХБ-78	-	-	0,001	-
ПХБ-81	-	-	0,0058	-
ПХБ-77	-	-	0,77	-
ПХБ-126	10	-	0,022	-
ПХБ-169	-	-	0,004	-
Бромзамещённые бифенольные эфиры	50-100	-	0,0001	-
Галогензамещённые ароматические углеводороды		10-100	-	700-800
Гексахлоробензин	5	10	120	1200

Информация о скорости течения, температуре и поведении РС (приведённая в дальнейшем) позволяет сделать поправки на окружающие условия при оценке концентрации определяемого компонента в экспозиционной среде на основе данных о его аккумуляции в пассивном пробоотборнике.

3. Биообразование на поверхности пассивных пробоотборников

Известно, что любая незащищённая поверхность, опущенная в воду, подвергается воздействию бактерий, флоры и фауны. Однако установлено, что некоторые пассивные аккумулярующие устройства (заполненные растворителем диализные мембранные пакеты, PISCES, триметилпентановые пробоотборники) находились в морской и пресной водах в течение многих недель без заметного образования биологических наростов (так называемого биофайлинга) на поверхности. Этот факт объясняли медленным вытеканием растворителя из пробоотборника через мембрану в процессе его экспозиции [46-48].

В случае погружения ППМУ в водную среду на длительный срок, было отмечено увеличение биообразований на его поверхности со временем. Их необходимо удалять после экспозиции пробоотборника перед непосредственным процессом его экстракции.

Биообразование на поверхности ППМУ снижает скорость обмена определяемых компонентов между ППМУ и окружающей средой за счёт увеличения толщины диффузионного слоя. Хакинс, например, сообщал о 20-70 % снижении скорости пробоотбора в случае полиароматических углеводородов по причине биообразования [39]. В 2002 г. Ричардсон сделал заключение о том, что биообразование усложняет применение ППМУ. Проблема может быть решена путём использования РС [49].

4. Метод пассивного пробоотбора и пределы обнаружения

В 1998 г. Девита и Кранкилтон [50] показали, что пределы обнаружения ПАУ, достигаемые при использовании ППМУ, гораздо ниже пределов их обнаружения в водной среде, установленных Американским агентством по охране окружающей среды. В табл. 4 приведены пределы обнаружения различных веществ, достигаемые с помощью методов пассивного пробоотбора и пределы их обнаружения в поверхностных водах, установленные Европейским Советом (ЕС) и Датской мониторинговой программой [22]. Следует отметить, что большинство представленных в литературе пределов обнару-

жения веществ с использованием пассивных пробоотборников относятся к ППМУ. Из таблицы видно, что пределы обнаружения, достигаемые с помощью ППМУ, отвечают требованиям, установленным для мониторинговых программ, ставящих задачей определение хлорсодержащих органических пестицидов, полихлорированных бифенилов, ПАУ и других гидрофобных соединений.

Надёжная количественная оценка водных концентраций органических микрозагрязнителей невозможна в случае заполненных растворителем диализных мембранных пакетов [51]. Триметилпентановые пробоотборники позволяют обнаружить 4 нг/л хлордана, 18 нг/л диелдрин [52] и 10 нг/л эндосульфана [53]. Эти уровни обнаружения отвечают большинству программ по мониторингу гидрофобных хлор- и фосфатсодержащих органических пестицидов. Для некоторых менее гидрофобных соединений, таких как диурон и триазин, применимы эмпо-диски и РОСИС. Такие нетипичные мониторинговые вещества как ароматизаторы были обнаружены в образцах поверхностной воды на уровне 1 нг/л с помощью эмпо-дисков [54]. При сравнении обычного и пассивного (ППМУ) пробоотборов в грунтовых водах было установлено, что с помощью ППМУ можно снизить пределы обнаружения 16 ПАУ от 3 до 70 раз [55]. Для таких менее растворимых в воде загрязнителей как полибромсодержащие бифенольные эфиры Бойдж оценил основанную на ППМУ концентрацию в морской воде на уровне 0,1-5 пг/л [56]. Примеры использования ППМУ и достигаемые при этом низкие пределы обнаружения (в случае гидрофобных соединений с $\log K_{ОВ} > 3$) подчёркивают их эффективность и перспективность. ТМП и эмпо-диски также предлагают сопоставимые пределы обнаружения для упомянутых видов загрязняющих компонентов.

Важнейшим условием использования пассивных пробоотборных устройств в мониторинговых программах является установление качественных критериев их применения. Прежде всего, контроль должен осуществляться на месте пробоотбора - в конце экспозиционного периода пассивный образец должен быть тщательно обследован на наличие повреждений, дырок или дисфункций. Использование РС во многом упрощает процедуру контроля за пассивным образцом и качеством получаемой с его помощью информации. РС используют для коррекции величин скоростей пробоотбора компонентов в реальных условиях экспозиционной среды, в основе которой лежит сравнение

Таблица 5

Относительные стандартные отклонения для различных величин, определённых с помощью пассивных пробоотборников

Метод	Параметры	Соединения	RSD %	Ссылка					
ППМУ	Концентрации	ПАУ	14-56	[50]					
	Концентрации	Диоксины и фураны	5	[57]					
	Концентрации	Хлорсодержащие органические пестициды	Средние 19-26 Интервал 1-72	[58]					
	Оценённые концентрации в воде	Пестициды	1,9-4,7	[59]					
	Скорость пробоотбора	ПАУ	3-11	[39]					
	Постоянные скорости пробоотбора	Хлорфенолы	10,2-28,9	[60]					
НППЭ	Кoeffициенты распределения	ПХБ и ПАУ	Между сериями 15-25 В пределах серии 2-6	[56]					
					Силикон	Кoeffициенты распределения	ПХБ и ПАУ	Между сериями 1,9-36,7 В пределах серии 1-19	[56]
Пассивный пробоотбор через газовую фазу	Кoeffициент проникновения	Хлорированные моноароматические соединения и нитро- соединения	1,6-8,8	[62]					
ТМП	Концентрации	Хлордан Диэлдрин	23-49	[63]					

скорости десорбции РС из пассивного образца в реальных условиях с их скоростями десорбции, оценёнными в лабораторных экспериментах. Хакинс [40] и Бойдж [31] добавляли РС, например дейтерированный фенантрен, в треолин ППМУ перед его размещением в экспозиционной среде и оценивали влияние скорости течения, температуры и биообразования на способность ППМУ к пробоотбору. РС были также опробованы в пассивных пробоотборниках из полиэтилена низкого давления и силикона [56]. Очевид-

но, что РС могут и должны использоваться во всех пассивных пробоотборниках, а их количества и свойства должны определяться типом пробоотборника, длительностью его экспозиции, а также целями и задачами мониторинга.

Точность известных на сегодняшний день пассивных пробоотборников можно оценить величиной относительного стандартного отклонения измеренных с их помощью параметров (табл. 5). Относительное стандартное отклонение определённых параметров в серии повторных пробоотборников ($n=3-4$) изменяется от нескольких процентов для более гидрофобных соединений до 50-60 % для менее гидрофобных соединений.

Точность метода пассивного пробоотбора можно проверять путём сопоставления результатов, полученных с использованием пассивных пробоотборников, с результатами стандартного точечного пробоотбора в аналогичных местах. Пассивный пробоотбор может считаться правильным только тогда, когда оба метода дают близкие значения концентраций в пределах одного места пробоотбора, как, например, в случае источника грунтовой воды в работе Густавсона [55]. Авторы пришли к выводу, что концентрации ПАУ, оценённые с помощью ППМУ, в целом хорошо согласуются со значениями, полученными в результате активного пробоотбора. Однако, они отметили несколько заниженные значения концентраций в случае ПАУ, содержащих два кольца, и завышенные – в случае ПАУ с четырьмя кольцами.

Другим показателем точности метода может служить воспроизводимость величин концентраций контрольных веществ или внутренних стандартов, добавленных в ППМУ. В случае ПАУ воспроизводимость изменялась от 44 % до 120 % [64]. При экспозиции

в пределах 64 сут самые низкие значения воспроизводимости для пирена и бенз[а]антрацена составляли 48 и 46 %, а самые высокие – 76 и 74 %, соответственно [65]. Среднее значение воспроизводимости в случае использования ПАУ в качестве контрольных веществ в ППМУ составляло 63-82 % [50].

Заключение

Таким образом, принимая во внимание спектр соединений, определяемых с помощью методов пассивного пробоотбора, величины их пределов обнаружения, а также величины относительных стандартных отклонений при определении концентраций этих соединений, можно предположить, что методы пассивного пробоотбора могут найти достойное применение в мониторинговых программах. С помощью пассивных пробоотборников, прежде всего ППМУ, возможна надёжная количественная оценка высоко гидрофобных соединений (ПАУ, ПХБ) на уровне нг/л. Обычный пробоотбор и определение концентраций этих веществ, например, в морской воде, проводят довольно редко, поскольку этот процесс требует дорогостоящего специализированного оборудования и предусматривает колоночную экстракцию сотен литров воды. Кроме того, пассивные пробоотборники предоставляют возможность сбора информации о ряде гидрофобных соединений, которые обычно не определяют в водной среде из-за целого ряда трудностей, связанных с их анализом. Это, прежде всего, диоксины, фураны, бромзамещённые подавители пламени, более тяжёлые ПАУ и низкомолекулярные хлорированные парафины.

Устойчивость, биоаккумуляция и токсичность являются критериями идентификации вредных соединений, обязательных для мониторинга в окружающей среде (УБТ критерий). Пассивные аккумулирующие устройства, и в особенности ППМУ, основанные на простой аккумуляции соединений в гидрофобной фазе, особенно востребованы при определении таких соединений. В случае активного пробоотбора концентрация определяемого вещества складывается из его концентрации в растворённой фракции; концентрации вещества, адсорбированного на растворённой органической материи, а также концентрации вещества, адсорбированного на частицах разного размера. С помощью же пассивного пробоотбора возможно определение концентрации вещества только в растворённой фракции, которая представляет



собой реально действующую (активную) концентрацию этого вещества, принимаемую во внимание при оценке токсичности, биоаккумуляции или деградации.

В случае, когда концентрация вещества в "растворённой" фракции определена с помощью пассивного пробоотбора, можно довольно легко оценить его реальную концентрацию, учитывающую сорбционную составляющую, если концентрации растворённого и твердофазного органического углерода известны.

Рассмотрев свойства, принципы, преимущества и недостатки пассивного пробоотбора, можно сделать заключение о том, что его использование в мониторинге различных веществ представляется вполне реальным. Выбор между пассивным и активным пробоотбором во многом должен определяться целями и задачами мониторинговых программ. На современном этапе пассивный пробоотбор следует, прежде всего, рассматривать как метод пробоотбора, дополняющий уже сужествуемые, и являющийся равноценно достойным, а иногда даже и обладающим рядом преимуществ.

Литература

1. Kraut-Vass A. Performance of an extraction disk in synthetic organic chemical analysis using gas chromatography – mass spectrometry / Kraut-Vass A., Thoma J. // *J. Chromatogr.* 1991. V. 583. P.233-240.
2. Arthur C.L. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers / Arthur C.L., Pawliszyn J. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. P. 2145-2148.
3. Forbes M. Analytical protocol for monitoring ambient water quality at the Niagra-on-the-lake and Fort Erie stations / Forbes M., Afghan B.K. // *Canada Centre for Inland Waters: Burlington, Ontario, Canada.* 1987. P.5-10.
4. Rantalainen A.-L. Lipid-containing semipermeable-membrane devices (SPMDs) as concentrators of toxic chemicals in the Lower Fraser River, British Columbia / Rantalainen A.-L., Ikononou M.G., Rogers I.H. // *Chemosphere.* 1998. V. 37. P.1119-1138.
5. Mackay D. Unraveling the Choreography of Contaminant Kinetics: Approaches to Quantifying the Uptake of Chemicals by Organisms // *In Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions* / Mackay D. Hamelink J.L., Landrum P.F., Bergman H.L., Benson W., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL. 1994. P.171-177.
6. Palmes E.D.. Personal monitoring device for gaseous contaminants / Palmes E.D., Gunnison A.F. // *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1973. V. 34. P. 78-81.



7. Kylin H. Environmental monitoring of polychlorinated biphenyls using pine needles as passive samplers // Kylin H., Grimwall E., Östman C. // *Environ. Sci. Technol.* 1994. V. 28. P. 2489-2496.
8. Roy S. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using "moss bags": bioaccumulation and responses of antioxidant enzymes in *Fontinalis antipyretica* / Roy S., Sen C.K., Hänninen O. // *Chemosphere.* 1996. V. 32. P. 2305-2315.
9. Benes P. In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters / Benes P., Steinnes E. // *Water Res.* 1974. V. 8. P. 947-953.
10. Mayer L.M. Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags // *Limnol. Oceanogr.* 1976. V. 21. P. 909-912.
11. Hesslein R.H. An in situ sampler for close interval pore water studies // *Limnol. Oceanogr.* 1976. V. 21. P. 912-914.
12. Srikaneswaran K. Extraction of cadmium from natural waters by passive complexing agent loaded foam strips / Srikaneswaran K., Gesser H.D., Venkateswaran M. // *J. Environ. Sci Health A.* 1984. V. 19(1). P. 83-91.
13. Morrison G.M.P. Bioavailable metal uptake rate determination in polluted waters by dialysis with receiving resins // *Environ. Technol. Lett.* 1987. V. 8. P. 393-402.
14. Davison W. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels / Davison W., Zhang H. // *Nature.* 1994. V. 367. P. 546-548.
15. Coutant R.W. Passive sampling devices with reversible adsorption / Coutant R.W., Lewis R.G., Mulik J. // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 219-223.
16. Södergren A. Solvent filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms // *Environ. Sci. Technol.* 1987. V. 21. P. 855-859.
17. DiGiano F.A. Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water / DiGiano F.A., Elliot

D., Leith D. // *Environ. Sci. Technol.* 1989. V. 2. P. 1365-1367.

18. Zhang G.Z. Determination of phenolic pollutants in water using permeation sampling / Zhang G.Z., Hardy J.K. // *J. Environ. Sci. Health.* 1989. A24 (3). P. 9-295.

19. Huckins J.N.. Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential / Huckins J.N., Tubergen M.W., Manuweera G.K. // *Chemosphere.* 1990. V. 20. P. 533-552.

20. Palowitch A.W. Semipermeable membrane devices // *Sea Technology.* 1996. V. 37. P. 73-79.

21. Kot A. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water/ , Zabiegata B., Namiesnik J. // *Trends Anal. Chem.* 2000. V. 19. P. 446-459.

22. Stuer-Lauridsen F. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micro-pollutants in the aquatic environment // *Environmental Pollution.* 2005. V. 136. P. 503-524.

23. Lieb W.R. Biological membranes behave as non-porous polymeric sheets with respect to the diffusion of non-electrolytes / Lieb W.R., Stein W.D. // *Nature.* 1969. V. 224. P. 240-243.

24. Chiou C.T. Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factors // *Environ. Sci. Technol.* 1985. V. 19. P. 57-62.

25. Huckins J.N. A novel approach for monitoring and subsequent cleanup of nonpolar contaminants in water. The 103rd Association of Official Analytical Chemists Annual International Meeting. St.Louis. MO. 1989. Abstract 327.

26. Huckins J.N. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring

organic contaminants in water / Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 2489-2496.

27. Petty J.D. Application of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive monitors of the environment of Antarctica / Petty J.D., Orazio C.E. // USGS, Midwest Science Centre. Columbia. MO. Unpublished report to National Science Foundation: Washington. DC. 1996. P.15-20.

28. Huckins J.N. Polymeric film dialysis in organic solvent media for cleanup of organic contaminants / Huckins J.N., Tubergen M.W., Lebo J.A., Gale R.W., Schwartz T.R. // *J. AOAC.* 1990. V. 73. P. 290-293.

29. Meadows J.C. Large-scale dialysis of sample lipids using a semipermeable membrane device/ Meadows J.C., Tillitt D.E., Huckins J.N., Schroeder D. // *Chemosphere.* 1993. V. 26. P. 1993-2006.

30. Bergqvist P.-A. Lipid removal using semipermeable membranes in PCDD and PCDF analysis of fat-rich environmental samples / Bergqvist P.-A., Strandberg B., Rappe C. // *Chemosphere.* 1998. V. 38. P. 933-943.

31. Booij K. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards / Booij K., Sleiderink H.M., Smedes F. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1998. V. 17. P. 1236-1245.

32. Booij K. Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes / Booij K., Hofmans H.E., Fischer C.V., van Weerlee E.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 361-366.

33. Booij K. Dissolved PCBs, PAHs and HCB in pore waters and overlying waters of contaminated harbor sediments / Booij K., Hoedemaker J.R., Bakker J.F. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 4213-4220.

34. Huckins J.N. A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants / Huckins J.N., Petty J.D., Prest H.F., Clark R.C., Alvarez D.A., Orazio C.E., Lebo J.A., Cranor W.L., Johnson B.T. // Publication No. 4690. American petroleum institute (API): Washington. DC. 2002. P. 10-15, 30-38.

35. Huckins J. N. Development of the permeability/performance reference compound (PRC) approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices (SPMDs) / Huckins J. N., Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F.V., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 85-91.



36. Prest H.F. Passive water sampling via semipermeable membrane devices (SPMDs) in concert with bivalves in the Sacramento/San Joaquin river delta / Prest H.F., Jarman W.M., Burns S.A., Weismuller T., Martin M., Huckins J.N. // *Chemosphere*. 1992. V. 25. P. 1811-1824.
37. Huckins J.N. A laboratory study to demonstrate the feasibility of the use of SPMD permeability reference compounds (PRCs) to correct for the effects of fouling on the uptake of PAHs / Huckins J.N., Petty J.D., Orazio C.E., Lebo J.A., Clark R.C., Haverland P.S. // USGS. Columbia Environmental Research Center. Columbia. MO. Unpublished report to American Petroleum Institute (API). Washington. DC. 994. P. 18-31.
38. Petty J.D. Consideration involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants / Petty J.D., Orazio C.E., Huckins J.N., Gale R.W., Lebo J.A., Meadows J.C., Echols K.R., Cranor W.L. // *J. Chromatogr.* 2000. V. A 879. P. 83-95.
39. Huckins J.N. A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants / Huckins J.N., Petty J.D., Prest H.F., Orazio C.E., Clark R.C. // Report no. 4690. American Petroleum Institute. Washington. DC. 2002. P. 19-25, P. 38-46.
40. Huckins J.N. Semipermeable membrane devices (SPMDs) for the concentration and assessment of bioavailable organic contaminants on aquatic environments / Huckins J.N., Petty J.D., Lebo J.A., Orazio C.E., Prest H.F., Tillitt D.E., Ellis G.S., Johnson B.T., Manuweera G.K. // In: Ostrander G. K. (Ed.). *Techniques in Aquatic Toxicology*. CRC Press. Lewis Publisher. Boca Raton. FL. 1996. P. 40.
41. Ellis G.E. Evaluation of lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi River / Ellis G.E., Huckins J.N., Rostad C.E., Schmitt C.J., Petty J.D., MacCarthy P. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1995. V. 14. P.1875-1884.
42. Axelman J. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in semipermeable membrane devices and caged mussels (*Mytilus edulis*) in relation to water column phase distribution / Axelman J., Naes K., Naf C., Broman D. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1999. V. 18. P. 2454-2461.
43. Meadows J.C. Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*) / Echols K.R., Huckins J.N., Borsuk F.A., Carline R.F., Tillitt D.E. // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P.1847-1852.
44. Hickie B.E. A residue-based toxicokinetic model for pulse-exposure toxicity in aquatic systems / Hickie B.E., McCarty L.S., Dixon D.G. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1995. V. 14. P. 2187-2197.
45. Mayer P. Equilibrium sampling devices / Mayer P., Tolls J., Hermens J.L.M., Mackay D. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. A 37. P. 185-191.
46. Leonard A.W. Effect of endosulfan runoff from cotton fields on macroinvertebrates in the Namoi River / Leonard A.W., Hyne R.V., Lium R.P., Chapman J.C. // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 1999. V. 42. P. 125-134.
47. Litten S. Application of passive samplers (PISCES) to locating a source of PCBs on the Black River, New York, NY / Litten S., Mead B., Hassett J. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1993. V. 12. P. 639-647.
48. Stuer-Lauridsen, F. In situ extraction of organometals by solvent-filled dialysis membrane bags in water and sediment – the development of chemical analysis and sampling methodology. PhD thesis. Odense Universitet. Denmark. 1996. P. 20-45.
49. Richardson B.J. Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semipermeable membrane devices (SPMDs) / Richardson B.J., Lam P.K.S., Zheng G.J., McClellan K.E., De Luca-Abbott S.B. // *Mar. Pollut. Bull.* 2002. V. 44. P. 1372-1379.
50. DeVita W.M. Quality control associated with the use of semipermeable membrane devices / DeVita W.M., Crunkilton R.L. // In: Little E.E., Greenberg B.M., DeLonay A.J (Eds.). *ASTM STP 1333. Environmental toxicology and risk assessment*. 7. American Society for Testing and Materials. 1998. P. 68-90.
51. Johnson G.D. Hexane-filled dialysis bags for monitoring organic contaminants in water // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V. 25. P. 1897-1903.
52. Peterson S.M. Passive sampling for chlorinated pesticides in estuarine waters / Peterson S.M., Apte S.C., Batley G.E., Coade C. // *Chem. Spec. Bioavail.* 1995. V. 7. P. 83-88.
53. Leonard A.W. Riverine endosulfane concentrations in the Naomi River, Australia: link to cotton field runoff and macroinvertebrate population densities / Leonard A.W., Hyne R.V., Lim R.P., Pablo F., van der Brink P.J. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2000. V. 19. P. 1540-1551.
54. Verbruggen E.M.J. Biomimetic extraction as a tool to identify chemicals with high bioconcentration potential: an illustration by two fragrances in sewage treatment plant effluents and surface waters / Verbruggen E.M.J., van Loon W.M.G.M., Tonkes M., van Duijn P., Seinen W., Hermens J.L.M. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 801-806.

55. Gustavson K.E. Comparison of sampling techniques and evaluation of semipermeable membrane devices (SPMDs) or monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater / Gustavson K.E., Harkin J.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 4445-4451.
56. Booij K. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive samplers / Smedes F., van Weerlee E.M. // *Chemosphere.* 2002. V. 46. P. 1157-1161.
57. Lebo J.A. Use of the semipermeable membrane device as an in situ sampler of waterborne bioavailable PCDD and residues at sub-parts-per-quadrillion concentrations / Lebo J.A., Gale R.W., Petty J.D., Tillitt D.E., Huckins J.N., Meadows J., Orazio C.E., Echols K.R., Schroeder D.J. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 2886-2892.
58. Petty J.D. Determination of waterborne bioavailable organochlorine pesticide residues in the Lower Missouri River / Petty J.D., Huckins J.N., Orazio C.E., Lebo J.A., Poulton B.C., Gale R.W., Charbonneau C.S., Kaiser E.M. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 2561-2566.
59. Sabaliunas D. Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: a laboratory test and field verification / Sabaliunas D., S dergren A. // *Environ. Pollut.* 1997. V. 96. P. 195-205.
60. Wang Y. Uptake of moderately hydrophobic chlorophenols from water by semipermeable membrane devices (SPMDs) and by goldfish (*Carassius auratus*) / Wang Y., Wang C., Wang Z. // *Chemosphere.* 1998. V. 37. P. 327-339.
61. Stuer-Lauridsen F. Source of organotin at a marine water/sediment interface – a field study / Stuer-Lauridsen F., Dahl B. // *Chemosphere.* 1995. V. 30. P. 831-845.
62. Lee H.L. Passive sampling of monocyclic aromatic priority pollutants in water / Lee H.L., Hardy J.K. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1998. V. 72. P. 83-97.
63. Peterson S.M. Passive sampling for chlorinated pesticides in estuarine waters/ Peterson S.M., Apte S.C., Batley G.E., Coade C. // *Chem. Spec. Bioavail.* 1995. V. 7. P. 83-88.
64. Lebo J.A. Use of semipermeable membrane devices for in situ monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments/ Lebo J.A., Zajicek J.L., Huckins J.N., Petty J.D., Peterman P.H. // *Chemosphere.* 1992. V. 25. P. 697-718.
65. Lebo J.A. Use of semipermeable membrane device (SPMD) to sample polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in a lotic system / Lebo J.A., Zajcek J.L., Orazio C.E., Petty J.D., Douglas E.H. // *Polycyclic Aromatic Compounds.* 1996. V. 8. P. 53-65.
66. Grathwohl P. Passive samplers as a long-term monitoring system for hydrophobic organic contaminants / Grathwohl P., Schiedek T // In: Gottlieb J. et al. (Ed.). *Field Screening Conference. Karlsruhe`97.* Kluwer Academic Publishers. 1997. P. 33-36.
67. Kingston J.K. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments/ Kingston J.K., Greenwood R., Mills G.A., Morrison G.M., Björklund-Persson L. // *J. Environ. Monit.* 2000. V. 2. P. 487-495.



T.V. Komarova

PASSIVE SAMPLING IN WATER ANALYSIS

Existing methods of passive sampling are reviewed in the paper. The choice between passive and active sampling is to be determined by the goals and objectives of monitoring

programs. At the current stage passive sampling should be treated as a supplementing and equivalent method to already existing ones, and in some cases having several advantages.

Key words: active and passive sampling, hydrophobic organic compounds, water environment, trace amounts



ПИЯВКИ (Hirudinea) в условиях антропогенной трансформации **ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ** СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КАВКАЗА

Проведены исследования фауны пиявок Северо-Западного Кавказа, обнаружено 13 видов. Установлено, что показатели таксономического состава и соотношения биомасс пиявок различных групп можно использовать для оценки экологического состояния водоемов региона. Челюстные и глоточные пиявки являются α -мезосапробами, а хоботные относятся к категории β -мезосапробов. Представлены данные по экологии, практическому значению и охране пиявок региона.

Введение

На территории СНГ обитает около 60 видов пиявок из 5 семейств [1], на Северном Кавказе выявлено 16 видов пиявок [2]. Пиявки являются своеобразным индикатором биогеохимической ситуации региона и перспективным объектом для биологического мониторинга водных экосистем [3, 4]. Среди пиявок присутствуют полуанаэробные (α -мезосапробы) и аэробные (β -мезосапробы), обитающие в загрязненных водоемах и служащие индикаторами загрязненности воды биогенами [5]. Таким образом, роль пиявок в водных экосистемах различного типа весьма значительна.

Специальные комплексные эколого-фаунистические исследования пиявок Северо-Западного Кавказа ранее не проводились. Сведения о пиявках региона ограничиваются публикациями [1, 6], а также работами, касающимися важных в практическом отношении видов рыбьей [7, 8] и медицинской пиявок [9, 10]. Практическое значение региональной гирудофауны явно недооценивается из-за слабой изученности ее роли в водных экосистемах. Сужение видового разнообразия водных экосистем сопровождается снижением численности, изменением видовых доминант и эколого-популяцион-

ных характеристик обитателей водных биоценозов.

Особого внимания заслуживает изучение медицинской пиявки – значимого биологического ресурса Северо-Западного Кавказа, широко применяющегося в практической медицине. Используется она и как сырьё для получения лекарственных препаратов и пищевых биодобавок [11]. Сохранение ресурсов медицинской пиявки в экосистемах Юга России и ее рациональное использование при высоком спросе является одной из актуальных проблем природопользования.

М.И. Шаповалов*,

кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры физиологии, ФГБОУ ВПО Адыгейский государственный университет

А.А. Моторин,

аспирант, ФГБОУ ВПО Адыгейский государственный университет

А.У. Тхабисимова,

кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии, ФГБОУ ВПО Адыгейский государственный университет

Материалы и методы исследования

Материалом для настоящей работы послужили сборы пиявок, проведенные авторами в различных природно-климатических зонах Северо-Западного Кавказа (в пределах Краснодарского края и Республики Адыгея) с 2007 по 2011 г. При сборах в основном использовался гидробиологический сачок, также применялись водные вороночные ловушки с приманкой [12], в ряде случаев на горных реках производили отбор проб зообентоса при помощи бентометра конструкции Садовского (площадь покрытия дна 0,05 м², высота 50 см). Для более полного учета видового состава пиявок применялся ручной сбор с камней мелководных быстротекущих рек и ручьев.

В полевых условиях собранные пиявки фиксировали 70 % спиртом и этикетировали с указанием даты и места сбора, характеристик водоема и температуры воды. Идентификация видового состава гирудофауны проводилась по ряду определителей [1, 13].

* Адрес для корреспонденции: maksimshapovalov1@rambler.ru

По результатам наших исследований для каждого вида указываются точки сбора в регионе, количество собранных экземпляров (материал (М)). Также приводятся литературные данные (Л) о находках видов в регионе. Распространение видов (Р) приведено по литературным данным [1, 2, 13, 21] с некоторыми дополнениями. Кроме общепринятых использованы следующие сокращения: КК – Краснодарский край, РА – Республика Адыгея.

Результаты и их обсуждение

По данным наших исследований фауна пиявок Северо-Западного Кавказа насчитывает 13 видов, принадлежащих к 4 семействам.

I. Семейство Glossiphoniidae Vaillant, 1890

1. *Hemiclepsis marginata* (O.F. Müller, 1774)

Л: КК - р. Псекупс, у ст. Ключевой, 13.08.1952; Синюхинский рыбопитомник, пруд, 4.07.1952. [6]. М: РА - окр. пос. Грозный, пруд-отстойник, $t_{\text{воды}} 19^{\circ}\text{C}$; 1.04.2009, 1 экз.; Майкоп, пруд, вороночная ловушка, 30.09–4.10.2007, 2 экз.; там же, пруд, 4.09.2009, 1 экз.; окр. ст. Келермесской, р. Келермес, 18.10.2008, 2 экз.; пос. Родниковый, пруд, 3.09.2009, 7 экз. Р: Европа, Кавказ, Средняя Азия, Сибирь, Дальний Восток, Китай, Япония, Индия.

2. *Glossiphonia heteroclita* (Linnaeus, 1758)

Л: КК - Рыбцово-шемайный питомник, Горячий Ключ, пруд, 17-28.09.1951, 14.04.1952 [6]. М: КК - Тимашевский р-н, р. Кирпили, 12.04, 5.05.2010, 12 экз.; РА - Майкоп, сбросной канал, 10, 25.02.2008, 5 экз. Р - Европа, Кавказ, Закавказье, Европейская часть России, Сибирь, Южная Азия, Афганистан, Монголия, отмечена в Тибете, Северная Америка.

3. *Glossiphonia complanata* (Linnaeus, 1758)

М: КК - Лабинский р-н: х. Соколихин, пруд, 12.07.2007, 2 экз.; Славянский р-н: окр. ст. Петровская, пруд, 5.08.2008, 2 экз.; Тимашевский р-н, р. Кирпили, 12.04, 5.05.2010, 12 экз.; РА - Майкоп, затопленный карьер, 27.10.2008, 1 экз.; там же, пруд, 4.09.2009, 4 экз.; окр. ст. Келермесской, р. Келермес, 18.10.2008, 1 экз.; пос. Родниковый, пруд, 3.09.2009, 11 экз.; Гиагинский р-н, р. Айрюм, 25.07.2011, 2 экз. Р: Европа, Кавказ, Закавказье, Европейская часть России, Сибирь, Дальний Восток, Китай, Япония, Монголия, Северная Америка, Северная Африка.

4. *Haementeria costata* (F. Müller, 1846)

Л: КК - Рыбцово-шемайный питомник, Горячий Ключ, пруд, 5.07.1951, 1, 4.08, 2.09.1952;

Ключевые слова:

пиявки,
фауна,
экология,
Северо-Западный
Кавказ

р. Псекупс, 23.06.1952 [6]. М: РА - окр. пос. Грозный, пруд-отстойник, $t_{\text{воды}} 19^{\circ}\text{C}$, 1.04.2009, 3 экз.; Майкоп, пруд, вороночная ловушка, 30.09–4.10.2007, 2 экз.; там же, пруд, 4.09.2009, 1 экз.; пос. Родниковый, пруд, 3.09.2009, 4 экз. Р: Европа, Кавказ, Закавказье, Европейская часть России, Казахстан, Иран, Северная Африка.

5. *Helobdella stagnalis* (Linnaeus, 1758)

Л: КК - р. Псекупс, 23.06.1952 [6]. М: КК - Лабинский р-н, окр. ст. Чернореченской, р. Протока, 1.05.2011, 1 экз. Р: Европа, Крым, Кавказ, Закавказье, Европейская часть России, Сибирь, Туркмения, Китай, Япония, Индия, Северная Америка.

6. *Proteocleipsis tessulata* (F. Müller, 1774)

М: КК - окр. г. Приморско-Ахтарск, Ахтаринский лиман, из носовой полости *Anas platyrhynchos*, 24.03.2008, 1 экз. Р: Европа, Кавказ, Камчатка, Сев. Азия, Монголия, Япония (о. Хокайдо), Китай.

II. Семейство Ichtyobdellidae Leuckart, 1863

7. *Piscicola geometra* (Linnaeus, 1758)

Л: КК - пруды Кубанского зонального рыбопитомника, на белом амуре, на белом и пестром толстолобике [14]. РА - Шапсугское водохранилище, 12.05, 26.06, 22.07.1953 [6]; М: РА - пос. Родниковый, пруд, 3.09.2009, 4 экз.; Майкоп, пруд, 4.10.2009, 1 экз.; ст. Гиагинская, р. Гиага, 23.05.2011, 1 экз. Р: Широко распространенный вид (транспалеаркт). Населяет пресные водоемы Европы, Кавказа, Азии, Дальнего Востока, Китая, Северной Америки.

8. *Piscicola fasciata* Kollar, 1842

М: РА - Майкоп, р. Белая, под камнями, $t_{\text{воды}} 5^{\circ}\text{C}$, 7.12.2008, 2 экз. Р: Эндемик Понто-Арало-Каспийского бассейна.

III. Семейство Hirudinidae Whitman, 1886

9. *Hirudo medicinalis* Linnaeus, 1758

Л: КК - Рыбцово-шемайный питомник, Горячий Ключ, пруды, 5, 27.07.1951, 15, 25.08, 2.09.1952 [6]; реки Азово-Кубанской низменности: Ея, Ясени, Албаши, Сосыка, Мигута, Челбас, Средняя Челбаска, Сухая Челбаска, Правый Бейсужек, Бейсуг, Гречаная, Кирпили, Кочеты, Понура, Протока, Кубань [15]. М: КК - окр. пос. Синегорск, ниж. теч. р. Хабль, 5.07.2007, 5 экз.; окр. пос. Абинск, ниж. теч. р. Абин, 6.07.2007, 4 экз.; РА - Майкоп, затопленный карьер, 27.10.2008, 1 экз.; пос. Грозный, пруд-отстойник, $t_{\text{воды}} 19^{\circ}\text{C}$, 20.04.2009, 1 экз.; там же 11.04.2008, 5 экз.; там же 16, 20.04.2008, 16 экз. Р: Центральная и Южная. Европа, центр и юг европейской части России, Кавказ, Закавказье, Средняя Азия, Северная Африка.

10. *Haemopsis sanguisuga* (Linnaeus, 1758)

Л: КК - Рыбцово-шемайный питомник, Горячий Ключ, пруд, 5.07.1951 [6]. М: КК - Лабинский р-н, окр. ст. Чернореченской, старица р. Протока, 1.05.2011, 1 экз. РА - окр. пос. Грозный, пруд-отстойник, 11.04.2008, 1 экз.; Гиагинский р-н, с. Образцовое, р. Айрюм, вороночная ловушка, 23, 24.07.2011, 4 экз. Р: Европа, Крым, Кавказ, Закавказье, Европейская часть России, Сибирь, Турция, Иран, Афганистан, Пакистан, Северная Африка.

IV. Семейство Erpobdellidae Blanchard, 1892

11. *Erpobdella octoculata* (Linnaeus, 1758)

Л: КК - Синюхинский рыбопитомник, пруд, 4.06.1952, [6]. М: КК - Брюховецкий р-н, р. Бейсуг, 14.04, 8.05.2010, 18 экз.; Лабинский р-н, окр. ст. Чернореченской, старица р. Протока, 1.05.2011, 1 экз. РА - окр. пос. Каменно-мостский, р. Аминовка, 24.05.2009, 2 экз.; Майкоп, пруд, вороночная ловушка, 30.09–4.10.2007, 3 экз.; там же, пруд, 10.03.2008, 15 экз.; там же 4.09.2009, 33 экз.; пос. Родниковый, пруд, 3.09.2009, 10 экз.; окр. пос. Грозный, пруд-отстойник, $t_{\text{воды}} 19^{\circ}\text{C}$, 20.04.2009, 2 экз.; там же, пруд, 4.06.2008, 1 экз.; Гиагинский р-н, с. Образцовое, р. Айрюм, 25.10.2008, 5 экз.; окр. ст. Келермесская, р. Келермес, 18.10.2008, 3 экз.; окр. ст. Гиагинская, р. Гиага, 22.11.2008, 1 экз. Р: Европа, Кавказ, Закавказье, Европейская часть России, Сибирь, Турция, Монголия, Япония, Китай.

12. *Erpobdella lineata* (F. Müller, 1774)

Л: КК - Рыбцово-шемайный питомник, Горячий Ключ, пруд, 27.04, 5.07.1951, 10.04, 31.05, 21, 23.06, 3.08.1952; там же, канава, 3.04.1952 [6]. М: КК - окр. пос. Абрау-Дюрсо, оз. Абрау, 1.05.2008, 2 экз.; КК - Брюховецкий р-н, р. Бейсуг, 14.04, 8.05.2010, 14 экз.; РА - окр. пос. Шунтук, р. Шунтук, 19.04.2008, 1 экз.; окр. пос. Грозный, пруд-отстойник, 16.04.2008, 1 экз.; Красногвардейский р-н, 1 км от пос. Лесной, канал отводной, 21.05.2008, 2 экз.; Майкоп, пруд, 4.09.2009, 1 экз.; окр. пос. Гузерибль, приток реки (бассейн р. Молчепа), $t_{\text{воды}} 11,5^{\circ}\text{C}$, 19.06.2009, 5 экз.; ст. Кужорская, ручей на опушке леса, 25.05.2011, 2 экз. Р: Европа, Крым, Кавказ, Закавказье, юг и центр Европейской части России, Турция, Сирия, Передняя и Средняя Азия, Северная Африка (Алжир).

13. *Fadejenobdella guingueannulata* (Lukin, 1929)

Л: КК - Рыбцово-шемайный питомник, Горячий Ключ, 5.07.1951, 15.08.1952, пруд [6]. М: КК - Геленджикский р-н, окр. с. Дивноморское, р. Мезыбь, 14.05.2008, 1 экз.; там же 14,

25.07.2008, 3 экз.; там же $t_{\text{воды}} 21^{\circ}\text{C}$, 16.08.2009, 1 экз.; РА - Красногвардейский р-н, 1 км от пос. Лесной, канал отводной, 21.05.2008, 2 экз.; Майкопский р-н, окр. пос. Гузерибль, р. Белая, $t_{\text{воды}} 6^{\circ}\text{C}$, 10.06.2008, 1 экз.; Майкопский р-н, окр. пос. Гузерибль, ручей, приток р. Молчепа, $t_{\text{воды}} 9^{\circ}\text{C}$, 19.06.2009, 1 экз.; 2 км от пос. Хамышки, р. Белая (ниже слияния рек Белая и Киша), 27.06.2008, 1 экз.; окр. пос. Никель, ручей, впадает в р. Белая, 27.06.2008, 1 экз.; пос. Хамышки, р. Липовая, 7.05.2011, $t_{\text{воды}} 11,3^{\circ}\text{C}$, 2 экз. Р: Украина, Юг России, Кавказ.

Усиление антропогенного воздействия на природную среду Северо-Западного Кавказа, особенно на водные ресурсы под действием интенсивного техногенеза, способствует необходимости мониторинга и оценки изменения биоресурсов водных экосистем. Активная трансформация водных экосистем региона обусловлена, прежде всего, интенсивным развитием сельского хозяйства; отмечается загрязнение водоемов пестицидами, поступающими с поверхностным стоком с животноводческих ферм, расположенных в водоохраных зонах степных рек.

Фауна пиявок в водоемах Северо-Западного Кавказа различается как по количественному, так и по качественному составу (рис. 1). Наибольшее число видов пиявок (12) отмечено в стоячих водоемах, из которых 9 приспособлены также к обитанию в текущих и проточных водоемах. Один вид по нашим сборам отмечен только из водотоков региона. Наибольшее число видов пиявок отмечено в прудах (11 видов, 85 %). В реках равнинной части региона обитает 10 (77 %) видов пиявок, из которых только три вида отмечены в реках предгорного и горного районов.

Массовыми в наших сборах оказались виды *E. octoculata* и *E. lineata*. Численность вида *E. octoculata* в отдельных стоячих водоемах (пруды равнинной части региона) составила 12–49 экз/кв.м. Данный вид предпочитает постоянные стоячие водоемы, обитает также в степных реках с обильной растительностью. В предгорном районе отмечена находка

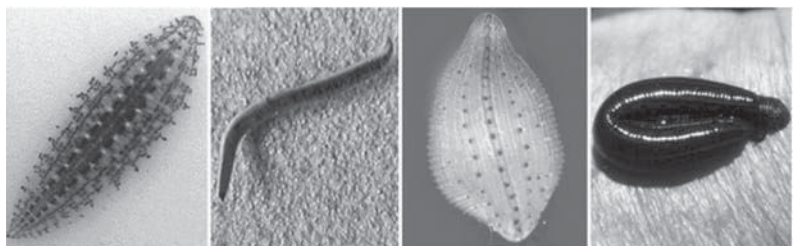


Рис. 1. Пиявки: *Glossiphonia complanata*, *Erpobdella octoculata*, *Haementeria costata*, *Hirudo medicinalis*.

вида (2 экз.) в придаточном проточном водоеме с листовым опадом на дне. *E. lineata* широко распространена в регионе, заселяет подходящие местообитания вплоть до низкогорий. Вид обычен в прудах и степных реках с заросшими берегами. Встречается в родниках и мелких текучих водоемах, заселяет временные водоемы.

G. complanata по частоте встречаемости в водоемах региона ненамного отстает от двух многочисленных видов, но уступает им по численности. Данный вид обычен в прибрежной зоне равнинных озер и прудов. Предпочитает олиготрофные и в особенности эвтрофные озера и озероподобные водоемы, отмечается в небольших степных реках, в прибрежной зоне среди растительности. Реже встречается в равнинных реках с быстрым течением, но только при наличии в них субстрата в виде камней с широкими поверхностями. Избегает загрязненных водоемов. Однако, по мнению ряда авторов [1, 16], загрязнение воды влияет на численность данного вида в водоеме косвенным образом, что обусловлено, прежде всего, изменениями условий его питания, так как в загрязненных водоемах часто наблюдается снижение численности моллюсков, которыми питается данный вид.

Анализ родовой принадлежности доминантной гирудофауны показал, что в экотопах р. Бейсуг, относящихся к категории «грязных», по плотности популяции и биомассе преобладали глоточные пиявки рода *Erpobdella*. В «умеренно загрязненных» экотопах р. Кирпили преобладали плоские пиявки рода *Glossiphonia*. В результате проведенных исследований установлено, что показатели таксономического состава и соотношения

биомасс пиявок различных групп можно использовать для оценки экологического состояния водоемов региона. Челюстные и глоточные пиявки являются α -мезосапробами, а хоботные относятся к категории β -мезосапробов.

Все 8 сборов, в которых нами отмечена пиявка *F. guingueannulata*, относятся к текучим (реки, ручьи) и проточным (сбросной канал) водоемам. При этом температура воды в исследованных водотоках составила от 6 до 21 °С. Вид проникает до низкогорий. В литературе указывается, что данный вид обитает в стоячих (пруды) и небольших временных водоемах [6].

Большая ложноконская пиявка (*H. sanguisuga*) широко распространена в водоемах России. Её находили в прудах Горяче-Ключевского рыбоцено-шемайного питомника [6]. Данный вид отмечается и во временных водоемах [1]. Нами он обнаружен в стоячих водоемах (пруд, старица) и степных реках. Принадлежит к числу весьма прожорливых хищников, поедая червей, личинок водных насекомых, моллюсков, головастиков и мелких рыб. Встречается как в сильно загрязненных (α -мезосапроб), так и в чистых водоемах [5].

Определенное практическое значение в регионе имеют виды рода *Piscicola*, *P. tessulata*, *H. medicinalis*.

Обыкновенная рыба-пиявка (*P. tessulata*) (рис. 2) распространена в кубанских лиманах, степных реках и прудовых хозяйствах Северо-Западного Кавказа. Отмечена как вредитель рыбного хозяйства, в условиях региона паразитирует на тарани, сазане, судаке, белом толстолобике [8, 18] и других видах рыб, имеющих промысловое значение.



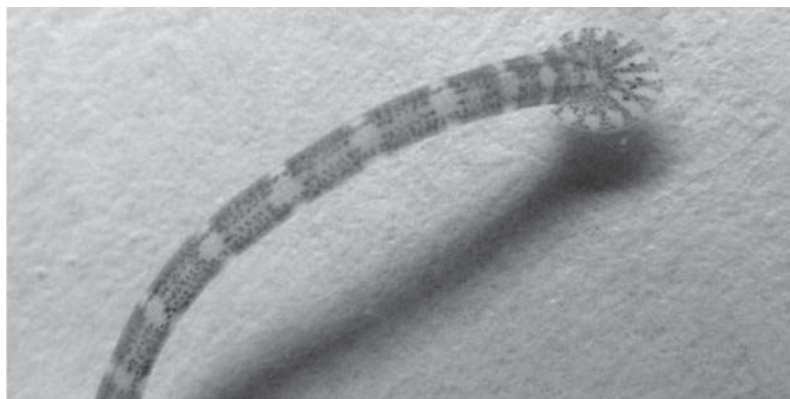


Рис. 2. Обыкновенная рыба пиявка (*Piscicola geometra*) – вредитель рыбного хозяйства.

В Краснодарском крае пиявка отмечена на акклиматизированном виде рыб – веслоносе (*Polyodon spathula* Walbaum, 1972) [18].

P. fasciata указывается как специфичный для сома вид пиявок [1, 13]. В условиях Центрального Предкавказья отмечена на ручьевой форели и терском усаче [19]. Нами сделана единственная находка данного вида в р. Белая, пиявки располагались под камнями средней величины с гладкой поверхностью. В условиях Северо-Западного Кавказа *P. fasciata* отличается мелкими размерами. Длина тела отловленных экземпляров составила 17,2 мм и 19,1 мм. По литературным данным [1] размеры *P. fasciata* достигают до 75 мм, малая длина тела изученных особей может быть связана с экологическими условиями обитания и, вероятно, неспецифичными хозяевами.

Птичья пиявка (*P. tessulata*) паразитирует в носовой полости водоплавающих птиц, питается их кровью. Данный вид пиявки предпочитает стоячие водоемы эвтрофного типа [1]. Вероятно она имеет широкое распространение в кубанских и приазовских лиманах, плавнях, а также водохранилищах, в местах массового скопления водоплавающих птиц. На территории Северо-Западного Кавказа расположены водно-болотные угодья, являющиеся ключевыми орнитологическими территориями России, имеющими важное значение для миграций и зимовок водоплавающих птиц [20]. Необходимо проведение специальных исследований по изучению биологии данного вида пиявки и его значения в местах массового скопления водоплавающих птиц.

Интересен вопрос распространения медицинской пиявки в водоемах Северо-Западного Кавказа. Краснодарский край издавна считался одним из наиболее богатых медицинской пиявкой регионов [21, 22]. Её основными местообитаниями в данном регионе являются водоемы Азово-Кубанской

низменности, т.е. степные реки и образованные ими водоемы. Наиболее многочисленными популяциями медицинской пиявки отмечены в степных реках региона - Ея, Ясени, Албаши, Сосыка, Мигута, Челбас, Средняя Челбаска, Сухая Челбаска, Правый Бейсужек, Бейсуг, Гречаная, Кирпили, Кочеты, Понура, в меньшей степени Протока и Кубань [10, 15]. Численность медицинской пиявки в акваториях региона в настоящее время подвержена значительному сокращению.

Проведенные нами исследования позволили выявить обитание медицинской пиявки в нижнем течении рек Абин и Хабль, в образованных этими реками естественных стоячих водоемах, в самих реках медицинская пиявка отсутствует из-за неподходящих условий. В горных реках Лаба, Белая и Курджипс пиявки не обнаружены из-за неподходящих условий обитания, однако в искусственных стоячих водоемах, расположенных в бассейнах этих рек (окр. г. Майкоп, затопленный карьер; окр. пос. Грозный, пруд-отстойник) рассматриваемый вид встречается, но его численность незначительная и составляет 1-5 особей в час, в особенности при комбинированных методах лова.

Литературные сведения по распространению медицинской пиявки в водоемах различных типов указывают на то, что данный вид характерен для стоячих и медленно текущих водоемов с хорошо прогреваемой водой [10]. В ряде источников указывается, что медицинская пиявка относится к литофильным организмам [23]. Однако результаты наших наблюдений и исследования других авторов [15, 24] позволяют судить о том, что в природе медицинская пиявка предпочитает водоемы с заиленным грунтом. Держится преимущественно в зарослях камыша в прибрежной зоне на глубине от 0 до 4 м, но обычно пиявки не заходят на глубину более 2-3 м, предпочитая в активный период находиться вблизи поверхности воды. В случае, когда водоем полностью зарос камышом и другой водной растительностью, пиявка встречается на всем его протяжении, однако если в водоеме имеются глубокие участки и небольшие острова, то в их прибрежной зоне, несмотря на оптимальные условия, пиявка не встречается. В реках с быстрым течением медицинской пиявки нет, что является одной из причин ее отсутствия в горных водоемах. Наиболее предпочтительными местообитаниями медицинской пиявки на территории Краснодарского края являются заболоченные участки медленно текущих рек в западной части края, таких, как Бейсуг, Челбас, Кирпили и др.



Основной причиной снижения численности медицинской пиявки в Краснодарском крае является антропогенный фактор. Так, браконьерский вылов *H. medicinalis* привел к сильному подрыву ее популяции в большинстве районов края. В 2002 г. губернатором Краснодарского края А.Н. Ткачевым было выпущено постановление № 955 «Об изучении и сохранении медицинской пиявки на территории Краснодарского края». Вылов медицинских пиявок из естественных водоемов региона запрещен, а потребности современной медицины и фармакологии требуют наращивания биоресурсов пиявок.

Заключение

Фауна пиявок Северо-Западного Кавказа включает 13 видов, принадлежащих к 4 семействам: *Glossiphoniidae* – 6 видов, *Ichtyobdellidae* – 2 вида, *Hirudinidae* – 2 вида, *Erpobdellidae* – 3 вида.

Наибольшее число видов пиявок приспособлено к обитанию в стоячих водоемах региона (3 %). Массовыми видами являются *E. octoculata* и *E. lineata*. Практическое значение в регионе имеют виды рода *Piscicola*, *P. tessulata*, *H. medicinalis*. Показатели таксономического состава и соотношения биомасс пиявок различных групп можно использовать для оценки экологического состояния водоемов региона. Челюстные и глоточные пиявки являются α -мезосапробами, а хоботные относятся к категории β -мезосапробов.

Необходима реализация конкретных мероприятий по мониторингу состояния популяций медицинской пиявки и их охране в пределах регионов Северо-Западного Кавказа.

Литература

1. Лукин Е.И. Пиявки пресных и солоноватых водоемов. Фауна СССР: Пиявки. Л.: Наука, 1976. Т. 1. 484 с.

2. Терехов П.А. Пиявки. Ресурсы живой фауны. Ч. 1. Водные животные. Ростов: РГУ, 1980. С. 67-73.

3. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния водной среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. 375 с.

4. Черная Л.В. Возможность использования некоторых видов пиявок в качестве биоиндикаторов на загрязнение водных экосистем тяжелыми металлами / Л.В. Черная, Л.А. Ковальчук // Экологические проблемы Северных регионов и пути их решения: Мат. междунар. конф. Апатиты, 2004. С. 221-224.

5. Романова Е.М. Роль пиявок в биологическом механизме аккумуляции токсикантов / Е.М. Романова, О.М. Климина // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. № 2(9). Ульяновск: ФГОУ ВПО «УГСХА», 2009. С. 85-88.

6. Лукин Е.И. К фауне пиявок Северного Кавказа. Итоги северо-кавказской гидробиологической экспедиции. Труды ЗИН АН СССР. 1959. 26. С. 354-359.

7. Терехов П.А. Об экологии обыкновенной рыбеёй (*Piscicola geometra* L.) пиявки в Кубанских лиманах // Зоологический журнал. 1968. Т. XLVII, Вып. 3. С. 463-465.

8. Терехов П.А. О размножении обыкновенной рыбеёй *Piscicola geometra* (*Hirudinea*, *Piscicolidae*) пиявки в Кубанских лиманах // Зоологический журнал. 1968. Т. XLVIII, Вып. 7. С. 1091-1095.

9. Каменев О.Ю. Количественная оценка биоресурсов медицинской пиявки на территории Краснодарского края // Гирудо-2006: Материалы IX научно-практической конференции Ассоциации гирудологов России и стран СНГ / Под ред. проф. И.П. Басковой. Балаково, 2006. С. 80-83.

10. Михайлов С.В. Медицинская пиявка (*Hirudo medicinalis* L.) в Краснодарском крае / С.В. Михайлов, В.А. Ярошенко // Успехи современного естествознания. 2006. № 5. С. 23-25.

11. Каменев А.Ю. Теория и практика гирудотерапии: лечение пиявками / А.Ю. Каменев, А.Ю. Барановский. Санкт-Петербург: Изд-во ИГ "Весь", 2006. 302 с.

12. Рындевич С.К. Фауна и экология водных жесткокрылых Беларуси. Ч. 1. Минск: УП «Технопринт», 2004. 272 с.

13. Эпштейн В.М. Класс пиявки. Определитель паразитов пресноводных рыб. Т.3. (ред. О.Н. Бауэр). Л., 1987. С. 340-372.

14. Яковчук Т.А. Паразитофауна растительных рыб во внутренних водоемах Краснодарского края / Т.А. Яковчук, С.Л. Синченко // Актуальные вопросы изучения экосистем бассейна Кубани. Сб. тезисов науч.-практ. конф. Ч. 1. Краснодар, 1988. С. 116-119.

15. Михайлов С.В. Распространение и биология медицинской пиявки (*Hirudo medicinalis* L.) в Краснодарском крае. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ставрополь, 2006. 22 с.
16. Черная Л.В. Пиявки (класс *Hirudinea*), обитающие в водоемах Свердловской области // Биосфера и человечество: Мат. конф. молодых ученых памяти Н. В. Тимофеева-Ресовского. Екатеринбург, 2000. С. 323-324.
17. Терехов П.А. О писциколезе молоди тарани в Кубанских лиманах // Сб. науч. тр. Донск. с.-х. ин-та. 1965. № 2. С. 75-78.
18. Кудренко Ю.В. Паразитофауна веслоноса в России и США / Ю.В. Кудренко, В.А. Христинич, И.М. Беретарь, А.А. Лысенко // Ветеринария кубани. 2008. № 4. С. 9-10.
19. Эфендиева И.И. Бделлозы рыб в условиях КБР / И.И. Эфендиева, А.В. Якимов // Труды Академии наук Чеченской Республики. Грозный: АНЧР, 2011. № 3. С. 402-406.
20. Лохман Ю.В. Краснодарский край // Ключевые орнитологические территории России. Т. 1. Ключевые орнитологические территории международного значения в европейской России. М.: СОПР, 2000. С. 322-325.
21. Лукин Е.И. К вопросу о распространении медицинской пиявки в СССР // Зоологический журнал. 1957. Т. 36. Вып. 5. С. 658-668.
22. Кузнецова О.Н. Научное пиявководство в Советском Союзе // Труды Московской ветеринарной академии. 1961. Т. (№1)33. С. 149-152.
23. Баскова И.П. Гирудотерапия / И.П. Баскова, Г.С. Исханян. М.: Изд-во? 2004. 507 с.
24. Михайлов С.В. Особенности биологии, экологии и распространения кубанской медицинской пиявки / С.В. Михайлов, В.А. Ярошенко // Актуальные вопросы экологии и охраны природы экосистем южных регионов России и сопредельных территорий. Краснодар: КубГУ, 2005. С. 136-138.



M.I. Shapovalov, A.A. Motorin, A.U. Tkhabisimova

HIRUDINEA IN THE ANTHROPOGENIC TRANSFORMATION OF WATER ECOSYSTEMS OF NORTH WEST CAUCASUS

Research on leech (*Hirudinea*) was carried out in the North West Caucasus, 13 species were found out. It was found that the rates of taxonomic composition and the ratio of biomass of different groups of

leeches can be used to assess the ecological status of water subjects in the region. Jaw and pharyngeal leeches are - mezosaprobami and proboscideans belong to the category - mezosaprob. The

data on the ecology, conservation, and the practical value of leeches in the region is represented.

Key words: leeches, fauna, ecology, North-West Caucasus

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА АЗОТА НА РОСТ И СОСТОЯНИЕ

фотосинтетического аппарата зелёной водоросли *Chlamydomonas reinhardtii*

Рассмотрено влияние дефицита азота на ультраструктуру клеток, прирост численности и биомассы, пигментный состав и эффективность первичных процессов фотосинтеза *Chlamydomonas reinhardtii*. Обсуждаются возможные механизмы влияния дефицита азота на состояние фотосинтетического аппарата *Chlamydomonas reinhardtii*: изменение относительного квантового выхода флуоресценции, нефотохимического тушения и эффективного сечения поглощения фотосистемы II. Результаты могут быть полезны для интерпретации данных биомониторинга природной воды и в биотехнологии.

Введение

В природных условиях фитопланктон часто испытывает дефицит азота, успешная адаптация к которому определяет исход конкуренции между видами микроводорослей. Определение влияния дефицита азота на фотосинтез и рост микроводорослей позволит контролировать состояние фитопланктонного сообщества и прогнозировать его развитие, что имеет важное прикладное значение для интерпретации данных экологического мониторинга природных вод, процессов водоподготовки и водоочистки на производстве и получения целевого продукта из биомассы микроводорослей в биотехнологии.

Выделяют общие признаки дефицита азота для разных по систематическому положению фотосинтезирующих организмов: снижение количества хлорофилла [1-8]; нарушение синтеза белка [9-12]; переключение метаболизма на накопление запасных веществ в форме углеводов или липидов [13-15]; редукция фотосинтетического аппарата (ФСА) до некоторого минимума, способного обеспечить клетку необходимыми количествами АТФ и восстановительных эквивален-

тов [4, 7, 15-22]. Важно отметить, что специфической реакцией растительного организма в ответ на дефицит азота является хлороз – процесс снижения содержания хлорофилла клеткой за счёт его использования в качестве источника азота [23]. Остальные вышеуказанные изменения наблюдаются также в культурах водорослей в условиях дефицита других важных элементов питания, таких как сера или фосфор [24]. Хлорофилл «а» является компонентом как коровых комплексов реакционных центров (РЦ), так и периферической антенны обеих фотосистем (ФС), тогда как хлорофилл «b» – компонент преимущественно светособирающей антенны [5].

Деление и рост останавливается у голодающих клеток водорослей *Synechococcus* PCC 7942 [3], *Galdieria sulphuraria* [6], *Euglena gracilis* [9]. Однако у некоторых штаммов *Chlorella* интенсивность деления голодающих клеток увеличивается [14]. Обнаружена корреляция между ростом, размерами и структурной организацией голодающих клеток *Chlorella* [12-14]. Так, у некоторых штаммов *Chlorella* при культивировании в среде без азота метаболизм переключается на накопление липидов; вместе с тем, деление клеток либо замедляется, либо прекращается, размеры клеток увеличиваются, в структуре клеток появляется контрастная грануляция их содержимого [13]. С другой стороны, у *Thalassiosira weissflogii* и *Dunaliella tertiolecta* [16] и ряда штаммов *Chlorella* [13] при культивировании в среде без азота метаболизм переключается на накопление углеводов, вместе с тем, деление клеток ускоряется, клетки уменьшаются в размерах, в их структуре возникают включения в виде отдельных глобул. Найденные изменения

А.В. Кузнецова*,

аспирант кафедры
биофизики
биологического
факультета, ФГОУ
ВПО Московский
государственный
университет
им. М.В. Ломоносова

С.И. Погосян,

доктор биологических
наук, профессор
кафедры биофизики,
ФГОУ ВПО
Московский
государственный
университет
им. М.В. Ломоносова

* Адрес для корреспонденции: alya_kuznetsova@mail.ru

не коррелируют ни с таксономией, ни с продуктивностью культур микроводорослей в нормальных условиях.

Потребности в продуктах фотосинтеза в голодающей растительной клетке уменьшаются, и тилакоидные мембраны хлоропластов подвергаются разборке [7, 11, 15, 19]. По мнению некоторых авторов, разборка ФСА связана с метаболической репрессией синтеза белков в хлоропласте, вызванной избыточным накоплением продуктов фиксации углерода при дефиците азота. Этому предшествует снижение квантового выхода фотосинтеза и накопление неактивных РЦ ФС II [21]. Доля функционирующих РЦ значительно снижена, что проявляется в уменьшении скорости фотоиндуцированного транспорта электронов [21, 22] и в возрастании квантового выхода флуоресценции [17-22].

Следует отметить, что активность ферментных систем, обеспечивающих метаболизм азота, меняется в зависимости от условий культивирования водорослей. Вследствие этого изменения состава среды культивирования могут приводить к значительным адаптационным перестройкам ферментных систем метаболизма азота.

Несмотря на большое количество исследований по влиянию дефицита азота на ФСА в настоящее время остаётся неясным, какие функциональные изменения ФСА происходят в процессе адаптации микроводорослей к условиям дефицита азота и как влияет содержание азота в исходной среде культивирования на рост клеток водорослей и состояние их ФСА при наступлении дефицита. В связи с этим в данной работе были проведены исследования влияния дефицита азота на рост и состояние ФСА зелёных водорослей *Chlamydomonas reinhardtii*.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись альгологически чистые культуры пресноводной одноклеточной зелёной водоросли *Chlamydomonas reinhardtii*, выращенные при 25 °С в питательной среде «Sueoka's high salt» [25] с различным содержанием азота. Культуры сначала выращивали в полной питательной среде, содержащей 100 мг/л аммонийного азота, затем пересаживали в среды с концентрациями азота 50, 25 и 10 мг/л. Культивирование осуществляли при интенсивности света 100 мкмоль·квантов·м⁻²·с⁻¹ в режиме 12/12. Интенсивность света измеряли с помощью радиометра Newport 1815C (Newport, США).

Микрофотографии клеток водорослей *C.*

Е.Н. Воронова,
кандидат биологических наук, доцент кафедры биофизики, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

И.В. Конохов,
кандидат биологических наук, научный сотрудник кафедры биофизики, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

А.Б. Рубин,
член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, заведующий кафедрой биофизики биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

reinhardtii делали на микроскопе AxioPlan 2 imaging (Carl Zeiss Микроскопия, Германия). Размер клетки определяли в программе Axiovision 3. Количество клеток определяли методом прямого счёта в камере Горяева. Биомассу рассчитывали по формуле: $V = N \cdot V$, где N – численность клеток, V – объём клетки.

Поглощательную способность клетки оценивали по изменению соотношения S/V , где S – площадь поверхности клетки, V – объём клетки.

Спектры поглощения экстрактов клеточных пигментов измеряли в 96 % спиртовом растворе в диапазоне длин волн от 350 нм до 850 нм на однолучевом спектрофотометре с интегрирующей сферой на базе спектрометра USB2000 (Ocean Optics, США). Стандартная ошибка спектрофотометрического определения при оптической плотности $OD=1$ и с длиной оптического пути $l=1$ составляет не более 0,005 единиц.

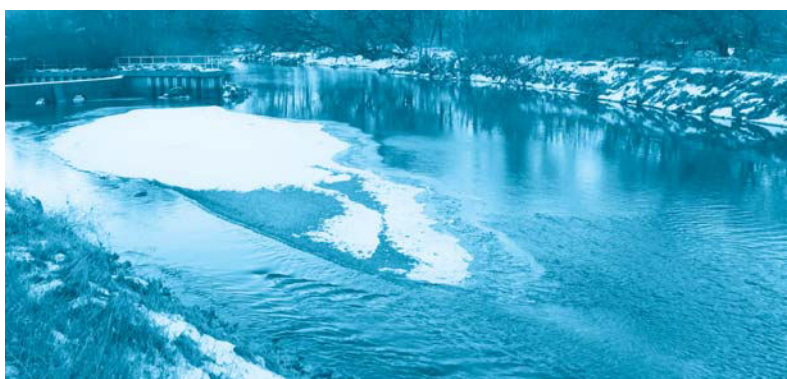
Содержание хлорофиллов «a» и «b» рассчитывали по формулам [26]:

$$C_{ХЛ_{«a»}} \text{ (мг/л)} = 13,7 \cdot OD_{665} - 5,76 \cdot OD_{649};$$

$C_{ХЛ_{«b»}} \text{ (мг/л)} = 25,8 \cdot OD_{649} - 7,6 \cdot OD_{665}$, где OD_{649} и OD_{665} – оптическая плотность экстрактов клеточных пигментов на длине волны $\lambda=649$ нм и $\lambda=665$ нм, соответственно. Содержание каротиноидов рассчитывали по формуле [27]:

$$C_{CAR} \text{ (мг/л)} = 4,695 \cdot OD_{440,5} - 0,268(C_{ХЛ_{«a+b»}}),$$
 где $OD_{440,5}$ – оптическая плотность экстрактов клеточных пигментов на длине волны $\lambda=440,5$ нм.

Концентрацию аммонийного азота рассчитывали по уравнению калибровочной кривой: $CN = (OD_{648} - 0,0015)/0,1898$, где OD_{648} – оптическая плотность индофенольного раствора в пробе на длине волны $\lambda=648$ нм. В щелочной среде аммиак при взаимодействии с фенолом в присутствии окислителя – гипохлорита натрия – образует продукт синего цвета, называемый «индофенольная синь» [28].



Параметры флуоресценции хлорофилла регистрировали с помощью флуориметра, разработанного на кафедре биофизики биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова [29] в соответствии с методикой [30]. Статистическая обработка результатов измерений проводилась автоматически в специальной компьютерной программе «МЕГА-25».

Фотохимический квантовый выход ФС II ϕ , или относительную переменную флуоресценцию F_v/F_m , рассчитывали по формуле:

$\phi = F_v/F_m = (F_m - F_o)/F_m$, где F_o – интенсивность флуоресценции при открытых РЦ ФС II, F_m – интенсивность флуоресценции при закрытых реакционных центрах фотосистемы II (РЦ ФС II) в максимуме кривой индукции флуоресценции хлорофилла, измеряемой при интенсивности возбуждающего света $4000 \text{ мкмоль} \cdot \text{квантов} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ на длине волны 455 нм после адаптации пробы в темноте. Относительные квантовые выходы флуоресценции в условиях открытых и закрытых РЦ ФС II рассчитывали по соотношениям F_o/OD_{677} и F_m/OD_{677} , соответственно, где OD_{677} – оптическая плотность суспензии водорослей на длине волны $\lambda=677$.

Нефотохимическое тушение определяли по параметру:

$NPQ = F_m/F_m' - 1$, где F_m' – интенсивность флуоресценции в максимуме индукционной кривой, измеренной при $4000 \text{ мкмоль} \cdot \text{кв} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($\lambda=455 \text{ нм}$) после 10-ти минутной адаптации к постоянному свету ($40 \text{ мкмоль} \cdot \text{кв} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

Эффективность первичных процессов фотосинтеза (ППФ) оценивали по величине F_v/F_m . Снижение этого параметра обычно связывают с повреждением комплексов ФС II в результате действия различных стрессов, таких как недостаток минеральных веществ [15, 24, 31], температурный [32, 33] и световой шок [34], действие токсикантов [35-38]. Из зарегистрированной кривой индукции флуоресценции рассчитывали функцию $X_{\text{эксII}}(t)$:

$$X_{\text{эксII}}(t) = \frac{F_{\text{эксII}}(t) - F_o}{F_{\text{эксII}}(t)} \cdot \frac{F_m}{F_m - F_o},$$

Ключевые слова:

хлорофилл, фотосинтетический аппарат, эффективность фотосинтеза, дефицит азота, хламидомонас

которая в приближении многоцентровых фотосинтетических единиц дает долю закрытых к моменту времени t реакционных центров ФС II [39]. Функцию $X_{\text{эксII}}(t)$ анализировали путем аппроксимации суммой 3-х экспоненциальных компонент, обозначенной $X(t)$. Каждая из этих компонент характеризуется вкладом в кинетику перехода РЦ в закрытое состояние A_i и характеристическим временем τ_i :

$$X(t) = 1 - \left(A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_3}} \right)$$

где $A_1, A_2, A_3 = 1$ и $0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3$.

Эффективное сечение поглощения пигментов светособирающей антенны, приходящейся на один РЦ ФС II (σ_{PSII}), рассчитывали по формуле [40]:

$$\sigma_{\text{PSII}} = \frac{1/\tau_1}{\phi \cdot I_0 \cdot N_A}$$

где I_0 – интенсивность возбуждающего света при измерении индукционной кривой; N_A – число Авогадро.

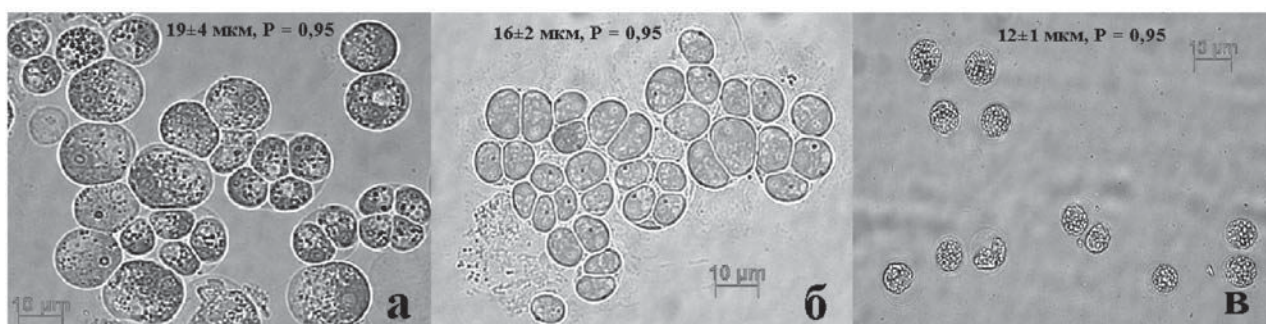
Все опыты выполнены с не менее чем трёхкратной повторностью для каждого измерения.

Результаты и их обсуждение

Дефицит азота возникает в процессе роста водорослей *C. reinhardtii* после исчерпания этого субстрата из среды культивирования. Визуально наступление дефицита азота в клетках *C. reinhardtii* можно обнаружить по изменению зелёной окраски суспензии водорослей на жёлтую. При изучении клеток под микроскопом оказалось, что дефицит азота вызывает определённые морфологические изменения. На *рис. 1* приведены микрофотографии клеток водорослей *C. reinhardtii*, которые куль-

↓ **Рис. 1.** Микрофотографии клеток *C. reinhardtii*, которые культивировали в питательных средах с разной концентрацией азота: а – 50 мг/л; б – 25 мг/л; в – 10 мг/л.

Примечание: размеры клеток приведены со стандартными отклонениями.



тивировали в питательных средах с разными концентрациями азота. В суспензии водорослей, которые испытывают дефицит азота, часто встречались разрушенные клеточные оболочки. Клетки *C. reinhardtii*, сохранившие целостную структуру в условиях дефицита азота, как правило, теряли зелёный цвет, уменьшались в размерах, их структура становилась зернистой (рис. 1 в) по сравнению с клетками, растущими в условиях с достаточным количеством азота (рис. 1 а, б). Размеры клеток *C. reinhardtii* в условиях дефицита азота уменьшились с 19 до 12 мкм, а биомасса снизилась с $3 \cdot 10^{-2}$ до $0,35 \cdot 10^{-2}$ г·см⁻³. Рассчитанное соотношение S/V отличалось в культурах, выращенных в средах с разными исходными концентрациями азота: при $C_N = 50$ мг/л – 0,15; $C_N = 25$ мг/л – 0,2; $C_N = 10$ мг/л – 0,25.

Из рис.2 видно, что относительно высокий прирост численности наблюдался при культивировании *C. reinhardtii* в среде с исходной концентрацией азота 10 мг/л, относительно низкий – с концентрациями азота 25 и 50 мг/л.

На рис. 3 видно, как изменялись спектры поглощения экстрактов клеточных пигментов на 6, 12 и 38 сут культивирования водорослей *C. reinhardtii* в среде с исходной концентрацией азота 10 мг/л.

Азот был полностью поглощён из среды клетками *C. reinhardtii* за 12 сут от начала

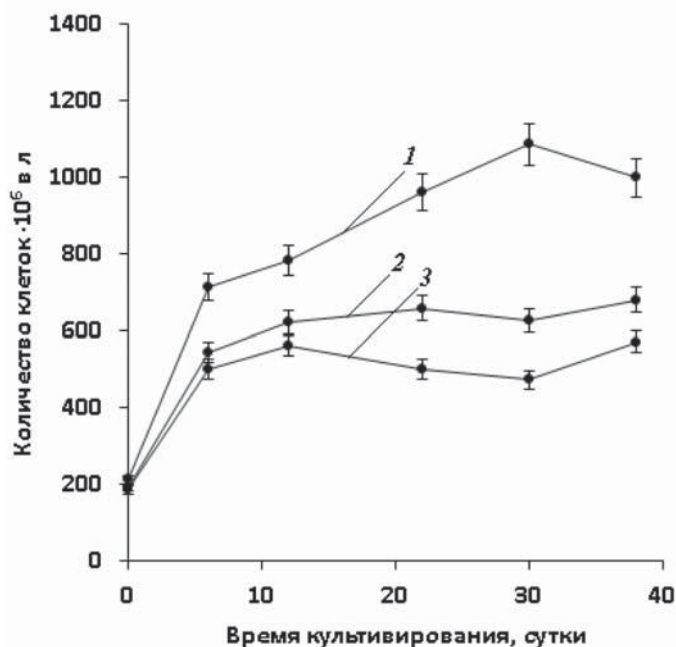


Рис. 2. Изменение численности клеток *C. reinhardtii* в процессе культивирования водорослей в питательных средах с разной концентрацией аммонийного азота: 1 – 10 мг/л; 2 – 25 мг/л; 3 – 50 мг/л.

Примечание: на кривых обозначены планки погрешностей с относительными ошибками.

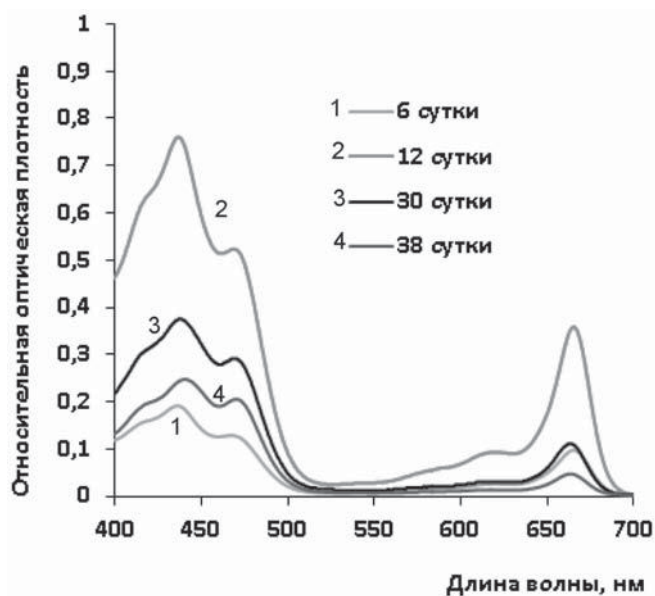


Рис. 3. Изменение спектров поглощения экстрактов клеточных пигментов по ходу культивирования водорослей *C. reinhardtii* в среде с исходной концентрацией азота 10 мг/л.

культивирования (табл. 1). С 6 по 12 сут содержание хлорофиллов и каротиноидов в клетках *C. reinhardtii* увеличилось. С 12 по 38 сут содержание хлорофиллов и каротиноидов снижалось, но соотношение КАР/ХЛ«а» увеличивалось. Соотношение ХЛ«а»/ХЛ«б» практически не менялось в течение 38 сут. культивирования (табл. 1).

Fv/Fm в клетках *C. reinhardtii* снизилось с 0,7 до 0,46 в условиях дефицита азота в период с 12 по 38 сут культивирования (рис. 4). В этих условиях также снизилось NPQ. При культивировании в средах с концентрациями азота 25 и 50 мг/л значения Fv/Fm в клетках водорослей поддерживались высокие ($\approx 0,7$) в течение 38 сут (Данные не приведены).

Время нарастания начальной стадии ОJ кинетики кривой индукции флуоресценции в условиях дефицита азота сокращалось (рис. 5).

Эффективное сечение поглощения пигментов светособирающей антенны ФС II увеличивалось (рис. 6) на фоне снижения их количества (табл. 1).

Итак, в условиях дефицита азота в культуре водорослей *C. reinhardtii* изменяются размеры клеток, численность и биомасса, пигментный состав и эффективность ППФ.

Микроскопические исследования позволяют констатировать образование в условиях дефицита азота внутриклеточных включений неизвестного состава, а также уменьшение размеров клеток *C. reinhardtii*. Для определения природы запасных веществ, аккумулируемых в клетках *C. reinhardtii* в условиях дефицита азота, необходимо про-

Таблица 1

Изменение концентрации азота и клеточных пигментов по ходу культивирования водорослей *C. reinhardtii* в среде с исходной концентрацией азота 10 мг/л

Время культивирования, сутки	Концентрация азота, мг/л	Содержание хлорофилла "а", мг/л	Содержание Хлорофилла "b", мг/л	Содержание каротиноидов, мг/л	КАР/ХЛ"а"	ХЛ"а"/ХЛ"б"
0	8	-	-	-	-	-
6	2	1,0	0,5	0,4	0,4	2,2
12	н/о	4,0	1,6	2,0	0,5	2,4
30	н/о	1,0	0,7	1,3	1,1	1,8
38	н/о	0,5	0,3	1,0	1,9	1,8

Примечание: «Н/О» значит «не обнаружено»; «-» значит «данные не приведены».

водить дополнительные исследования. Очевидно, уменьшение размера клетки в условиях дефицита азота влияет на соотношение S/V, с помощью которого можно оценить поглощательную способность клетки. Соотношение S/V в результате дефицита азота увеличивается и становится выше, чем в условиях с достаточным количеством азота. Поглощательная способность клеток исследуемой культуры в условиях дефицита азота, следовательно, тоже должна увеличиваться по сравнению с нормальными условиями. Из ростовых кривых на рис. 2 следует, что водоросли *C. reinhardtii* растут лучше в питательной среде с концентрацией азота 10 мг/л, нежели в средах с концентрациями

азота 25 мг/л и 50 мг/л. Ранее было замечено, что аммонийный азот эффективен для роста цианобактерий *Spirulina platensis* [41] и *Synechococcus* [42], диатомовых водорослей *Skeletonema costatum* [43] и зелёных водорослей *Scenedesmus* [42] при низких концентрациях, в то время как в больших количествах он вызывает ингибирование. Заметили, что водоросли *Chlamydomonas sp.* поддерживают высокие темпы роста в условиях лимитирования питательных веществ и, наоборот, замедляют рост в оптимальных условиях, по сравнению с *Chlorella* [43]. Эта особенность позволяет *Chlamydomonas sp.* вызывать цветение в условиях менее благоприятных для других видов микроводорослей [43]. Возможно, именно изменение поглощательной способности клеток позволяет *C. reinhardtii* увеличивать численность в условиях дефицита азота, что определяет исход конкуренции с другими видами микроводорослей. Поглощая азот извне, клетки *C. reinhardtii* синтезируют хлорофиллы активнее, чем каротиноиды. В условиях дефицита азота хлорофиллы и каротиноиды в клетках *C. reinhardtii* разрушаются. Доля каротиноидов в пигментном составе клеток в этих условиях возрастает, видимо, за счёт более интенсивного распада хлорофиллов. Можно предположить, что существует некоторая пороговая внутриклеточная концентрация азота, ниже которой синтез хлорофиллов в клетке *C. reinhardtii* прекращается и наступает дефицит азота. В условиях дефицита азота количество хлорофиллов сильно сокращается, видимо, клетки используют их в качестве источника азота. В соответствии с [5] равномерное изменение соотношения ХЛ «а»/ХЛ «б» в условиях дефицита азота может означать, что соотношение между комплексами реакционных центров и периферических антенн не изменяется. Эффективность ППФ снижается незначительно при культивировании водорослей *C.*

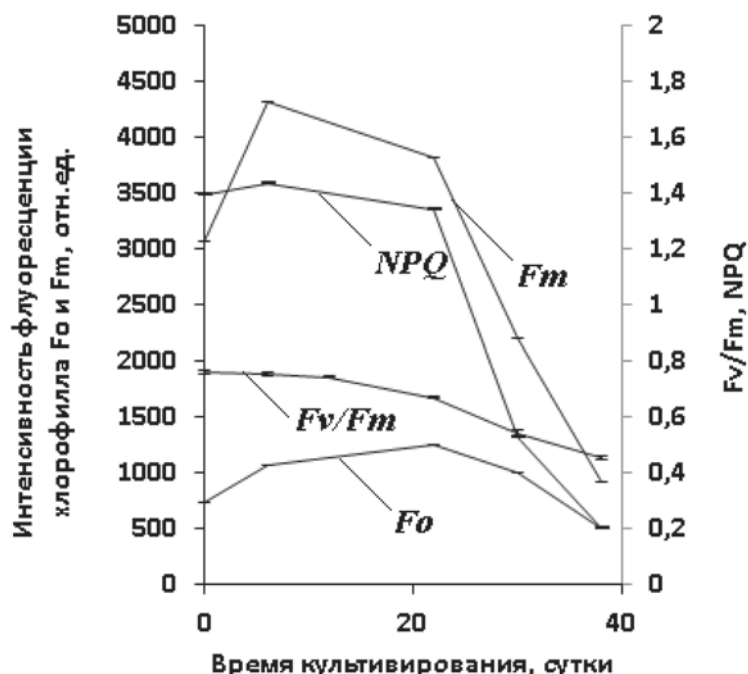


Рис. 4. Изменение параметров флуоресценции хлорофилла в процессе культивирования водорослей *C. reinhardtii* в среде с исходной концентрацией азота 10 мг/л.

Примечание: на кривых обозначены планки погрешностей со стандартными ошибками.

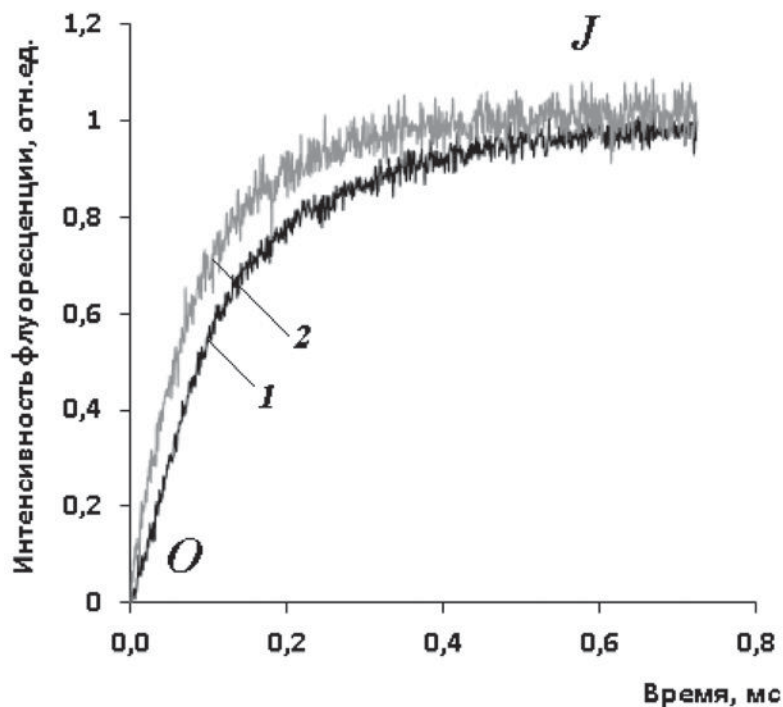


Рис. 5. Изменение времени нарастания начальной стадии OJ кинетики кривой индукции флуоресценции в процессе культивирования водорослей *C. reinhardtii* в среде с исходной концентрацией азота 10 мг/л.: 1 – 0 сут; 2 – 30 сут.

reinhardtii в условиях дефицита азота с 12 по 38 сут. Снижение эффективности ППФ в голодающих клетках обусловлено увеличением относительного квантового выхода флуоресценции, в результате накопления закрытых РЦ ФС II (Данные не приведены). Снижение нефотохимического тушения в условиях дефицита азота может быть связано с разрушением защитных каротиноидов и тушителей пула хинонов PQ.

Быстрый подъём начальной фазы OJ кривой индукции флуоресценции может быть вызван увеличением поперечного сечения поглощения пигментов ФС II в голодающих клетках *C. reinhardtii*. В качестве механизма, объясняющего это явление, можно предположить следующее. Светособирающий комплекс (ССК) передаёт энергию электронного возбуждения сразу на несколько РЦ с определённой вероятностью для каждого, между которыми в димерной структуре ФС II существует энергообмен [44]; в условиях дефицита азота часть РЦ ФС II закрывается, энергия электронного возбуждения, по-видимому, возвращается обратно в ССК, откуда перераспределяется между оставшимися активными РЦ; в результате доля ССК относительно оставшихся активных РЦ ФС II и вероятность их возбуждения возрастает, сокращая время нарастания начальной фазы OJ кривой индукции флуоресценции.

Заключение

Происходящие в клетках водорослей *C. reinhardtii* адаптационные перестройки позволяют предположить, как реализуется их стратегия выживания в условиях дефицита азота. Клетки увеличивают свою поглощательную способность, если количество доступного азота уменьшилось. Если изначально азота мало, клетки расходуют его, в первую очередь, на деление и синтез хлорофилльных пигментов. При истощении внешнего источника и внутренних запасов они получают азот за счёт катаболизма молекул хлорофилла и тратят его на увеличение численности своей популяции и на поддержание высокой эффективности фотосинтеза. Когда и этого азота уже недостаточно, численность популяции *C. reinhardtii* начинает снижаться и происходит переключение клеточного метаболизма. Продукты фотосинтеза, идут на синтез безазотистых органических соединений, которые накапливаются в клетке в виде углеводов или липидов и изменяют её ультраструктуру. Клетки водорослей *C. reinhardtii* приспособляются к дефициту азота таким образом, чтобы обеспечить эффективное функционирование их фотосинтетического аппарата как можно дольше. Дефицит азота в нашем случае не приводит к глубоким функциональным нарушениям фотосинтетического аппарата

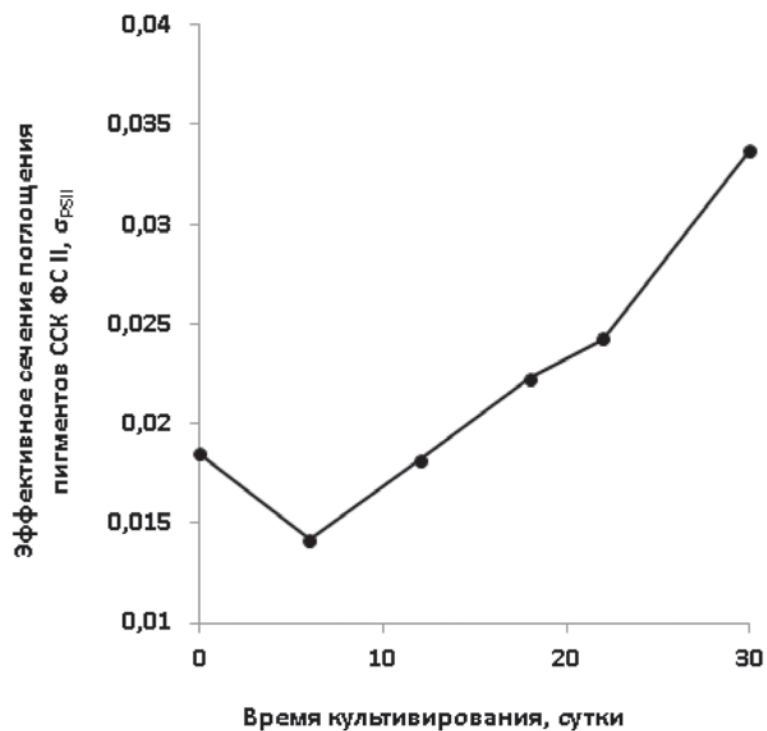


Рис. 6. Изменение эффективного сечения поглощения пигментов ССК ФС II в процессе культивирования водорослей *C. reinhardtii* в среде с исходной концентрацией азота 10 мг/л.

водорослей *C. reinhardtii*, но оказывает сильное влияние на пигментный состав, ультраструктуру и рост клеток.

Литература

1. Allen M.M. Nitrogen chlorosis in blue-green algae / Allen M.M., Smith A.J. // Arch. Microbiol. 1969. V. 69. P. 114-120.
2. Antal T.K. Acclimation of photosynthesis to nitrogen deficiency in *Phaseolus vulgaris* / Antal T.K., Mattila H., Hakala-Yatkin M., Tyystjärvi T., Tyystjärvi E. // Planta. 2010. V. 232, № 4. P. 887-898.
3. Gorl M. Nitrogen-starvation-induced chlorosis in *Synechococcus* PCC 7942: adaptation to long-term survival / Gorl M., Sauer J., Baier T., Forchhammer K. // Microbiology. 1998. V. 144. P. 2449-2458.
4. Sauer J. Nitrogen starvation-induced chlorosis in *Synechococcus* PCC 7942. Low-level photosynthesis as a mechanism of long-term survival / Sauer J., Schreiber U., Schmid R., Volker U., Forchhammer K. // Plant Physiol. 2001. V. 126. P. 233-243.
5. Dekker J.P. Supramolecular organization of thylakoid membrane proteins in green plants / Dekker J.P., Boekema E.J. // BBA. 2005. V. 1706. P. 12-39.
6. Синетова М.П. Влияние азотного голодания на ультраструктуру и пигментный состав хлоропластов ацидотермофильной водоросли *G. sulphuraria* / М.П. Синетова, А.Г. Маркелова, Д.А. Лось // Физиология растений. 2006. Т.53. № 2. С. 172-181.
7. Шендерова Л.В. Разрушение хлорофиллов у *Chlorella vulgaris* Beijer в условиях азотного голодания и последующее восстановление на среде с нитратом / Л.В. Шендерова, Ю.К. Чемерис, П.С. Венедиктов // Физиология растений. 1983. Т. 30. № 2. С. 355-359.
8. Шендерова Л.В. Дегградация пигментов у *Synechocystis aquatilis* в условиях азотного голодания при различной освещенности / Л.В. Шендерова, П.С. Венедиктов // Микробиология. 1980. Т. 49. № 6. С. 906-910.
9. Garciaferris C. Correlated Biochemical and Ultrastructural Changes in Nitrogen Starved *Euglena gracilis* / Garciaferris C., Delosrios A., Ascaso C., Moreno // J. Phycol. 1996. V. 32. P. 953-963.
10. Sakshaug E. Chemical composition of *Skeletonema costatum* and Pavlova (Monochrysis) lutheri as function of nitrate, phosphate and iron-limited grown / Sakshaug E., Holm-Hansen G. // J. Exptl. Marine Biol. Ecol. 1977. № 29. P. 1.
11. Thornber J.P. Chlorophyll – proteins: light-harvesting and reaction center components of plants // Annual Review of Plant Physiology. V. 26. P. 127.
12. Владимирова М.Г. Изменение ультраструктурной организации при функциональных перестройках клетки *Chlorella sp.* К // Физиология растений. 1976. Т. 23. С. 1180-1187.
13. Жукова Т.С. Сравнительная характеристика роста и направленности биосинтеза различных штаммов хлореллы в условиях азотного голодания. 2. Образование углеводов и липидов / Т.С. Жукова, Г.Л. Клячко-Гурвич, М.Г. Владимирова, Т.А. Курносова // Физиология растений. 1969. Т. 16. С. 96-101.
14. Владимирова М.Г. Сравнительная характеристика роста и направленности биосинтеза различных штаммов хлореллы в условиях азотного голодания. 1. Изучение роста и продуктивности / М.Г. Владимирова, Г.Л. Клячко-Гурвич, Т.А. Курносова, Т.С. Жукова // Физиология растений. 1968. Т. 15. С. 993-1001.
15. Чемерис Ю.К. Связь между инактивацией ФС2 и накоплением продуктов фотосинтетического метаболизма углерода при азотном голодании клеток хлореллы / Ю.К. Чемерис, Л.В. Шендерова, В.В. Лядский, П.С. Вене-



диктов // Физиология растений. 1990. Т. 37. № 2. С. 241.

16. Berges J.A. Differential Effects of Nitrogen Limitation on Photosynthetic Efficiency of Photosystem I and II in Microalgae / Berges J.A., Charlebois D.O., Mauzerall D.C., Falkowski P.G. // Plant Physiol. 1996. V. 110. P. 689-696.

17. Kiefer D.A. Chlorophyll a fluorescence of marine centric diatoms: responses of chloroplasts to light and nutrient stresses // Marine Biol. 1973. V. 23. P. 39-46.

18. Botrill D.E. The effects of nutrient deficiencies on photosynthesis and respiration in spinach / Botrill D.E., Possingham J.M., Kriedemann P.E. // Plant Soil. 1970. V. 32. № 2. P. 424.

19. Spencer D. The effect of nutrient deficiencies on the Hill reaction of isolated chloroplast of tomato / Spencer D., Possingham J.V. // Austr. J. Biol. Sci. 1960. V. 13. P. 441.

20. Рубин А.Б. Регуляция первичных процессов фотосинтеза / А.Б. Рубин, Т.Е. Кренделева // Биофизика. 2004. Т. 49. № 2. С. 239-253.

21. Чемерис Ю.К. Влияние недостатка минерального питания на фотосинтетический аппарат хлореллы / Ю.К. Чемерис, А.В. Попова, А.А. Арутюнян // Физиология растений. 1989. Т. 36. С. 49-56.

22. Васильев С.С. Кинетика затухания пикосекундной флуоресценции хлорофилла при недостатке минерального питания хлореллы / С.С. Васильев, А.А. Арутюнян, Ю.К. Чемерис и др. // Васильев С.С. Кинетика затухания пикосекундной флуоресценции хлорофилла при недостатке минерального питания хлореллы / С.С. Васильев, А.А. Арутюнян, Ю.К. Чемерис и др. // Биофизика. 1986. Т. 31. № 1. С. 27-30.

23. Antal, T.K. Acclimation of green algae to sulfur deficiency: underlying mechanisms and application for hydrogen production / Antal, T.K., Krendeleva, T.E., Rubin, A.B. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. V. 89. P. 3-15.

24. Wykoff D.D. The effects of phosphorus and sulfur deprivation on photosynthetic electron transport in *Chlamydomonas reinhardtii* / Wykoff D.D., Davies J.P., Melis A., Grossman A. // Plant Physiol. 1998. V. 117. P. 129-139.

25. Sueoka N. Proc. Natl. Acad. Sci., USA. Электронный ресурс: <http://www.chlamy.org/Sueoka.html>.

26. Wintermans J.F.G.M.. Spectrophotometric characteristics of chlorophylls a and b and their pheophytins in ethanol / J.F.G.M. Wintermans, A. De Mots // BBA. 1965. V. 109. № 2. P. 448-453.

27. Wettstein D. Chlorophyll letale und der submikroskopische Formwechsel der Plastiden



// Experimental Cell Research. 1957. V. 12. P. 427-434 [non-English].

28. Данилина Е.Н. Определение обменного и водорастворимого аммония в почвах модифицированными индофенольными методами / Е.Н. Данилина, В.В. Рогулин, Е.А. Бабичева // Вестник Челябинского университета. Серия 4 «Химия». 1996. № 1. С. 28-39.

29. Погосян С.И. Применение флуориметра «МЕГА-25» для определения количества фитопланктона и оценки состояния его фотосинтетического аппарата / С.И. Погосян, С.В. Гальчук, Ю.В. Казимирко, И.В. Конюхов, А.Б. Рубин // Вода: химия и экология. 2009. № 6. С. 34-40.

30. Маторин Д.Н. Определение состояния растений и водорослей по флуоресценции хлорофилла / Д.Н. Маторин, В.А. Осипов, О.В. Яковлева, С.И. Погосян Учеб.-метод. пособие. М.: МАКС Пресс, 2010. 116 с.

31. Codde D. Photoinhibition and light-dependent turnover of the D1 reaction centre polypeptide of photosystem II are enhanced by mineral-stress conditions / Codde D., Hefer M. // Planta. 1994. V. 193. P. 290-299.

32. Бухов Н.Г. Механизмы и функции альтернативных путей переноса электронов в хлоропласте, связанных с фотосистемой I / Н.Г. Бухов, Е.А. Егорова // Физиология растений. 2006. Т. 53. № 5. С. 645-657.

33. Вавилин Д.В. Изменения фотосинтетического аппарата хлореллы при адаптации к низким температурам / Д.В. Вавилин, Д.Н. Маторин, П.С. Венедиктов // Физиология Растений. 1994. Т. 41. № 2. С. 197-202.

34. Воронова Е.Н. Изменения фотосинтетического аппарата клеток диатомовой водоросли *Thalassiosira weissflogii* в ответ на действие света высокой интенсивности / Е.Н. Воронова, Э.В. Волкова, Ю.В. Казимирко, О.Б. Чивкунова, М.Н. Мерзляк, С.И. Погосян, А.Б. Рубин // Физиология Растений. 2002. Т. 49. № 3. С. 350-359.

35. Кукарских Г.П. Влияние митилртути на первичные процессы фотосинтеза у зеленой микроводоросли *Chlamydomonas reinhardtii* /

Г.П. Кукарских, Е.Э. Граевская, Т.Е. Кренделева, К.Н. Имофеев, А.Б. Рубин // Биофизика. 2003. Т. 48. № 5. С. 853-859.

36. Полюнов В.А. Действие низких концентраций меди на фотоингибирование фотосистемы II у *Chlorella vulgaris* (Beijer) / В.А. Полюнов, Д.Н. Маторин, Д.В. Вавилин, П.С. енедиктов // Физиология растений. 1993. Т. 40. № 5. С. 754-759.

37. Vavilin D.V. Membrane lipid peroxidation, cell viability and Photosystem II activity in the green alga *Chlorella pyrenoidosa* subjected to various stress conditions / Vavilin D.V., Ducruet J.-M., Matorin D.N., Venediktov P.S., Rubin A.B // Photochemistry and Photobiology. 1998. V. 42. P. 233-239.

38. Vavilin D.V. Sublethal concentrations of copper stimulate photosystem II photoinhibition in *Chlorella pyrenoidosa* / Vavilin D.V., Polynov V.A., Matorin D.N., Venediktov P.S. // Plant Physiology. 1995. V. 146. P. 609-614.

39. Antal T.K. In vivo analysis of chlorophyll a fluorescence induction / Antal T.K., Rubin A.B. // Photosynthesis Research. 2008. V. 96. P. 217-226.

40. Конюхов И.В. Изменение параметров флуоресценции диатомовой водоросли

Thalassiosira weissflogii в процессе роста при разных условиях облучения и минерального питания. Автореф. дисс. канд. биол. наук. М., 2009. 26 с.

41. Converti A. Ammonium and urea removal by *Spirulina platensis* / Converti A., Scapazzon S.i, Lodi A., Carvalho J. C. M. // Ind. Microbiol. Biotechnol. 2006. V. 33. P. 8-16.

42. Hyenstrand P. Competition between the green alga *Scenedesmus* and the cyanobacterium *Synechococcus* under different modes of inorganic nitrogen supply / Hyenstrand P., Burkert U., Pettersson A., Blomqvist P. // Hydrobiologia. 2000. V. 435. P. 91-98.

43. Kruskopf M. Induction of both acid and alkaline phosphatase activity in two green algae (*Chlorophyceae*) in low N and P concentrations / Kruskopf M., Du Plessis S. // Hydrobiologia. 2004. V. 513. P. 9-70.

43. Minagawa J. State transition – The molecular remodeling of photosynthetic supercomplexes that control energy flow in the chloroplast // BBA. 2011. P. 897-905.



A.V. Kuznetsova, S.I. Pogosyan, E.N. Voronova, I.V. Konyukhov, A.B. Rubin

NITROGEN DEFICIT IMPACT ON GROWTH AND CONDITION OF PHOTOSYNTHETIC APPARATUS OF GREEN ALGAE

Chlamydomonas reinhardtii

Nitrogen deficit impact on cells ultra structure, the biomass increase, pigment composition and efficiency of primary photosynthetic process of *Chlamydomonas reinhardtii* was studied. The probable mechanism of nitrogen deficit impact on photosynthetic process of

Chlamydomonas reinhardtii that is relative fluorescence quantum yield, nonphotochemical quenching, and the effective absorption of photosystem II. The results could be applied in biomonitoring data interpretation of natural water and in biotechnology.

Key words: chlorophyll, photosynthetic apparatus, efficiency of photosynthesis, nitrogen deficiency, green algae *Chlamydomonas reinhardtii*

МОДИФИЦИРОВАНИЕ

БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

для каталитической ОЧИСТКИ сточных вод от примесей органических веществ

Исследован процесс модифицирования природной бентонитовой глины церием и кобальтом для каталитического обезвреживания сточных вод, содержащих примеси органических веществ. Установлена взаимосвязь между условиями получения, текстурными характеристиками и активностью катализаторов в реакции окисления азорубина пероксидом водорода в водных растворах. Определяющим фактором в процессе синтеза катализаторов является природа гидролизующего агента.

Введение

Каталитическое окисление на сегодняшний день является одним из эффективных методов очистки сточных вод химических производств от примесей органических веществ. При взаимодействии пероксида водорода с ионами переходных металлов в растворе образуются активные гидроксильные радикалы (гомогенный процесс Фентона), инициирующие радикальные цепные реакции, которые приводят к полному окислению органических соединений [1]. При осуществлении гетерогенного процесса Фентона гидроксильные радикалы образуются при взаимодействии пероксида водорода с ионами переходных металлов, находящимися на поверхности катализатора. По эффективности окисления органических веществ гетерогенные процессы не уступают гомогенным, при этом их можно осуществлять в более широком диапазоне pH и процесс разделения фаз после очистки раствора существенно облегчается.

В качестве носителей катализаторов жидкофазного окисления применяют активированные угли, цеолиты, глины, оксиды кремния и алюминия. Модифицирование природных глин различными соединениями приводит к образованию регулярных пористых струк-

тур, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Они характеризуются большой удельной поверхностью, термической стабильностью, высокими адсорбционными и каталитическими свойствами. Введение в межслоевое пространство глин ионов переходных металлов, способных подвергаться обратимым редокс-превращениям, открывает широкие возможности для их применения в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Столчатые (пилларированные) глины, содержащие оксиды переходных металлов, являются эффективными, недорогими катализаторами типа Фентона [2-4].

Получают столчатые глины путем обмена катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, находящихся в межслоевом пространстве природной глины на неорганические полиядерные гидроксокатионы. При последующей термообработке в результате дегидратирования и дегидроксилирования внедренных полигидроксокатионов образуются металлооксидные кластеры, прочно связанные с алюмосиликатными слоями глины кислородными мостиками. Такие кластеры, называемые столбцами, находясь между слоями глины, препятствуют их сближению, в результате чего образуется пористая двухмерная структура, в которой межслоевое расстояние может достигать 2 нм [5]. Образование полигидроксокациона в пилларированном растворе определяется в значительной степени природой гидролизующего агента, а также концентрацией растворов, температурой и продолжительностью гидролиза, что в свою очередь влияет на формирование пористой структуры глины. Известны слоистые алюмосиликаты со столбцами из оксидов алюминия, железа, меди, циркония, церия, титана, марганца [2-8]. Помимо глин,

Т.В. Конькова*,
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

М.Б. Алехина,
доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

* Адрес для корреспонденции: kontat@list.ru

содержащих оксиды одного металла, существуют глины, содержащие оксиды нескольких металлов [9, 10]. В литературе имеются сведения по пилларированию как природных слоистых алюмосиликатов (бентонитовых глин, состоящих, в основном, из минерала монтмориллонита, сапонита, вермикулита), так и синтетических алюмосиликатов (монтмориллонита и бейделлита) [3, 4, 11-13].

Цель данной работы состояла в установлении взаимосвязи активности катализаторов типа Фентона на основе монтмориллонита, модифицированного церием и кобальтом с их текстурными характеристиками и условиями получения.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта пилларирования использовали бентонитовую глину месторождения «Поляна» Белгородской области, основным минералом которой является кальциевый монтмориллонит (56 мас. %). В составе глины присутствуют также иллит, каолинит, клиноптилолит, кальцит, пирофиллит, слюда и полевые шпаты. Химический состав глины, мас. %: SiO_2 – 61,2; Al_2O_3 – 10,4; Fe_2O_3 – 4,5; FeO – 0,4; TiO_2 – 0,65; MgO – 2,1; CaO – 6,6; K_2O – 2,1; Na_2O – 0,5 [14]. Модифицирование глины проводили путем замещения обменных катионов на смешанные полигидроксикомплексы Al-Ce и Al-Co. Для получения пилларирующего раствора проводили гидролиз нитратов алюминия и церия (кобальта) растворами карбонатов и гидроксидов натрия и аммония. Для этого к 0,2 М раствору нитрата алюминия и церия (кобальта) в молярном соотношении Al:Ce(Co) = 9:1 добавляли гидролизующий агент такой же концентрации, соотношение Me:ОН составляло 1:2. К водной суспензии бентонита с его массовым содержанием 2 % добавляли пилларирующий раствор в количестве 10 ммоль Me на 1 г глины при постоянном перемешивании. Глину выдерживали под маточным раствором в течение суток, затем центрифугировали, сушили при 100 °С и прокачивали при 500 °С.

Текстурные характеристики синтезированных образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемной установке Nova 1200 e Quantachrome. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов рассчитывали методом БЭТ, объем и поверхность микропор ($V_{\text{ми}}$, $S_{\text{ми}}$) – t-методом по адсорбционной кривой, средний диаметр мезопор ($D_{\text{ме}}$) – методом Баррета-Джойнера-Халенды по

Т.Ф. Садыков,
аспирант кафедры
технологии неоргани-
ческих веществ,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

А.И. Михайличенко,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой технологии
неорганических
веществ,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

Е.Ю. Либерман,
кандидат химических
наук, доцент кафедры
технологии
неорганических
веществ,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

десорбционной кривой, средний диаметр микропор определяли по уравнению:

$$D_{\text{ми}} = 2V_{\text{ми}}/S_{\text{уд}}$$

Перед измерением изотерм адсорбции проводили дегазацию образцов при 300 °С и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч.

Содержание церия и кобальта в модифицированном бентоните определяли в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН методом лазерной масс-спектрометрии с помощью прибора ЭМАЛ-2.

Каталитическую активность образцов изучали в реакции окисления азорубина (синтетического красителя из группы азокрасителей) пероксидом водорода в водных растворах, об эффективности катализатора судили по разрушению азогруппы и снижению цветности раствора. Содержание красителя в растворе определяли с помощью УФ-вид спектрофотометра Spekol 1500 при длине волны 517 нм. Начальная концентрация азорубина в растворе составляла 10 мг/л, содержание катализатора в растворе красителя – 3 г/л, температура опыта – 60 °С. Степень окисления красителя рассчитывали по изменению его концентрации в растворе в течение эксперимента.

Результаты и их обсуждение

Изотермы адсорбции азота на образцах природного и модифицированного бентонита при 77 К приведены на *рис. 1*. Они относятся к IV типу изотерм по классификации Брунауэра, для которых характерен ярко выраженный капиллярно-конденсационный гистерезис, указывающий на наличие структуры с переходными порами. В *табл. 1* показаны экспериментальные результаты по изучению влияния природы гидролизующего агента на текстурные параметры и каталитические свойства конечного продукта. Как следует из таблицы, объем микропор в природной глине составляет приблизительно 10 % от общего объема пор, средний диаметр мезопор природного бентонита составляет 4,02 нм, диаметр микропор 1,0 нм. На *рис. 2* представлена дифференциальная кривая распределения мезопор природного бентонита по размерам. Из рисунка можно видеть, что имеет место достаточно узкое распределение пор по размерам. Необходимо отметить, что независимо от природы гидролизующего агента в условиях эксперимента средние размеры мезопор

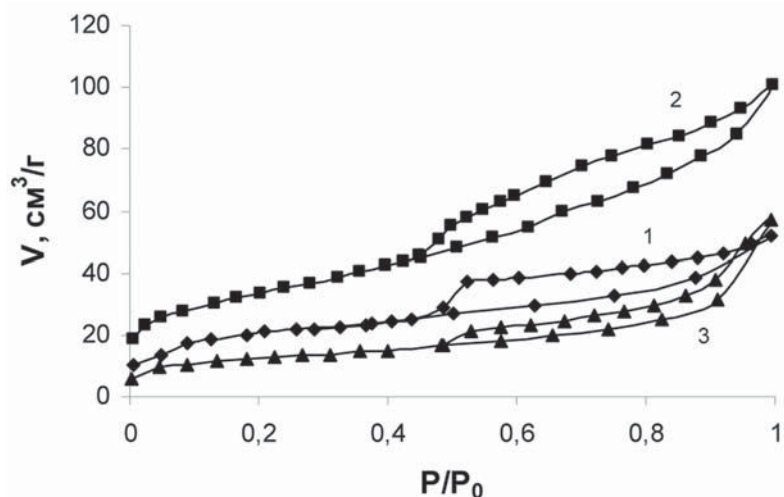


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на природном и модифицированном бентоните при 77 К: 1 – природный бентонит; 2 – Се-NH₄ОН-бентонит; 3 – Се-NaОН-бентонит.

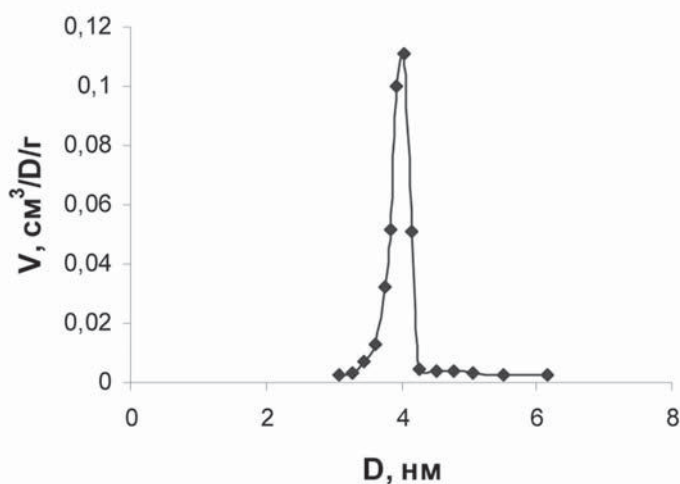


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения объема мезопор по размерам природного бентонита.

Таблица 1

Текстульные характеристики и каталитические свойства природного и модифицированного церием и кобальтом бентонита

Образцы	Характеристики	$S_{уд}$ м ² /г	$S_{ми}$ м ² /г	S	$V_{ми}$ см ³ /г	$D_{ме}$ нм	$D_{ми}$ нм	X %
Природный бентонит		69,6	16,0	0,080	0,008	4,02	1,00	16
Се-NaОН-бентонит		64,7	11,6	0,087	0,006	3,95	1,03	21
Се-NH ₄ ОН-бентонит		117,7	10,3	0,152	0,005	3,94	0,97	62
Се-Na ₂ CO ₃ -бентонит		47,0	6,4	0,079	0,003	4,01	0,94	15
Се-(NH ₄) ₂ CO ₃ -бентонит		83,9	10,0	0,144	0,005	4,0	1,0	55
Со-NaОН-бентонит		64,9	15,2	0,131	0,007	3,90	0,9	29
Со-NH ₄ ОН-бентонит		118,0	15,3	0,208	0,007	3,98	0,91	78
Со-Na ₂ CO ₃ -бентонит		58,6	8,1	0,119	0,004	4,0	0,99	19
Со-(NH ₄) ₂ CO ₃ -бентонит		98,5	16,8	0,163	0,008	4,1	0,95	67

остаются практически неизменными, что видно по точкам перегиба на изотермах адсорбции азота на рис. 1.

По данным масс-спектрометрического анализа содержание кобальта и церия в полученных образцах составило 2 и 6 мас. %, соответственно.

Как видно из табл. 1, в процессе модифицирования природной глины церием в результате гидролиза раствором гидроксида аммония удельная поверхность катализатора и суммарный объем пор увеличились почти в два раза - от 69,6 до 117,7 м²/г и от 0,080 до 0,152 см³/г, соответственно; при этом объем микропор и поверхность микропор незначительно уменьшились по сравнению с природной глиной, диаметры микро- и мезопор остались на прежнем уровне. При модифицировании кобальтом наблюдается примерно аналогичный характер изменений. Поскольку модифицирование образцов в присутствии гидроксида аммония не привело к росту объема микропор, то, по-видимому, церий и кобальт расположились в межслоевом пространстве бентонита в виде моноядерных ионов, а не в виде полигидроксикомплексов.

Кроме того, рост общего объема пор может быть обусловлен частичным разрушением пластинчатых частиц во время термообработки модифицированного бентонита, при этом протекает дополнительное образование мезопор и межчастичных пустот между неупорядоченно расположенными обломками слоёв за счет удаления адсорбированных ионов аммония и воды.

Значения степени окисления азорубина (X %) через час контакта его водного раствора с пероксидом водорода и образцами катализа-



торов приведены в *табл. 1*. Из таблицы видно, что степень окисления азорубина на природном бентоните составила 16 % за 60 мин контакта, в то время как в присутствии Се-бентонита она составила 62%, а Со-бентонита – 78%. Поскольку в составе глины присутствует железо, то природный бентонит является катализатором Фентона, однако менее активным, чем образцы, содержащие Се и Со. Мы полагаем, что в процессе пилларирования происходит некоторое расслоение частиц глины, в результате чего возрастает количество активных центров на внешней поверхности, которые являются более доступными.

Получение образцов катализаторов с использованием пилларирующего раствора после гидролиза солей карбонатом аммония дает похожие результаты с вышеописанными в отношении текстурных характеристик, но Со-содержащие образцы проявляют несколько большую активность в обесцвечивании азорубина, чем Се-содержащие образцы.

При модифицировании глины пилларирующим раствором, содержащим ионы натрия (NaOH, Na₂CO₃), наблюдается снижение удельной поверхности образцов катализатора. Так, при использовании NaOH ее величина составляет 64,7 м²/г для Се-бентонита и 64,9 м²/г для Со-бентонита. Общий объем пор не изменился у Се-образцов и вырос в 1,5 раза у Со-образцов. При этом степень окисления азорубина за 1 ч контакта составила 21 и 29 %, соответственно.

Поскольку ионы натрия не удается удалить во время отмывки бентонита после пилларирования, то они сохраняются в составе образца, превращаясь в оксид при прокаливании. Оксид натрия, являясь легкоплавким веществом, снижает температуру спекания материала, в результате чего в принятых условиях термообработки происходит

уменьшение удельной поверхности по сравнению с природной глиной, что особенно характерно для образцов Се-бентонита [15]. Проведенные эксперименты показали, что в целом образцы, содержащие кобальт, оказались менее подвержены спеканию, в отличие от церийсодержащих катализаторов.

Заключение

Исследован процесс получения катализаторов типа Фентона на основе природной бентонитовой глины, модифицированной церием и кобальтом. Установлено, что важным фактором, определяющим текстурные характеристики и каталитические свойства в процессе синтеза катализаторов, является природа гидролизующего агента. В целом образцы Се- и Со-бентонита проявили каталитическую активность в реакции окисления азорубина и могут быть рекомендованы к применению в процессе очистки сточных вод от примесей органических веществ с помощью пероксида водорода. Поскольку Со-бентонит проявил несколько большую активность по сравнению с Се-бентонитом, то предметом дальнейших исследований будет являться выбор оптимальных условий синтеза и эксплуатации катализаторов на основе природного бентонита, содержащего кобальт.

Авторы выражают благодарность Везенцеву Александру Ивановичу, доктору технических наук, профессору Белгородского государственного университета за предоставленные образцы бентонитовой глины.

Литература

1. Hofmann J. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂ / Hofmann J., Freier U., Weeks M., Hohmann S. // Applied catalysis B: Environmental. 2007. V. 70. P. 447-451.
2. Katrinescu C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite / Katrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M. // Water Research. 2003. V. 37. № 5. P. 1154-1160.
3. Carriazo J., Guelou E., Barrault J. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Fe-Ce from a bentonite: characterization and catalytic activity. // Catalysis Today. 2005. V. 107-108. P. 126-132.
4. Ханхасаева С.Ц. Fe-пиллар глина для очистки сточных вод от органических красителей / С.Ц. Ханхасаева, Л.В. Брызгалова,

Э.Ц. Дашинамжилова // Экология и промышленность России. 2003. № 12. С. 37-39.

5. Горобинский Л.В. Pt-содержащие катализаторы окисления СО на основе слоистых глин / Л.В. Горобинский, А.А. Фирсова, Н.Н. Ефимова, В.Н. Корчак // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 402-407.

6. Saudo S. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂ / Saudo S., Genovese C., Prtathone S. // Microporous and mesoporous materials, 2008. V. 107. P. 46-57.

7. Mei J.G. Heterogeneous catalytic wet oxidation of phenol over delaminated Fe-Ti-PILC employing microwave irradiation / Mei J.G., Yu S.M., Cheng J. // Catalysis communications. 2004. V. 5. P. 437-440.

8. Galeano L.A. Strategies for immobilization of manganese on natural clays: catalytic activity in the CWPO of methyl orange / Galeano L.A., Gil A., Vicente M.A. // Applied catalysis B: Environmental. 2011. V. 104. P. 252-260.

9. Olaya A. Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity / Olaya A., Moreno S., Molina R. // Applied catalysis A: General. 2009. V. 370. P. 7-15.

10. Galeano L.A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al(Fe-Cu)-intercalating solution on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. /

Ключевые слова:

каталитическая
очистка сточных вод,
бентонит,
пероксид водорода,
церий,
кобальт

Galeano L.A., Gil A., Vicente M. A. // Applied catalysis B: Environmental. 2010. V. 100. P. 271-281.

11. Ramirez J.H. Fenton-like oxidation of orange II solution using heterogeneous catalysts based on saponite clay / Ramirez J.H., Costa C.A., Madeira L.M. // Applied catalysis B: Environmental. 2007. V. 71. P. 44-56.

12. Chen Q. Iron pillared vermiculite as heterogeneous photo-Fenton catalysts for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN / Chen Q., Wu P., Dang Z. // Separation and purification technology. 2010. V. 71. P. 315-323.

13. Catrinescu C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite / Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveani M. // Water research. 2003. V. 37. № 5. P. 1154-1160.

14. Баранникова Е.В. Химико-минералогическая характеристика нативных и обогащенных глин Белгородской области месторождения Поляна. / Е.В. Баранникова, А.И. Везенцев // Научные ведомости. 2006. № 3. Вып. 4. С. 52-54.

15. Проценко Т.В. Синтез оксида церия (IV) с развитой удельной поверхностью карбонатным методом. / Т.В. Проценко, А.И. Михайличенко, Н.В. Нефедова, Е.Ю. Каратеева // Химическая технология. 2000. № 5. С. 7-10.



T.V. Kon'kova, M.B. Alekhina, T.F. Sadykov, A.I. Mikhaylichenko, E.Yu. Liberman

BENTONITE CLAY MODIFICATION FOR CATALYTIC PURIFICATION OF WASTE WATERS

The process of modifying the natural bentonite clay by cerium and cobalt for catalytic decontamination of waste water contaminated by organic substances. The interrelation

between the conditions of production, textural characteristics and the activity of catalysts in the oxidation reactions of azorubin by hydrogen peroxide was established. The main factor in the

synthesis of catalysts is the nature of the hydrolyzing agent.

Key words: catalytic purification of waste water, bentonite, hydrogen peroxide, cerium, cobalt

ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА в качестве реагентов для ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Приведены результаты исследований, направленных на использование загрязняющих веществ, присутствующих в водах, сбрасываемых станциями ионитового умягчения воды, в качестве естественных растворов в процессах реагентной очистки других категорий сточных вод. Изучены условия образования малорастворимых соединений кальция и магния при щелочной обработке сточных вод от процессов ионитового умягчения воды с использованием потенциметрического титрования. Представлены сведения о сорбционных свойствах осадков гидроксидов кальция и магния по отношению к загрязняющим веществам текстильных предприятий.



Введение

В составе природных вод, используемых человеком, содержится значительное количество соединений кальция и магния, которые играют важную роль в общем экологическом взаимодействии живой и минеральной природы.

Влияние ионов кальция и магния на процессы самоочищения природных вод, стабилизацию химического равновесия окружающей среды общеизвестно и неоспоримо. Во многих отраслях промышленности огромные объемы воды подвергаются умягчению с выделением и последующим сбросом со сточными водами (СВ) именно ионов кальция и магния.

На процессах удаления из воды ионов кальция и магния построена практически вся водоподготовка теплоэнергетики от региональных ТЭЦ до производственных котельных.

В большинстве случаев умягчение воды осуществляется методом ионного обмена с использованием катионитов. В процессе регенерации натрий-катионитовых фильтров кроме солей, содержащихся в исходной воде, в канализацию поступают загрязняющие вещества - продукты регенерации катионита

Е.В. Алексеев*,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водоотведение и водная экология», ФГБОУ ВПО Московский государственный строительный университет

- CaCl_2 и MgCl_2 . Так, со СВ от процессов умягчения волжской воды сбрасывается около 80 кг Ca^{2+} и более 20 кг Mg^{2+} на каждую тысячу м³ обработанной воды.

Тем не менее, в технологических процессах очистки воды эти растворы целенаправленно практически не применяют, за исключением нейтрализации кислых сточных вод.

Использование части загрязняющих веществ, присутствующих в СВ, в составе реагирующих смесей в процессах реагентной очистки воды представляется достаточно перспективным направлением развития технологии очистки СВ. Реализация этого принципа позволяет, наряду с решением целевой задачи - очистки воды, сократить расход реагентов и уменьшить их остаточное содержание в очищенной воде.

Материалы и методы исследования

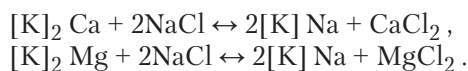
Исследования состояли в изучении условий формирования малорастворимых соединений кальция и магния из отработанных регенерационных растворов от установок ионитового умягчения воды с

* Адрес для корреспонденции: mgsu-kanal@yandex.ru

целью последующего их использования для очистки производственных СВ, содержащих органические загрязняющие вещества.

Особенностью водного хозяйства ряда предприятий является использование больших количеств умягченной воды. В зависимости от профиля предприятия потребность в умягченной воде может составлять до 40 % общего водопотребления.

На установках ионитового умягчения воды регенерация катионита после исчерпания его обменной емкости осуществляется 5...10 % раствором хлорида натрия по схеме:

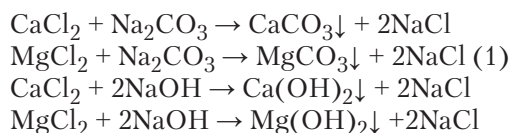


В результате этого в отмывочные воды переходят хлориды и катионы кальция и магния, содержание которых может достигать 600 мг·экв/л и более.

Выделение кальция и магния из отработанных регенерационных растворов в виде осадков принципиально возможно с использованием разных реагентов, образующих малорастворимые соединения [1].

В соответствии с выбранным направлением, представлялось целесообразным рассмотреть осадкообразующие реагенты достаточно дешевые, доступные и используемые в основном производственном процессе предприятий легкой промышленности. Кроме этого, было бы нежелательным применение веществ, обогащающих воду продуктами химических взаимодействий, значительно ухудшающими ее качество. Для изучения были приняты карбонат натрия, гидроксид натрия и гидроксид кальция.

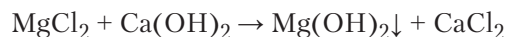
Образование малорастворимых соединений кальция и магния, находящихся в отмывочных растворах с принятыми реагентами происходит по следующим суммарным реакциям:



Принципиально эти реакции позволяют получить одновременное выделение осадков кальция и магния в одну ступень. При этом массовое отношение гидроксидов кальция и магния в осадке будет зависеть от их содержания в отмывочных водах, растворимости гидроксидных форм и достаточности реагентов.

Реакция взаимодействия отмывочных вод с гашеной известью позволяет выделить в осадок, в основном, гидроксид магния при

сохранении начальной величины жесткости воды за счет эквивалентного образования хлорида кальция:



Для удаления соединений кальция в этом случае необходимо реализовать известный механизм известково-содового метода умягчения воды с использованием реакции (1) [2].

Величина рН, при которой достигается равновесное насыщение воды малорастворимым соединением, принято оценивать показателем рН_S. В общем случае значения рН_S для конкретных условий практического использования реакций осаждения могут быть определены теоретически в зависимости от температуры воды, конечной концентрации осаждаемого катиона, общего солесодержания и других факторов. Значения рН_S для карбоната кальция и гидроксида магния могут быть ориентировочно рассчитаны теоретически по формулам Ланжелье [3].

Обобщенные данные по показателям растворимости осадков, получаемых в соответствии с реакциями (1), приведены в табл. 1.

Приведенные значения содержания катионов кальция и магния, а также жесткость воды после их отделения показывают целесообразность получения осадков в формах CaCO₃ и Mg(OH)₂ с позиций наиболее полного их осаждения. В то же время, получение осадков в этих формах невозможно в одну стадию и, как следует из приведенных реакций, с использованием только одного вида реагента. При использовании гидроксида натрия в области высоких значений рН возможно совместное выпадение гидроксидных осадков кальция и магния.

Карбонат кальция и гидроксид магния способны образовывать пересыщенные растворы, которые достаточно медленно прибли-

Таблица 1

Растворимость гидроксидов и карбонатов кальция и магния

Малорастворимое соединение	Произведение растворимости (ПР)	Содержание катиона в воде при равновесном состоянии		Жесткость воды после осаждения при рН _S , мг×экв кв/л
		г-ион/л	мг/л	
CaCO ₃	4,8 Ч	6,93 Ч	2,8	0,035
Ca(OH) ₂	3,1 Ч	1,11 Ч	446	5,55
MgCO ₃	1,0 Ч	5,09 Ч	124	2,54
Mg(OH) ₂	5,0 Ч	1,3 Ч	3,16	0,065

жаются к равновесному состоянию. Это ограничивает реальный предел остаточного содержания этих соединений величиной 0,5...1,0 мг-экв/л. В технологии реагентного умягчения воды часто применяют значения рН несколько выше равновесного. Достаточным считают повышение рН до 9,6 для удаления карбоната кальция и до 10,9 - для гидроксида магния.

В практике умягчения природных вод реагентными методами известны случаи снижения эффективности осаждение CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вплоть до 15...20 % вследствие нарушения процессов кристаллизации и агломерации. Многие органические коллоидные соединения действуют как защитные в отношении зародышевых центров кристаллизации карбоната кальция и коллоидных частиц гидроксида магния.

Явление коллоидной защиты достаточно часто встречается при реагентной обработке СВ, содержащих неполярные органические соединения, например ПАВ. В связи с этим осадки, образуемые малорастворимыми соединениями кальция и магния, при условии выделения их из отмывочных вод станций водоумягчения, должны обладать не только высокой сорбционной емкостью по отношению к загрязняющим веществам СВ, но и достаточно эффективно формировать твердую фазу, способную отделяться от воды. Для получения сопоставимых данных были изучены условия формирования гидроксидов и карбонатов кальция и магния при потенциометрическом титровании растворов их солей растворами гидроксида и карбоната натрия.

Ключевые слова:

сточные воды,
гидроокиси кальция
и магния,
осадок,
красители,
очистка,
адсорбция

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные формы зависимости рН от объема щелочного титранта.

Полученные зависимости имеют характерный вид, включающий участки с большой крутизной и участки с относительно малым приращением функции рН. Участок *a-b* кривой титрования солей кальция гидроксидом натрия характеризует изменение ионного равновесия в растворе в части нейтрализации растворенной угольной кислоты, абсорбированной из воздуха до начала измерений. Прозрачность раствора при этом не изменяется. Следующий за ним участок *b-c* характеризуется отсутствием наклона кривой, что обусловлено образованием гидроксида кальция. При этом отмечается помутнением раствора, а при дальнейшем добавлении щелочи хорошо различимы частицы осадка. Объем щелочи, израсходованный на титрование на участке кривой *b-c*, соответствует эквивалентному содержанию ионов кальция в исходном растворе. Значение рН, соответствующее этому участку по серии опытов, лежит в пределах 10,2...10,3. Дальнейшее титрование (участок *c-d*) приводит к адекватному увеличению рН. В ряде опытов при значениях рН более 9,5 отмечалось появление на поверхности раствора плавающей мелкокристаллической пленки карбонатов.

Обработка результатов нейтрализационного титрования растворов солей магния щелочью позволила установить диапазон рН, соответствующий образованию осадка в форме гидроксида магния, равный 11,1...11,3. Потенциометрическое титрование солей кальция раствором карбоната натрия привело к аналогичному виду зависимостей с образованием осадка карбоната кальция в интервале значений рН от 9,5...9,6. Взаимодействие солей магния с карбонатом натрия происходит достаточно медленно, без явного образования оседающих частиц карбоната магния. Визуально наблюдается только помутнение раствора. Результаты потенциометрического титрования солей магния раствором соды показывают, что увеличение рН происходит с образованием хлопьев до значения рН 10,8...11,1. Далее величина рН стабилизируется на этом значении и мутность полученного раствора не меняется. Взаимодействие солей магния с содой наиболее вероятно идет с образованием комплексной основной соли, как результат гидролиза карбоната натрия. Полученные данные позволяют сделать вывод о малой пригодности этого осадка для применения в

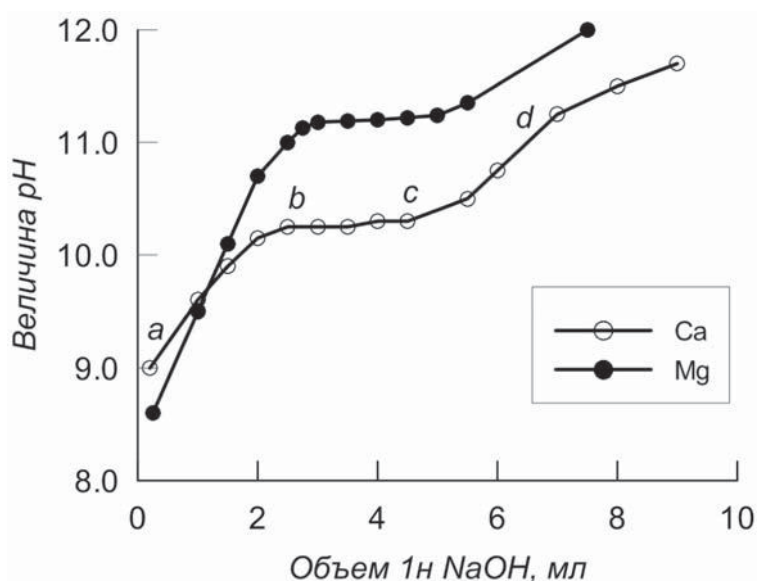


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов солей кальция и магния гидроксидом натрия.

качестве реагента при решении задач очистки СВ.

Важно отметить, что во всех опытах получаются и хорошо воспроизводятся кривые титрования, обладающие характерными участками, отвечающими за определенные изменения в системе.

Поскольку СВ станций водоумягчения в общем случае содержат одновременно соли кальция и магния, в дальнейшем было принято использование в качестве основного реагента гидроксида натрия, как эффективного осадкообразователя обоих ионов.

Кроме решения основной задачи – определения оптимальных условий получения осадков, представлялось интересным применение метода нейтрализационного потенциометрического титрования для идентификации содержания и превращений компонентов постоянной жесткости воды.

Потенциометрическое изучение хода процесса образования сложных осадков были выполнены при титровании смесей растворов солей кальция и магния гидроксидом натрия. Эти измерения проводились для разных соотношений кальция и магния в смесях, а также для отобранных проб СВ станции водоумягчения текстильного предприятия. Результаты измерений представлены на рис. 2 А.

Анализ приведенных зависимостей позволяет выявить основные закономерности образования осадков из растворов, содержащих одновременно соли кальция и магния. В процессе исследований установлено, что совместное присутствие этих солей обуславливает меньшую четкость характерных интервалов рН для участков кривых, характеризующих образование соответствующих гидроксидов. Кроме этого отмечается более плавный переход кривых на этих участках. В тоже время, общие закономерности хода потенциометрических кривых сохраняются независимо от соотношения ионов кальция и магния. Получаемые кривые обладают достаточной селективностью для количественной оценки

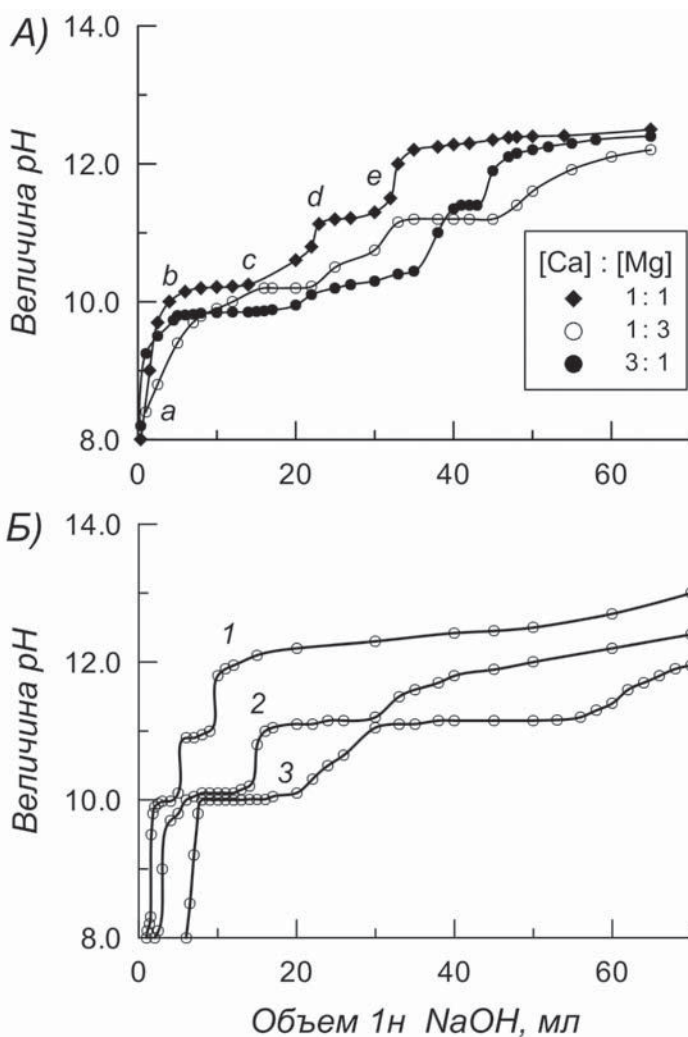


Рис. 2. Потенциометрические кривые титрования: А - смеси солей кальция и магния при разных соотношениях [Ca] : [Mg]; Б - отмывочные воды Na-катионитовых фильтров с жесткостью: 1 - 50 мг-экв /л; 2 - 260 мг-экв /л; 3 - 480 мг-экв /л.

образующихся соединений с приемлемой точностью. Так, соотношение объемов титранта на участках *b-c* и *d-e* достаточно хорошо согласуется с отношением концентраций кальция и магния, установленных химическим анализом.

Отмывочные воды ионитовых фильтров для изучения отбирались из отводящего лотка



станции умягчения предприятия. Результаты осаждения гидроксидов из отмывочных вод с постоянной жесткостью 50, 260 и 480 мг-экв /л приведены на *рис. 2 Б*.

В процессе титрования отмывочных вод начало образование хлопьев отмечается при изменении рН в интервале 10,1...10,3. Это значение сохраняется при увеличении объема добавленной щелочи, при этом отмечается значительное увеличение количества образующейся дисперсии. Дальнейшее титрование приводит к увеличению рН до 11,0...11,2, после чего его величина стабилизируется, образуя вторую полувогну. В этом диапазоне изменяется структура образующегося осадка. Сопоставляя получаемые зависимости титрования отмывочных вод с кривыми титрования осадков кальция и магния (*см. рис. 2 А*), видно достаточно близкое положение полувогн по величине рН, соответствующих образованию гидроксидов кальция и магния. Одновременно наблюдается хорошее согласование объемов щелочи, пошедшей на титрование в интервалах первой и второй полувогн, с показателем постоянной жесткости соответствующих вод. Анализ полученных кривых позволяет также определить эквивалентное отношение ионов кальция и магния в воде. Для исследованных отмывочных вод это отношение составляет от 1:1 до 3:1.

В процессе проведения исследований установлено, что в водах, содержащих ионы кальция и магния, с повышением доли кальция по отношению к магнию увеличивается эффект осаждения дисперсной фазы и снижение периода уплотнения осадка. Объем осадка при этом пропорционален соотношению кальция и магния в составе СВ.

Оценка пригодности гидроксидных осадков, получаемых из отмывочных вод, для использования в технологии реагентной очистки производственных СВ выполнена применительно к красильно-отделочным производствам. Были изучены сорбционные показатели извлечения из СВ распространенных в

Таблица 2

Средние значения величины предельной адсорбции для разных классов красителей на гидроксидах кальция и магния

Класс красителей	Вид осадка	
	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂
Активные	2,04	3,86
Сульфиды	-	0,615
Прямые	10,63	1,73
Дисперсные	23,84	13,68

Примечание: - сорбция отсутствует.

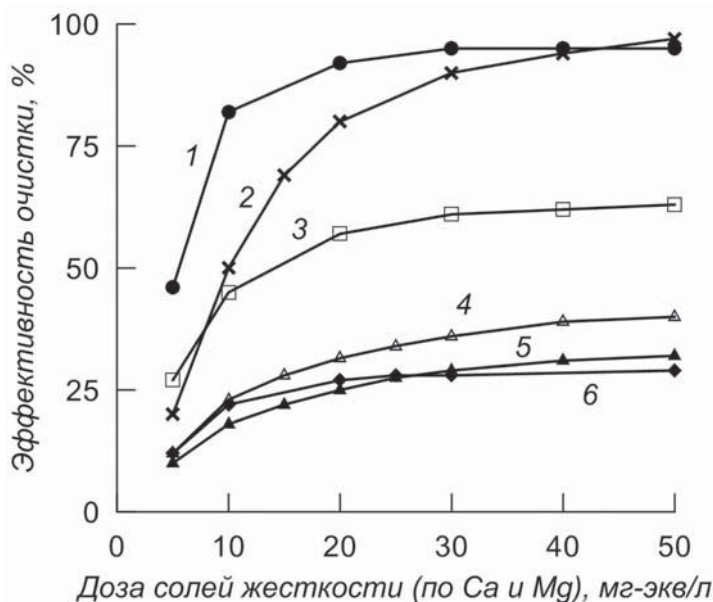


Рис. 3. Влияние дозы солей жесткости на эффективность очистки производственных сточных вод:

1 - окраска по разбавлению; 2 - взвешенные вещества; 3 - ХПК; 4 - анионные ПАВ; 5 - неионогенные ПАВ; 6 – нефтепродукты.

промышленности классов красителей, таких как активные, сульфиды, прямые и дисперсные.

Обработка результатов сорбции красителей на гидроксидах кальция и магния с использованием изотермы Лэнгмюра позволила определить средние значения коэффициентов предельной адсорбции, приведенные в *табл. 2*.

Наибольшая эффективность извлечений красителей из СВ отмечается при использовании осадков гидроксида магния. Исключение представляет класс красителей сульфиды, извлечение которых дисперсной фазой осадка весьма мало.

При сравнении величины предельной адсорбции видно, что наибольшая глубина очистки воды от активных, прямых и дисперсных красителей может быть обеспечена при совместном использовании гидроксидов магния и кальция.

Для оценки эффективности применения осадков, выделяемых из отработанных регенерационных растворов ионитовых фильтров в системе очистки реальных СВ текстильного предприятия, была проведена серия опытов с использованием отстаивания в качестве разделительной ступени. Качество очищенной воды оценивалось по стандартным методикам в пробах, отобранных после 60 мин отстаивания (*рис. 3*).

Анализ полученных зависимостей позволяет заключить, что взаимодействие загрязняющих веществ реальных СВ со свежесформированными

ванными осадками гидроксидов кальция и магния происходит по адсорбционному механизму. Наибольшая эффективность очистки (более 90 %) достигается по твердым дисперсным примесям, поглощаемым гидроксидами в момент структурообразования и красителям. Извлечение углеводов, таких как нефтепродукты и ПАВ, не превышает 40 %, что можно объяснить гидрофильной природой оксигидратов кальция и магния. Изменение показателя ХПК адекватно извлечению органической части загрязнений.

Заключение

Экспериментально показано, что кривые потенциометрического титрования отмывочных вод от операций регенерации ионообменных фильтров позволяют определить оптимальную область pH и необходимое количество щелочи для осаждения гидроксидов кальция и магния.

Полученные результаты дают основание считать возможным применение осадков щелочноземельных металлов, полученных из

СВ от ионообменных установок, в качестве реагентов для очистки «попутных» СВ промышленных предприятий. Выделение потока СВ от установок ионитового умягчения воды в системах водоотведения промышленных предприятий позволяет использовать его в качестве естественного раствора реагентов в процессах очистки других категорий СВ.

Литература

1. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. М.: Издательство АСВ, 2007. 248 с.
2. Клячко В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э.Апельцин. М.: Стройиздат, 1971. 579 с.
3. Langelier W.F. The analytic al control of anticorrosion water treatment // JAWWA. 1936, Vol. 28, No. 10. P. 1500–1521.



E.V. Alekseev

POLLUTANTS AS REAGENTS FOR WASTEWATER TREATMENT

Study of water pollutants and the possibility of their usage in wastewater treatment was carried out. The conditions for formation of sparingly soluble compounds of calcium and magnesium by alkali treatment of wastewater after water

softening processes using potentiometric titration were analyzed. Information about the sorption properties of precipitated hydroxides of calcium and magnesium to the pollutants of textile enterprises are provided.

Key words: sewage, calcium hydroxide and magnesium hydroxide, sludge, dyes, sewage treatment, adsorption

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ методик определения содержания углерода органических соединений **В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ** И ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПОЧВ

Проведена сравнительная оценка результатов анализа природных вод и водных вытяжек из почв северной тайги и тундры на содержание углерода органических соединений дихроматометрическим методом с фотометрическим окончанием и методом высокотемпературного каталитического окисления. В большинстве образцов водных вытяжек из почв разность между результатами анализа значима, природных вод – незначима.

Введение

Разработка новых методик количественной оценки показателей природных объектов, упрощающих реализацию поставленной задачи и обеспечивающих необходимую точность, на наш взгляд, закономерна и оправдана. Важной характеристикой природных вод и почв Европейского Севера является содержание в них водорастворимых органических соединений (ВОС). В состав ВОС водных вытяжек из почв входят высокомолекулярные органические соединения – фульвокислоты, массовая доля углерода которых достигает 30 % от общего содержания элемента. Остальная часть – различные индивидуальные низкомолекулярные соединения с молекулярной массой менее 2200 [1, 2]. Сформировавшись в поверхностном органогенном горизонте почвы, ВОС претерпевают многообразные физико-химические и биологические превращения при миграции в пределах профиля почвы, что, в конечном счете, определяет их состав и свойства в поверхностных природных водах. Характерной чертой гидрохимии вод рек и ручьев Севера является то, что в составе фульвокислот преобладают низкомолекулярные фракции [2].

Е.В. Шамрикова*,

кандидат биологических наук, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт биологии Коми Научного центра Уральского отделения Российской академии наук

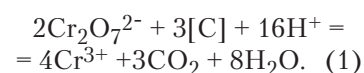
Е.В. Ванчикова,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии Коми Научного центра Уральского отделения Российской академии наук

Все методики определения содержания углерода органических соединений, находящихся в природных объектах, основаны на двух способах перевода определяемого компонента в оксид углерода (IV): 1) взаимодействием органических соединений с сильными окислителями в водном растворе; 2) сжиганием углеродсодержащих соединений при высокой температуре.

Методики, основанные на окислении органических соединений дихроматом калия

В большинстве методик в качестве окислителя применяют раствор дихромата калия в сернокислой среде, поэтому условно реакцию, протекающую в системе, можно выразить уравнением:



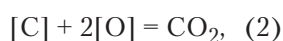
Для измерения количества дихромат-ионов, вступивших в реакцию, используют различные способы:

- 1) объемный метод – титрование растворов дихромат-ионов до и после реакции раствором соли Мора в присутствии индикатора – фенилантраниловой кислоты (метод Тюрина [3]);
- 2) фотометрический метод – измерение оптической плотности растворов при $\lambda=447$ нм, обусловленной поглощением дихромат-ионов, до и после реакции (рис. 1, спектр 1); – измерение оптической плотности растворов при $\lambda=590$ нм, обусловленной образовавшимися ионами $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – гексааквахрома (III) (рис. 1, спектр 2) (метод Тюрина в модификации Никитина [4]).

* Адрес для корреспонденции: shamrik@ib.komisc.ru

Ранее нами была экспериментально доказана возможность анализа водных вытяжек из почв на содержание в них углерода органических соединений с помощью методики определения дихроматной окисляемости (химическое потребление кислорода – ХПК) проб различных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02» [5]. Все процедуры подготовки пробы к измерению ХПК раствора протекают в единственном плотно закрытом сосуде, называемом виалой, что значительно сокращает время пробоподготовки и предотвращает внесение дополнительных погрешностей в результат анализа [6].

Дихроматометрический метод в любых его вариантах имеет массу недостатков, влияющих на точность анализа. Первый – степень окисления органических соединений природных объектов, т.к. этот показатель используется при расчете массовой концентрации углерода. Степень окисления углерода может изменяться от -4 до +4. Считают, что степень окисления углерода в органических соединениях в почвах постоянна и равна нулю, т.е. реакция окисления органических соединений протекает следующим образом:



что заведомо вносит погрешность в результат анализа. При расчете массовой концентрации молярная масса эквивалента углерода органических соединений принята равной $M(1/4C)=3$ г/моль. Фактически же степень окисления для большинства фульвокислот

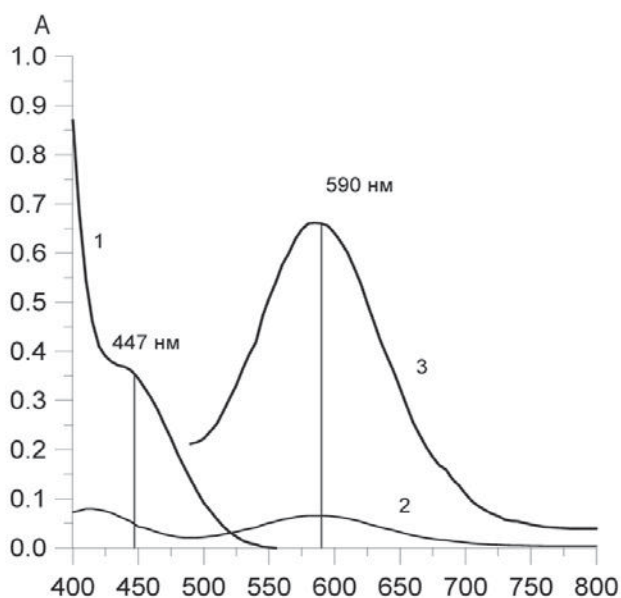


Рис. 1. Спектры поглощения растворов, содержащих дихромат-анионы и катионы гексааквахрома (III): $C(1/6Cr_2O_7^{2-})=0,005$ моль/дм³ (1), $C(1/3Cr^{3+})=0,005$ моль/дм³ (2), $C(1/3Cr^{3+})=0,05$ моль/дм³ (3).

Т.С. Сытарь,
ведущий инженер,
ФГБУН Институт
биологии Коми
Научного центра
Уральского отделения
Российской
академии наук

О.М. Зуева,
ведущий инженер,
ФГБУН Институт
биологии Коми
Научного центра
Уральского отделения
Российской
академии наук

отлична от нулевой и в среднем равна +0,33, реально суммарная реакция их окисления должна быть записана в виде [7]:



В этой связи при расчете общего углерода фульвокислот для разных типов почв необходимо использовать значение молярной массы углерода $M(1/2C)=3.3$ г/моль [7]. Степень окисления углерода низкомолекулярных органических соединений может быть различна. Кроме того, результаты определения углерода с помощью дихромат-иона искажаются из-за того, что $Cr_2O_7^{2-}$ реагирует не только с углеродом, но и с другими восстановителями, входящими в состав органических (H^+ , N) и неорганических соединений (Fe^{2+} , Cl^-). Перечисленные недостатки указанного метода, предусматривающего “мокрое озоление”, снижают точность определения углерода.

Оценка правильности определения углерода органических соединений дихроматометрическим методом показала, что только 85÷95 % определяемого компонента участвует в реакции с окислителем [8].

Методики, основанные на сжигании органических соединений при высокой температуре

Метод сухого озоления по Густавсону, предполагающий окисление углерода при температуре 650÷750 °С в присутствии катализатора CuO , трудоемок. Ограничением его использования является отсутствие возможности анализа объектов, содержащих карбонаты, так как этот метод позволяет определить только валовое содержание углерода [8]. Определение органического углерода в природных водах и водных вытяжках из почв осуществляют также методом высокотемпературного каталитического окисления на анализаторе общего углерода $TOC VCPH$. Углерод органических соединений определяют по разности общего содержания углерода и углерода неорганических соединений [9]. В данной работе проведена сравнительная оценка результатов анализа природных вод и водных вытяжек из почв на содержание углерода органических соединений, полученных двумя методами.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали природные воды (образцы № 1-19), а также водные вытяжки образцов органогенных горизонтов почв северной тайги и тундры Республики Коми разной сте-

Таблица 1

Контроль значимости расхождения результатов анализа природных вод и образцов почв на содержание углерода ВОС, полученных различными методами

№ образца	Массовая концентрация углерода органических соединений природных вод и образцов почв		Расхождение		Результат контроля
	измерение ХПК фотометрическим методом $\rho_1(C_{орг}), \text{г/дм}^3$	метод высокотемпературного каталитического окисления $\rho_2(C_{орг}), \text{г/дм}^3$	фактическое, K_f	допустимое, K_d	
1	0,013	0,017	0,004	0,004	+
2	0,469	0,621	0,152	0,143	+
3	0,510	0,642	0,132	0,149	-
4	0,011	0,015	0,004	0,003	+
5	0,005	0,008	0,003	0,002	+
6	0,006	0,008	0,003	0,002	+
7	0,005	0,004	0,000	0,001	-
8	0,011	0,010	0,001	0,003	-
9	0,011	0,010	0,000	0,003	-
10	0,009	0,024	0,015	0,005	+
11	0,020	0,042	0,023	0,009	+
12	0,006	0,007	0,001	0,002	-
13	0,004	0,004	0,000	0,001	-
14	0,012	0,011	0,001	0,003	-
15	0,004	0,005	0,001	0,001	-
16	0,009	0,011	0,002	0,003	-
17	0,009	0,013	0,004	0,003	+
18	0,018	0,021	0,003	0,005	-
19	0,019	0,022	0,002	0,005	-
20	0,344	0,510	0,166	0,114	+
21	0,354	0,480	0,126	0,110	+
22	0,429	0,620	0,191	0,140	+
23	0,397	0,430	0,033	0,105	-
24	0,063	0,090	0,027	0,020	+
25	0,039	0,058	0,019	0,013	+
26	0,068	0,088	0,020	0,020	+
27	0,182	0,240	0,058	0,055	+
28	0,063	0,058	0,005	0,015	-
29	0,256	0,345	0,089	0,079	+
30	0,061	0,058	0,003	0,015	-

Примечание: “+” – расхождение значимо, “-” – расхождение незначимо. Границы интервала относительной погрешности, приписанной методике [5] $\pm\delta = 15\%$, методике [9] $\pm\delta = 20\%$ ($P = 0.95$).

пени увлажнения и разложённости субстрата (образцы № 20-30), табл. 1.

Водные вытяжки из образцов почв готовили следующим образом: навески почв 2,00 г заливали 50,0 см³ дистиллированной воды, встряхивали 15 мин на ротаторе, оставляли на сутки, затем дополнительно встряхивали 15 мин. Отделяли оставшийся осадок от раствора фильтрованием через бумажный фильтр “синяя лента”. Содержание углерода органических соединений в объектах определяли двумя способами:

1) по методике определения дихроматной окисляемости в пробах вод (ПНДФ14.1.2:4 190-03) [5];

2) по методу высокотемпературного каталитического окисления (ГОСТ Р 52991-2008) [9].

Анализ объектов проводили в аккредитованной лаборатории “Экоаналит” Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

1 *Определение ВОС косвенным методом по методике определения дихроматной окисляемости в почве и природных, питьевых и сточных водах* [5]

Метод измерений значений ХПК (от 5,0 до 160 мг О/дм³) основан на регистрации фотометрическим методом уменьшения концентрации дихромат-ионов, произошедшего в результате реакции этих ионов с органическими соединениями пробы в кислой среде при нагревании в присутствии серебряного катализатора (реакция 1). Измерение высоких значений ХПК (от 100 до 800 мг О/дм³) основано на регистрации фотометрическим методом концентрации ионов гексааквахрома (III), образующихся в результате восстановления дихромат-ионов. Устранение мешающего влияния хлорид-ионов осуществляется добавлением к анализируемой пробе сульфата ртути (II). Фотометрическое определение остаточных количеств дихромат-ионов производится на анализаторе жидкости «Флюорат-02», в котором заложена программа расчета ХПК раствора по измеренным значениям его оптической плотности.

Градуировку анализатора жидкости проводили по раствору щавелевой кислоты.

Массовую концентрацию углерода ВОС в образце водной вытяжке рассчитывали по формуле:

$$\rho(C_{орг}) = \frac{\rho(O)M^{(1/4C)}V_k}{M^{(1/2O)}V_a}, \quad (5)$$

где $\rho(O)$ – значение показателя дихроматной окисляемости системы (ХПК), мгО/дм³;

$M^{(1/4C)}$ – условная молярная масса эквивалента углерода, г/моль;

$M^{(1/2O)}$ – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль;

V_k – вместимость мерной колбы, в которой разбавляли водную вытяжку из почв, см³,

V_a – аликвота раствора, взятая для его разбавления, см³.

Результаты анализа водных вытяжек из почв приведены в таблице.

2 Определение углерода ВОС в почве методом высокотемпературного каталитического окисления [9]

Окисление соединений углерода, находящихся в природной воде или водной вытяжке из почвы, происходит при температуре от 550 °С до 1000 °С в присутствии кислорода или кислородсодержащего газа и катализатора до диоксида углерода (IV) и последующем определении общего и неорганического углерода с использованием детектора инфракрасного излучения.

Устанавливают две градуировочные характеристики, выражающие зависимости площадей выходного сигнала от содержания общего и неорганического углерода. Градуировку анализатора для определения общего углерода проводили с использованием аттестованной смеси фталата калия, для неорганического углерода – по растворам карбоната и гидрокарбоната натрия.

Результаты анализа водных вытяжек из почв приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Вряде объектов исследования оценка расхождений измеренных значений массовой доли органического углерода, полученных двумя методами, оказалась значима, причем содержание органического углерода, найденное методом высокотемпературного каталитического окисления в таких образцах всегда выше по сравнению с дихроматометрическим. Следует, однако, отметить, что такой результат при изучении

Ключевые слова:

водорастворимые
органические
соединения,
методы определения

состава водных вытяжек из почв встречается существенно чаще, чем при исследовании природных вод (70 % образцов в первом случае и 40 % – во втором).

Поскольку выполнение измерений проводили по аттестованным методикам, то значимые различия определения содержания углерода органических соединений, не связаны с погрешностями результатов анализа, а обусловлены различием состава и природы органических соединений в природных водах и почвах.

Во-первых, природные воды содержат в своем составе высокомолекулярные соединения с меньшей молекулярной массой, чем водные вытяжки почв. Метод высокотемпературного каталитического окисления обеспечивает более жесткие условия окисления углерода, что позволяет оценить содержание атомов углерода как в мономерах, так и в макромолекулах, в то время как дихроматионы окисляют в основном только низкомолекулярные органические соединения, что согласуется с [8].

Во-вторых, вероятно, значимые расхождения результатов анализа водных вытяжек из почв и чаще равноточные – для природных вод, полученных двумя методами, могут быть связаны с усреднением степени окисления углерода органических соединений. Возможно, в органических соединениях природных вод среднее значение степени окисления углерода близко к нулю, а в почвах – имеет положительное значение.

Заключение

Двумя методами – дихроматометрическим с фотометрическим окончанием и высокотемпературного каталитического окисления – определено содержание углерода органических соединений в природных



водах и водных вытяжках из органогенных горизонтов почв северной тайги и тундры Республики Коми. В большинстве образцов водных вытяжек из почв разность между результатами анализа, полученными двумя методами, значима, а природных вод напротив – незначима. Содержание углерода органических соединений в таких образцах, полученное вторым методом, в 1,3÷2,6 раза выше, чем первым. Это следует учитывать при анализе объектов, содержащих водорастворимые фульвокислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Уральского отделения РАН "Биогеохимические основы кислотности почв криолитозоны: анализ научного наследия 1950-2010 гг., применение современных инструментальных методов", № 12-У-4-1013.

Литература

1. Мотузова Г.В. Водорастворимые органические вещества подстилок Al-Fe-гумусовых подзолов Кольского полуострова / Г.В. Мотузова, А.В. Зорина, А.А. Степанов // Почвоведение. 2005. № 1. С. 65-73.
2. Кауричев И.С. Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических

- исследованиях / И.С. Кауричев, И.М. Яшин, В.А. Черников М.: МСХА, 1996. 142 с.
3. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука. 1975. 656 с.
4. Никитин Б.А. Уточнение к методике определения гумуса в почве // Агрохимия. 1983. № 8. С. 18-26.
5. ПНДФ 14.1:2:4.190-03 Методика определения дихроматной окисляемости (ХПК) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости "Флюорат-02". М.: Изд-во Люмэкс, 2003. 18 с.
6. Ванчикова В.А. О новой методике определения содержания углерода водорастворимых органических соединений в почвах / В.А. Ванчикова, Е.В. Шамрикова, Т.С. Сытарь, В.Г. Казаков // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1200-1204.
7. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ. 1992. 399 с.
8. Воробьева Л.А. Химический анализ почв: Учебник. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
9. ГОСТ Р 52991-2008. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М: Изд-во Стандартиформ, 2009. 12 с.



E.V. Shamrikova, E.V. Vanchikova, T.S. Sytar, O.M. Zueva

CARBON DETERMINATION IN NATURAL WATERS AND AQUEOUS EXTRACTS FROM SOILS

A comparative evaluation of natural waters and aqueous extracts from soils of the northern taiga and tundra have been done. The carbon content of organic compounds was defined by dichromatometric method

with photometric post treatment and by high-temperature catalytic oxidation method. In most water samples taken from soil the difference between the results of the analysis is essential,

for natural waters the difference is not so big.

Key words: water-soluble organic compounds, determination methods



О ЗАВИСИМОСТИ гидратного числа иона, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СМЕСЕЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ, РАДИУСА и зарядовых показателей ИОННЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Показано что, гидратное число иона достаточно корректно может быть вычислено на основе удельной поверхностной плотности заряда иона. Установлено, что закономерности влияния концентрации и зарядовых показателей ионных компонентов растворов на вязкостные и плотностные показатели, а также на теплоемкость и теплопроводность водно-электролитных смесей могут быть представлены в виде расчетных аналитических выражений.

Введение

Как на строение, так и на характер изменения всего многообразия физико-химических свойств водно-электролитных смесей самое существенное влияние оказывает водная гидратация [1-3]. Важной характеристикой данного процесса является гидратное число ионов. Традиционно закономерности водной гидратации электролитов изучались с использованием большого набора физико-химических методов и свойств растворов [4]. Следует отметить, что на сегодня ни один из этих методов не получил всеобщего признания, так как практически во всех случаях при определении гидратного числа иона делаются произвольные, зачастую не обоснованные, допущения. Полученные на их основе гидратные числа имеют большой разброс даже относительно одной и той же разновидности иона, и в этой связи они представляют лишь исторический интерес [2, 5-10]. Современные методы оцен-

У.Б. Бестереков*,
доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

И.А. Петропавловский,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева



ки количества молекул воды в гидратных сферах ионов основываются на числах переноса, сольватации, растворимости неэлектролитов, термохимии растворов и др. Среди них наибольшего внимания заслуживают неэмпирические и плазмохимические методы расчета гидратных чисел [5, 11, 12]. При этом гидратное число, в частности, вполне обоснованно рекомендуется вычислять по соотношению:

$$n_s = \frac{z_i \cdot e \cdot R_s^2}{r_i p} - \frac{5k_B T \epsilon R_s^2}{2pe} \quad (1)$$

где: R_s^2 – радиус молекулы растворителя – воды, Å; k_B – константа Больцмана, $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура, К; ϵ – относительная диэлектрическая постоянная

* Адрес для корреспонденции: besterek_80@mail.ru

ная воды; ρ – дипольный момент воды, Кл·м. Как видно из соотношения (1), данное расчетное выражение содержит достаточно большой набор показателей и параметров и тем самым его практическое использование в определенной мере затруднено.

На сегодня достаточно большое количество общеизвестных фактологических сведений [13-16] о влиянии концентрации водно-электролитных систем на их характерные физико-химические и теплофизические показатели аналитически не описаны. Практически не установлены и не проанализированы также зависимости, описывающие характер влияния на последние радиуса ионов и зарядовых показателей ионных компонентов растворов. В этой связи задачи настоящей работы сводились к получению нового, более упрощенного аналитического выражения для вычисления гидратного числа ионов, новых эмпирических зависимостей, описывающих закономерности влияния концентрации растворов, а также радиуса и плотности заряда ионов на характер изменения основных физико-химических и теплофизических свойств водных растворов электролитов.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились с учетом наиболее достоверных сведений о вязкости, плотности, теплоемкости, теплопроводности водных растворов бинарных и тернарных электролитов типов 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, а также о радиусе и плотности заряда ионных составляющих последних в широком диапазоне изменений концентрации при $T = \text{const.}$ (20 °С и 40 °С). Результаты исследований подвергались графической обработке. В основе получения искомых эмпирических

Таблица 1

Зависимость гидратного числа ионов от их поверхностной плотности заряда

Наименование ионов	Радиус ионов, Å	Поверхностная плотность заряда ионов, Кл/Å ² , 10 ⁹	Число гидратации ионов	Удельная поверхностная плотность заряда ионов, Кл/Å ² на одну молекулу воды · 10 ⁹
Li ⁺	0,78	0,2096	4,64	0,045172
Na ⁺	0,98	0,1328	3,34	0,03976
K ⁺	1,33	0,0721	1,6	0,045063
Rb ⁺	1,49	0,0574	1,3	0,044154
Cs ⁺	1,65	0,0468	0,98	0,047755
Cl ⁻	1,81	0,0389	1,01	0,038515
F ⁻	1,33	0,0721	2,01	0,035871
Br ⁻	1,96	0,0332	0,75	0,044267
Усредненное значение				0,04257

А. А. Болысбек,
кандидат технических наук, доцент,
Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

Г. А. Камбарова,
кандидат технических наук, старший преподаватель,
Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

С. Р. Ермаков,
магистрант, старший преподаватель,
Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

зависимостей использован полиномиальный метод компьютерной обработки экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

Для ряда однозарядовых ионов (табл. 1), гидратные числа которых по известным сведениям имеют вполне достоверные значения, изучена зависимость гидратного числа ионов от их поверхностной плотности зарядов, которая может быть легко вычислена по известной зависимости вида:

$$G = \frac{Z_i \cdot e}{F}, \text{ Кл}/\text{Å}^2 \quad (2)$$

где: Z_i – число элементарных зарядов;
 $e = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл, заряд электрона;
 $F = 4\pi r_i^2$ – площадь поверхности иона, Å².

Как следует из данных табл. 1, на единицу гидратированной ионом молекулы воды во всех случаях приходится одного и того же порядка и близкая по значению удельная поверхностная плотность заряда, усредненное значение которой составляет $0,04257 \cdot 10^{-9}$ Кл/Å² на одну гидратную молекулу воды. С использованием найденного усредненного значения удельной поверхностной плотности заряда вычислены гидратные числа ионных компонентов изученных водно-электролитных смесей (табл. 2). Анализ данных табл. 2 показывает, что расчетные значения гидратных чисел ионов, установленные по соотношению вида

$$n_S = \frac{G}{q} = \frac{Z_i \cdot e}{Fq}, \quad (3)$$

близки к наиболее вероятным известным сведениям о гидратных числах ионов и в рамках допустимых ошибок достаточно удовлетворительны.

Здесь: q – удельная поверхностная плотность заряда иона, Кл/Å² на одну гидратированную молекулу воды;

Таблица 2

Зависимость гидратного числа ионов от их удельной поверхностной плотности заряда

Наименование ионов	Радиус ионов, Å	Поверхностная плотность заряда ионов, Кл/Å ² , 10 ⁹	Усредненное значение удельной поверхностной плотности заряда ионов, Кл/Å ² , 10 ⁹ на молекулу	Расчетные значения гидратных чисел ионов
Li ⁺	0,78	0,2096	0,04257	4,92366
Na ⁺	0,98	0,1328	0,04257	3,11957
K ⁺	1,33	0,0721	0,04257	1,69368
Rb ⁺	1,49	0,0574	0,04257	1,34837
Cs ⁺	1,65	0,0468	0,04257	1,09937
Co ⁺²	0,72	0,4921	0,04257	11,5598
Ni ⁺²	0,736	0,4709	0,04257	11,0618
Mg ⁺²	0,74	0,4659	0,04257	10,9443
Mn ⁺²	0,8	0,3986	0,04257	9,3634
Fe ⁺²	0,815	0,3841	0,04257	9,02279
Zn ⁺²	0,83	0,3703	0,04257	8,69861
Cd ⁺²	0,997	0,2566	0,04257	6,02772
Cu ⁺²	1,01	0,2501	0,04257	5,87503
Ca ⁺²	1,03	0,2405	0,04257	5,64952
Sr ⁺²	1,2	0,1772	0,04257	4,16256
Pb ⁺²	1,32	0,1464	0,04257	3,43904
Ba ⁺²	1,387	0,1326	0,04257	3,11487
I ⁻¹	2,20	0,0263	0,04257	0,61781
Cl ⁻¹	1,81	0,0389	0,04257	0,91379
NO ₃ ⁻¹	1,89	0,0357	0,04257	0,83862
SO ₄ ⁻²	2,3	0,0482	0,04257	1,13225
F ⁻¹	1,33	0,0721	0,04257	1,69368
Br ⁻¹	1,96	0,0332	0,04257	0,77989

Отсюда следует, что новое расчетное выражение (3) позволяет достаточно надежно определить гидратные числа ионов в зависимости от их поверхностной плотности заряда. Нетрудно заметить, что выражение (3) от расчетного выражения (2) существенно отличается простотой, меньшим числом параметров, задействованных в нем, и позволяет получить вполне удовлетворительные результаты по числу координации ионов. В этой связи выражение (3) вполне обоснованно может быть рекомендовано в качестве новой эмпирической расчетной зависимости, позволяющей достаточно корректно вычислить число координации ионов в водных растворах электролитов.

Результаты обработки вязкостных и плотностных показателей, а также данных по теплоемкости и теплопроводности исследованных водно-электролитных смесей показали следующее.

1. При T=const с ростом концентрации (C, в мольных процентах) вязкость (η, в Па·с) и плотность (ρ, в кг/м³) водно-электролитных систем возрастают, а теплоемкость (C_p, в Дж/кг·К) и теплопроводность (λ, в Вт/м·К) их уменьшаются и могут быть описаны полиномиальными зависимостями видов:

$$\begin{aligned} \eta &= 0,003C^2 + 0,096C + 0,989 \text{ (для LiCl)} \\ \eta &= 0,005C^2 + 0,039C + 1,006 \text{ (для NaCl)} \\ \eta &= 0,001C^2 - 0,009C + 0,996 \text{ (для KCl)} \\ \eta &= 0,002C^2 - 0,028C + 0,993 \text{ (для CsCl)} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \rho &= -7,493C^2 + 130,4C + 996,3 \text{ (для CsI)} \\ \rho &= -1,752C^2 + 70,01C + 1003 \text{ (для KI)} \\ \rho &= -1,437C^2 + 65,21C + 1006 \text{ (для NaI)} \\ \rho &= -1,139C^2 + 59,69C + 1002 \text{ (для LiI)} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C_p &= 1,521C^2 - 108,3C + 4160 \text{ (для LiCl)} \\ C_p &= 5,708C^2 - 147,6C + 4168 \text{ (для NaCl)} \\ C_p &= 7,687C^2 - 212,0C + 4173 \text{ (для KCl)} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \lambda &= 0,0003C^2 - 0,0077C + 0,6025 \text{ (для CaCl}_2\text{)} \\ \lambda &= 0,0002C^2 - 0,0071C + 0,5978 \text{ (для MnCl}_2\text{)} \\ \lambda &= 0,0006C^2 - 0,0130C + 0,5985 \text{ (для NiCl}_2\text{)} \\ \lambda &= 0,0007C^2 - 0,0164C + 0,5981 \text{ (для CoCl}_2\text{)} \end{aligned} \quad (7)$$

Вязкостные, плотностные показатели, а также теплоемкость и теплопроводность растворов других типов солей дают аналогичные зависимости. Для всех типов изученных водно-электролитных смесей характерно то, что при наличии в составе растворенных солей одинаковых анионов и при одной и той же концентрации раствора, чем меньше радиус катиона, тем больше вязкость, теплоемкость и тем меньше плотность, теплопроводность раствора.

2. На вязкостные и плотностные характеристики, а также теплоемкость и теплопроводность водно-электролитных систем при T=const влияет радиус ионов (r, в Å). Установлено, что между вязкостными и плотностными характеристиками, а также теплоемкостью и теплопроводностью водно-электролитных систем и радиусом ионов также имеют место вполне корректные математические зависимости видов:

Для растворов LiCl, NaCl, KCl, CsCl:

$$\begin{aligned} \eta &= 0,127r^3 - 0,341r^2 + 0,103r + 1,156 \text{ (1 \%)} \\ \eta &= 0,123r^3 - 0,185r^2 - 0,410r + 1,574 \text{ (2 \%)} \\ \eta &= 0,172r^3 - 0,195r^2 - 0,758r + 1,938 \text{ (3 \%)} \\ \eta &= 0,328r^3 - 0,620r^2 - 0,594r + 2,115 \text{ (4 \%)} \\ \eta &= 0,806r^3 - 2,206r^2 + 0,901r + 1,816 \text{ (5 \%)} \\ \eta &= 1,367r^3 - 4,042r^2 + 2,625r + 1,463 \text{ (6 \%)} \\ \eta &= 2,168r^3 - 6,791r^2 + 5,443r + 0,696 \text{ (7 \%)} \\ \eta &= 2,841r^3 - 8,961r^2 + 7,442r + 0,298 \text{ (8 \%)} \end{aligned} \quad (8)$$

Для растворов (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4)
 $\eta = -0,121r^2 + 0,066r + 1,186$ (0,5 %)
 $\eta = -0,441r^2 + 0,557r + 1,164$ (1 %)
 $\eta = -0,792r^2 + 1,044r + 1,197$ (1,5 %)
 $\eta = -0,616r^2 + 0,310r + 1,918$ (2 %) (9)

Для растворов CsI, KI, NaI, LiI
 $\rho = 925,1r^3 - 3008r^2 + 3249r + 109,0$ (4,5 %)
 $\rho = 889,0r^3 - 2899r^2 + 3139r + 120,6$ (4 %)
 $\rho = 829,6r^3 - 2704r^2 + 2923r + 173,3$ (3,5 %)
 $\rho = 779,8r^3 - 2549r^2 + 2762r + 201,5$ (3 %)
 $\rho = 714,4r^3 - 2350r^2 + 2559r + 242,5$ (2,5 %)
 $\rho = 584,7r^3 - 1931r^2 + 2115r + 366,8$ (2 %)
 $\rho = 461,3r^3 - 1528r^2 + 1678r + 491,8$ (1,5 %)
 $\rho = 329,3r^3 - 1098r^2 + 1214r + 624,6$ (1 %) (10)

Для растворов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4
 $\rho = -293,5r^2 + 716,5r + 709,1$ (2 %)
 $\rho = -225,9r^2 + 547,7r + 778,2$ (1,5 %)
 $\rho = -156,7r^2 + 378,3r + 845,7$ (1 %)
 $\rho = -79,87r^2 + 193,0r + 920$ (0,5 %) (11)

Для растворов LiCl, NaCl, KCl:
 $\rho_p = -33,76r^2 - 10,57r + 4143$ (0,5 %)
 $\rho_p = -33,76r^2 - 90,57r + 4151$ (1 %)
 $\rho_p = -81,81r^2 - 71r + 4111$ (1,5 %)
 $\rho_p = -89,61r^2 - 127,2r + 4106$ (2 %)
 $\rho_p = -100r^2 - 169r + 4091$ (2,5 %)
 $\rho_p = -150,6r^2 - 114,8r + 4025$ (3 %)
 $\rho_p = -258,4r^2 + 59,85r + 3903$ (3,5 %)
 $\rho_p = -393,5r^2 + 297,5r + 3749$ (4 %) (12)

Для растворов CaCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 :
 $\lambda = -0,279r^2 + 0,528r + 0,347$ (1 %)
 $\lambda = -0,587r^2 + 1,091r + 0,088$ (2 %)
 $\lambda = -0,855r^2 + 1,576r - 0,134$ (3 %)
 $\lambda = -1,080r^2 + 1,983r - 0,320$ (4 %)
 $\lambda = -1,268r^2 + 2,324r - 0,478$ (5 %) (13)

Вязкостные и плотностные показатели, теплоемкость и теплопроводность растворов других типов солей дают аналогичные зависимости. Для всех типов изученных водно-электролитных смесей характерно то, что с ростом радиуса ионов (в данном случае катионов), во всех случаях, когда концентрация водно-электролитных смесей постоянна, и в случаях, когда в них присутствуют одни и те же анионные компоненты, вязкость и теплоемкость растворов снижаются, а плотность и теплопроводность растворов возрастают.

3. На вязкостные и плотностные характеристики, теплоемкость и теплопроводность водно-электролитных систем влияет плотность заряда катионов (Pe , в Кл/Å). Также установлено, что между вязкостными, плотностными характеристиками, теплоемкостью, теплопроводностью водно-электролитных

систем и плотностью заряда катионов имеют место аналитические зависимости видов:

Для растворов LiCl, NaCl, KCl, CsCl:
 $\eta = -35,02\text{Pe}^3 + 11,11\text{Pe}^2 - 0,154\text{Pe} + 0,956$ (1 %)
 $\eta = -50,12\text{Pe}^3 + 14,92\text{Pe}^2 + 0,543\text{Pe} + 0,892$ (2 %)
 $\eta = -93,45\text{Pe}^3 + 30,42\text{Pe}^2 - 0,240\text{Pe} + 0,884$ (3 %)
 $\eta = -140,4\text{Pe}^3 + 46,16\text{Pe}^2 - 0,855\text{Pe} + 0,874$ (4 %)
 $\eta = -249,1\text{Pe}^3 + 84,55\text{Pe}^2 - 3,815\text{Pe} + 0,938$ (5 %)
 $\eta = -397,9\text{Pe}^3 + 139,2\text{Pe}^2 - 8,718\text{Pe} + 1,073$ (6 %)
 $\eta = -567,2\text{Pe}^3 + 199,6\text{Pe}^2 - 13,88\text{Pe} + 1,200$ (7 %)
 $\eta = -767,2\text{Pe}^3 + 274,7\text{Pe}^2 - 21,04\text{Pe} + 1,407$ (8 %) (14)

Для растворов (MnSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 , CuSO_4)
 $\eta = 178,9\text{Pe}^2 - 110,8\text{Pe} + 22,27$ (0,5 %)
 $\eta = 102,9\text{Pe}^2 - 64,32\text{Pe} + 14,43$ (1 %)
 $\eta = 3,129\text{Pe}^2 - 1,346\text{Pe} + 3,929$ (1,5 %)
 $\eta = 10,89\text{Pe}^2 - 6,609\text{Pe} + 4,033$ (2 %)
 $\eta = -3,782\text{Pe}^2 + 3,334\text{Pe} + 1,788$ (2,5 %)
 $\eta = 0,841\text{Pe}^2 + 0,004\text{Pe} + 1,896$ (3 %)
 $\eta = -0,795\text{Pe}^2 + 0,921\text{Pe} + 1,420$ (3,5 %)
 $\eta = -4,918\text{Pe}^2 + 3,783\text{Pe} + 0,706$ (4 %)
 $\eta = -0,818\text{Pe}^2 + 0,769\text{Pe} + 1,031$ (4,5 %) (15)

Для растворов CsI, KI, NaI, LiI
 $\rho = -38788\text{Pe}^3 + 38640\text{Pe}^2 - 12607\text{Pe} + 2533$ (2,5 %)
 $\rho = -36463\text{Pe}^3 + 35735\text{Pe}^2 - 11335\text{Pe} + 2314$ (2 %)
 $\rho = -28431\text{Pe}^3 + 27905\text{Pe}^2 - 8867\text{Pe} + 2027$ (1,5 %)
 $\rho = -19950\text{Pe}^3 + 19601\text{Pe}^2 - 6232\text{Pe} + 1718$ (1 %)
 $\rho = -10294\text{Pe}^3 + 10115\text{Pe}^2 - 3216\text{Pe} + 1369$ (0,5%) (16)

Для растворов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4
 $\rho = -2170\text{Pe}^2 + 222,3\text{Pe} + 1138$ (2 %)
 $\rho = -1762\text{Pe}^2 + 212,8\text{Pe} + 1100$ (1,5 %)
 $\rho = -1258\text{Pe}^2 + 163,9\text{Pe} + 1066$ (1 %)
 $\rho = -634,8\text{Pe}^2 + 80,66\text{Pe} + 1033$ (0,5 %) (17)

Для растворов LiCl, NaCl, KCl:
 $\rho_p = -2388\text{Pe}^2 + 1000\text{Pe} + 4009$ (0,5 %)
 $\rho_p = -4228\text{Pe}^2 + 1838\text{Pe} + 3861$ (1 %)
 $\rho_p = -6831\text{Pe}^2 + 2898\text{Pe} + 3699$ (1,5 %)
 $\rho_p = -8620\text{Pe}^2 + 3693\text{Pe} + 3557$ (2 %)
 $\rho_p = -10240\text{Pe}^2 + 4404\text{Pe} + 3425$ (2,5 %)
 $\rho_p = -12213\text{Pe}^2 + 5171\text{Pe} + 3297$ (3 %)
 $\rho_p = -15044\text{Pe}^2 + 6179\text{Pe} + 3158$ (3,5 %)
 $\rho_p = -18159\text{Pe}^2 + 7246\text{Pe} + 3021$ (4 %) (18)

Для растворов CaCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 :
 $\lambda = -0,265\text{Pe}^2 + 0,145\text{Pe} + 0,575$ (1 %)
 $\lambda = -0,601\text{Pe}^2 + 0,361\text{Pe} + 0,536$ (2 %)
 $\lambda = -0,903\text{Pe}^2 + 0,562\text{Pe} + 0,498$ (3 %)
 $\lambda = -1,159\text{Pe}^2 + 0,733\text{Pe} + 0,466$ (4 %)
 $\lambda = -1,367\text{Pe}^2 + 0,869\text{Pe} + 0,440$ (5 %) (19)

Вязкостные и плотностные показатели, теплоемкость и теплопроводность растворов других типов солей дают аналогичные зависимости. Для всех типов изученных водно-электролитных смесей характерно то, что с ростом плотности заряда катионов (при наличии в растворах одинаковых анионных составляющих) вязкость и теплоемкость растворов возрастают, а плотность и теплопроводность растворов снижаются;

Заключение

На основе вышеприведенных результатов и анализа характеров изменений вязкостных, плотностных показателей, теплоемкости и теплопроводности изученных водно-электролитных смесей можно заключить, что водно-электролитная среда представляет собой некую молекулярно-кинетическую систему, состоящую из гидратированных ионов, так называемых водно-ионных комплексов определенной конечной степени координации. Поверхностная плотность заряда иона определяющим образом влияет на его гидратирующую способность. Гидратное число иона достаточно корректно может быть вычислено на основе нового унифицированного параметра – удельной поверхностной плотности заряда иона, приходящейся на одну гидратированную молекулу воды. На все параметры и показатели водно-электролитных смесей гидратированные ионы оказывают определяющее влия-

Ключевые слова:

гидратное число,
поверхностная
плотность заряда,
гидратная сфера

ние. Концентрация, радиус и плотность заряда ионов результирующе сказываются на характере изменений всех физико-химических и теплофизических свойств электролитов [17-21].

Литература

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд. АН СССР, 1957. 182 с.
2. Мищенко К.П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. Л.: Химия, 1976. 320 с.
3. Крестов Г.А. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
4. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. М.: Академия естествознания, 2009. 141 с.
5. Балданов М.М. Дисперсионное уравнение Власова и радиусы сольватированных ионов в метаноле / М.М. Балданов, Б.Б. Танганов // Журнал общей химии. 1994. Т. 64. № 1. С. 32-34.
6. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Пер. с англ. / Под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Издательство, 1963. 646 с.
7. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
8. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1976. Т. 2. 456 с.
9. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1. / Пер. с англ. Под ред. чл.-корр. АН СССР Ю.А. Золотова. М.: Мир, 1979. 480 с.
10. Аноорганикум. Т.2. Ред. Кольдиц Л. /Пер. с нем. под ред. проф. О.М. Петрухина М.: Мир, 1984. 632 с.



11. Балданов М.М. Неэмперический расчет сольватных чисел ионов в растворах / М.М. Балданов, М.В. Мохосоев, Б.Б. Танганов // ДАН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 106-110.
12. Балданов М.М. К проблеме сольватных чисел и масс сольватированных в спиртовых растворах / М.М. Балданов, М.В. Мохосоев, Б.Б. Танганов // Журнал физической химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1084-1088.
13. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Ленинград: Химия, 1983. 232 с.
14. Зайцев И.Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ / И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. Справочник. М.: Химия. 1988. 416 с.
15. Коган В.В. Справочник по растворимости. Л.: АН СССР кн. 1, 2, 3; 1969-1970 гг.
16. Краткий справочник химика. Под ред. В.И. Перельман, М.-Л.: Химия, 1964. 624 с.
17. Камбарова Г.А. О влиянии собственных и структурных особенностей ионов на вязкостные показатели водно-электролитных систем / Г.А. Камбарова, В.К. Бишимбаев, У.Б. Бестереков // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «М.О. Ауезов – гений нового времени». Шымкент. 2007. С. 119-122.
18. Камбарова Г.А. О влиянии концентрации и характерных показателей ионных компонентов на вязкость и плотность водно-электролитных систем / Г.А. Камбарова, У.Б. Бестереков, Е.У. Бестереков // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. 2008. № 4. С. 102-107.
19. Камбарова Г.А. Анализ физико-химических свойств водных смесей / Г.А. Камбарова, В.К. Бишимбаев, У.Б. Бестереков, А.А. Болысбек // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Химия строительных материалов и материаловедение в XXI веке», Шымкент. 2008. С. 205-210
20. Камбарова Г.А. О влиянии концентрации и характерных показателей ионных компонентов на теплопроводность водно-электролитных систем / Г.А. Камбарова, В.К. Бишимбаев, У.Б. Бестереков // Известия НАН РК. 2008. № 6. С. 89-93.
21. Камбарова Г.А. Анализ концентрационного характера изменений физико-химических и тепловых свойств водно-электролитных смесей // Вестник НАН РК. 2008. № 6. С. 125-130.



U. B. Besterekov, I. A. Petropavlovskiy, A. A. Bolysbek, G. A. Kambarova, S. R. Ermekov

DEPENDENCE BETWEEN HYDRATE IONS, PHYSICAL, CHEMICAL AND THERMAL PROPERTIES OF AQUEOUS ELECTROLYTE MIXTURES AND CONCENTRATION, RADIUS AND CHARGE PARAMETERS OF IONIC COMPONENTS OF SOLUTION

It was shown that the hydrated number of ion could be easily calculated from the specific surface charge density of the ion. Ion concentration influence on viscosity

and density parameters and on heat capacity and heat conductivity of water could be represented in the form of calculated analytical equations.

Key words: hydrate number, surface charge density, hydration sphere



МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ОТРАБОТАННОЙ СМАЗОЧНО- ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

Проведены исследования по адсорбционной и биосорбционной доочистке продуктов разделения отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей после их мембранной обработки. Показаны преимущества биосорбционного метода и возможность разложения при этом любого вида смазочно-охлаждающей жидкости независимо от ее состава. Доказано, что после стадии адсорбционной доочистки токсичность воды значительно снижается.

Введение

В настоящее время в связи с интенсивным развитием индустриального производства значительно увеличивается нагрузка на окружающую среду и, как следствие, наблюдается ухудшение основных количественных и качественных показателей состояния водоёмов как питьевого, культурно-бытового водопользования, так и используемых в рыбохозяйственных целях. В число вредных компонентов, загрязняющих водные источники, входят токсичные вещества, производимые химической и нефтехимической промышленностью - нефтепродукты, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и т.д. Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) используют не только предприятия машиностроения, металлургии, энергетики, но и химические предприятия. В процессе эксплуатации происходят изменения физико-химических характеристик эмульсий. В результате после эксплуатации предприятия вынуждены сбрасывать отработанные СОЖ на разложение и заменять их свежеприготовленными. Доля так называемых СОЖ-содержащих сточных вод составляет 40–60 % общезаводского стока. СОЖ представляют собой водную эмульсию минерального масла, стабилизированную ПАВ и различными органическими добавками, предназначенными для предотвращения преждев-

И.А. Храмова*,
кандидат технических наук, ассистент,
ФГБОУ ВПО
Казанский национальный исследовательский технологический университет

М.В. Шулаев,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО
Казанский национальный исследовательский технологический университет



ременного старения эмульсии. Отработанная СОЖ относится к 3 классу опасности.

В составе концентрата любого вида СОЖ выделяют следующие компоненты (усредненные значения): индустриальное масло – 40 % (в том числе углеводороды: парафины – 50 %; изопарафины – 20 %; нафтены – 30 %); олеиновая кислота – 30 %; триэтаноламин – 20 %; ПАВ (неионогенные пеназолин 10-16Б (ТУ 38-407355-86) или синтанол ЭС-3 (ТУ 38-5901268-90)); спирты органические (изопропиловый, бутиловый); ингибиторы коррозии.

Отработанная СОЖ подлежит обязательному обезвреживанию от наиболее токсичных компонентов. Существующие на сегодняшний день методы обезвреживания эмульсий типа СОЖ-содержащих стоков можно разделить на три основные группы: термические, физико-химические и биологические. Ни одна из указанных групп в отдельности

* Адрес для корреспонденции: innakhramova@gmail.com

не может обеспечить современные требования по качеству очищаемой воды и количеству образующихся отходов. Применение широко используемых химических и физико-химических методов приводит к вторичному загрязнению окружающей среды за счет образования различных отходов. Многие способы утилизации отработанных СОЖ-содержащих стоков либо экономически неэффективны, либо экологически неприемлемы. Поэтому проблема обезвреживания СОЖ остается актуальной.

При поступлении на очистку «залповых» сбросов СОЖ-содержащих стоков, являющихся агрегативно устойчивыми отработанными эмульсиями типа «масло в воде», нарушается процесс очистки воды, что не позволяет достичь необходимого качества воды. Подача на биологическую очистку предварительно неподготовленных стоков приводит к гибели микрофлоры. Применение адсорбционной технологии, позволяющей добиться практически любой глубины очистки, связано с регенерацией адсорбентов, поэтому адсорбция применяется, в основном, в качестве метода доочистки сточных вод. Все упомянутые выше методы предполагают дополнительное разбавление стоков, что неизбежно повышает технологические расходы процесса очистки. Чрезвычайно перспективным является мембранный способ очистки сточных вод, преимущества которого состоят в безреагентности, а также возможности повторного использования очищенной воды и извлечения ценных компонентов.

Ключевые слова:

отработанные
смазочно-
охлаждающие
жидкости,
адсорбция,
биосорбционная
очистка,
ХПК

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются отработанные СОЖ – жидкие отходы промышленных предприятий химической отрасли, связанных с производством химической продукции и средств бытовой химии, которые можно отнести к малоконцентрированным маслосодержащим стокам, поскольку их доля в общем объеме сточных вод невелика и составляет около 20 %; они подлежат смешению с другими отходами, в частности, промывными водами. В ходе мониторинга было выявлено большое многообразие СОЖ, используемых в промышленности, поэтому в качестве объектов исследования в работе представлены жидкие отходы отработанных полусинтетических («Автокат Ф-78») и водоэмульсионных («Эмульсол-Т») СОЖ, отличающиеся по своим свойствам, составу и характеристикам.

Отличие эмульсионных СОЖ от синтетических и полусинтетических состоит в следующем. Эмульсионные СОЖ содержат до 5–7 % эмульсола и 93–95 % воды. Эмульсол, в свою очередь, состоит из минеральных масел, ПАВ, ингибиторов коррозии, антимикробных присадок, пеногасителей, смачивателей, противозадирных присадок и др. В состав синтетических и полусинтетических СОЖ входит вода и концентрат в том же соотношении. Однако основу концентрата составляют спирты, гликоли (этиленгликоль, пропиленгликоль, полипропиленгликоль), олеиновая кислота, т.е. органические



Таблица 1

Результаты адсорбционной доочистки отработанной СОЖ на различных адсорбентах

Вид отработанной СОЖ	Адсорбент	Доза адсорбента	ХПК начальное, мг/дм ³	ХПК конечное, мг/дм ³	Степень очистки, %
Автокат-1	ГАУ СКТ-3	5 г/дм ³	3400	2460	27,6
Автокат-2			1500	450	70,0
Автокат-1	ГАУ СКТ-3	10 г/дм ³	2400	400	83,3
Автокат-2			1200	60	95,0
Эмульсол			1300	60	95,4
Автокат-1	ГАУ СКТ-3	20 г/дм ³	2400	220	95,8
Автокат-2			1200	240	90,0
Эмульсол			1300	250	80,8
Автокат-1	ГАУ СКТ-3	40 г/дм ³	3400	20	99,4
Автокат-2			1500	150	90,0
Автокат-1	ДГЖС при 500 °С	15 г/дм ³	3750	3300	12,0
Автокат-2			1500	600	60,0
Автокат-1	ДГЖС при 900 °С	15 г/дм ³	3750	3150	16,0
Автокат-2			1500	1200	20,0

кие вещества, отличающиеся по свойствам от минеральных масел и других нефтепродуктов.

В результате ранее проведенных исследований [1, 2] показано, что после мембранной очистки отработанных СОЖ с применением широкого спектра мембранных материалов токсичность воды значительно снижается, кратность разбавления при поступлении ее на биологические очистные сооружения значительно уменьшается. Тем не менее, водная фаза после мембранного разделения отработанной СОЖ (пермеат) содержит различные органические и неорганические загрязняющие вещества. Основную их часть составляют углеводороды, в небольших концентрациях содержатся и другие органические вещества, о суммарном значении которых можно судить по величине ХПК. Удаление продуктов мембранного разложения СОЖ из воды до предельно допустимых значений возможно с использованием сорбции.

Результаты и их обсуждение

Адсорбционная доочистка. Проведены исследования кинетики процесса адсорбции пермеата, образовавшегося в ходе процесса мембранного разделения отработанной СОЖ. В данной серии экспериментов были использованы следующие адсорбенты: гранулированный активированный

уголь марки СКТ-3 (ГАУ СКТ-3 из расчета 5, 10, 20 и 40 г/дм³) и диатомит, гранулированный жидким стеклом (ДГЖС) при температуре 500 и 900 °С (из расчета 15 г/дм³). Результаты адсорбционной доочистки представлены в *табл. 1*.

Необходимо отметить, что адсорбции компонентов СОЖ на диатомите степень очистки была невысока. ГАУ СКТ-3 проявил себя как универсальный адсорбент для всех видов СОЖ, при этом для Эмульсола и Автоката-2 эффективность очистки превысила 90 % даже при дозе адсорбента 10 г/дм³, для Автоката-1 же требуется большая дозировка.

Необходимо также отметить, что компоненты, которые входят в состав Эмульсола (триэтанолламин, олеиновая кислота, минеральное масло) обладают меньшей гидрофильностью, чем компоненты Автоката (минеральное масло, эмульгатор, ингибитор коррозии, моноэтаноламин), следовательно, и меньшей смачиваемостью с водой, поэтому растворимость компонентов Автоката в воде больше, чем Эмульсола. Извлечение загрязняющих веществ в процессе адсорбции проходит интенсивнее из смесей, обладающих меньшей растворимостью, что и наблюдается при сравнении адсорбции исследуемых отработанных СОЖ.

Проведено биотестирование очищенной воды после проведения адсорбционной доочистки от компонентов СОЖ с применением в качестве адсорбентов ГАУ СКТ-3, ДГЖС при 500 и 900 °С. Биотестирование проводилось по определению острой токсичности с использованием типичных представителей гидробионтов – равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* с установлением острой токсичности (процент погибших парамеций) за время экспозиции 1 ч в исследуемой пробе при условии, что в контроле гибель не превышает 10 % [3]. Результаты представлены в *табл. 2*.

Таблица 2

Результаты биотестирования исследуемых объектов после адсорбционной доочистки

№ п/п	СОЖ	Адсорбент	Доза адсорбента, г/дм ³	рН, ед.	Токсичность, %
1	Эмульсол	ГАУ СКТ-3	10	7,3	40
2	Эмульсол	ГАУ СКТ-3	20	7,9	43
3	Автокат-2	ДГЖС 500°С	15	7,9	66
4	Автокат-2	ДГЖС 900°С	15	8,5	мутный
5	Автокат-2	ГАУ СКТ-3	40	7,5	23
6	Автокат-1	ГАУ СКТ-3	20	7,0	20
7	Автокат-1	ГАУ СКТ-3	10	6,0	мутный

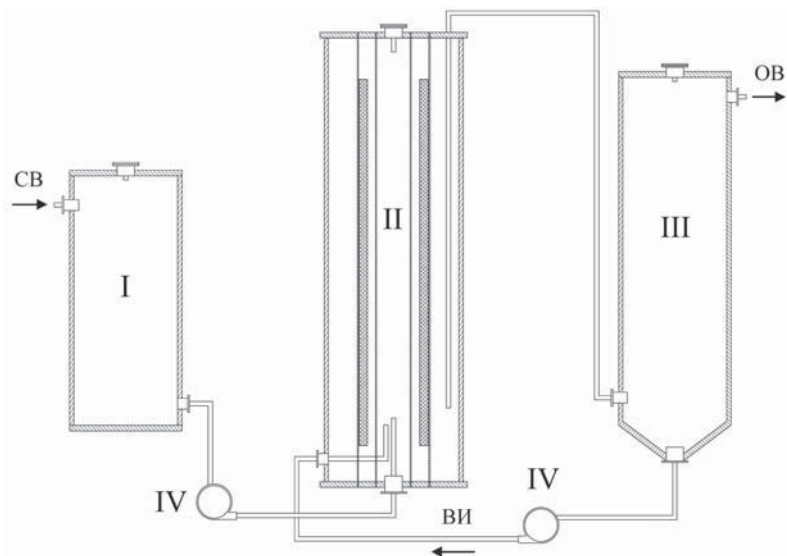


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для проведения биосорбции: I – усреднитель сточной воды; II – биосорбер; III – вторичный отстойник, IV – насос.

Таким образом, после адсорбционной доочистки сточных вод, содержащих продукты разделения отработанных СОЖ, токсичность воды значительно снижается. Результаты биотестирования показывают, что токсичность не превышает 50 % (за исключением доочистки от компонентов Автокат-2 на ДГЖС при 500 °С в количестве 15 г/дм³), следовательно, тестируемая вода не оказывает острого токсического воздействия (безвредное разбавление).

Биосорбционная доочистка. Для проведения исследований по биосорбционной доочистке сточных вод в динамических условиях разработана экспериментальная установка, принципиальную технологическую схему которой можно описать следующим образом.

Установка состоит из двух технологических линий, позволяющих проводить одновременно два эксперимента (рис. 1), она включает усреднитель 1 для сточной воды, биореактор 2, работающий по типу эрлифта, вторичный отстойник 3, насос 4. В усреднителе происходит подготовка сточной воды и питательных веществ, необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов анаэробного ила. Затем вода подается насосом 5 на основную стадию обработки – биосорбцию, протекающую в аппарате 2. Отсюда смесь воды и анаэробного ила из межтрубного пространства через специально сконструированный отвод поступает во вторичный отстойник 3, где происходит отделение ила от очищенной воды (осветление очищенной воды). Анаэробный ил из вторичного отстойника с помощью насоса 5 перекачивается обратно в биосорбер 2. Сточная вода

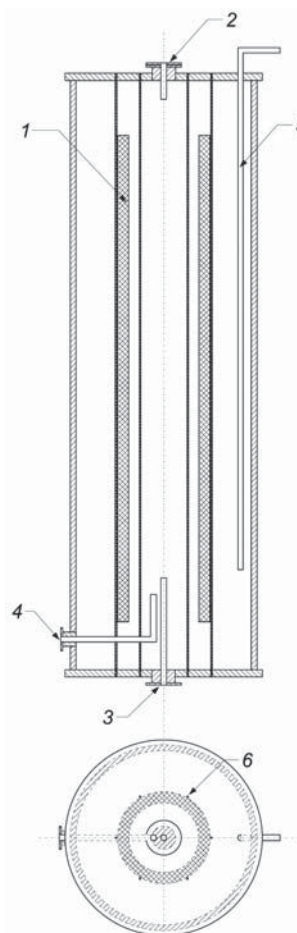


Рис. 2. Биосорбер со стационарным слоем адсорбента:

1 – полый сетчатый цилиндр с адсорбентом; 2 – штуцер для подачи иловой суспензии; 3 – штуцер подачи воды; 4 – штуцер рецикла ила; 5 – отвод очищенной воды; 6 – крепежные элементы.

подается насосом 4 из емкости 3 внутрь цилиндра с адсорбентом, а очищенная вода отводится насосом из межтрубного пространства реактора.

Аппарат работает по аналогии действия трубы эрлифта, выполненной в виде двойного металлического перфорированного каркаса из сетки, которая ограничивает некоторый объем внутри трубы. В свободное пространство между стенок полого сетчатого цилиндра помещен слой гранулированного адсорбента. Для организации биосорбционного процесса был разработан биосорбер со стационарным слоем адсорбента, для повышения эффективности которого предлагается внесение полимерных гранул во внутренний объем реактора, образующих псевдоожиженный слой. Для предотвращения износа гранулированный адсорбент загружается в специально сконструированный полый сетчатый цилиндр, закрепленный шестью спицами. В объем реактора вводятся полимерные гранулы в виде пористых тел сферической формы (плотность этих гранул чуть меньше или

равна плотности воды), которые защищают живые клетки от срезающих сил потока, в то же время они имеют развитую поверхность для биообращения, что обеспечивает естественное регулирование размера пленки и стабильность гранул. Поддержание ила и полимерных гранул в псевдооживленном состоянии обеспечивается за счет поступающего потока жидкости, чем достигаются хорошие условия для массообмена. При этом микроорганизмы активного ила развиваются на поверхности пористых гранул и адсорбентов, за счет чего повышается эффективность их работы. Кроме того, микроорганизмы ила, ведущие процесс обработки, обеспечивают регенерацию адсорбента в непрерывном режиме. Схема биосорбера представлена на *рис. 2*.

При сборке реактора в сетчатый стакан засыпается адсорбент. Затем в собранный биореактор заливается подготовленная иловая суспензия. Во вторичный отстойник заливается условно-чистая вода и с помощью насоса проводится рецикл анаэробного ила. Затем с помощью насоса подается сточная вода с питательными веществами из усреднителя. Периодически из вторичного отстойника производится отбор проб, которые анализируются на ХПК ускоренным методом.

Преимущества разработанного биосорбера с псевдооживленным слоем инертной загрузки с биопленкой и стационарным слоем гранулированного адсорбента:

- использование инертных и активных носителей биомассы, увеличение концентрации биомассы в единице объема реактора;
- активный массообмен, распределение нагрузки по всему объему реактора, вследствие чего увеличивается стабильность системы;
- отсутствие механического разрушения гранулированного адсорбента, биологическая регенерация адсорбента;
- активная анаэробно/аноксичная биологическая составляющая процесса биосорбции (в том числе в случае залповых концентраций);
- активная адсорбционная составляющая, играющая важную роль при непостоянстве концентраций жидкого отхода отработанной СОЖ;
- эффективное совмещение биологической и адсорбционной составляющих;
- возможность проведения процесса биосорбции как в непрерывном, так и в периодическом режимах;
- эффективное использование всей пористой поверхности гранулированного адсорбента.

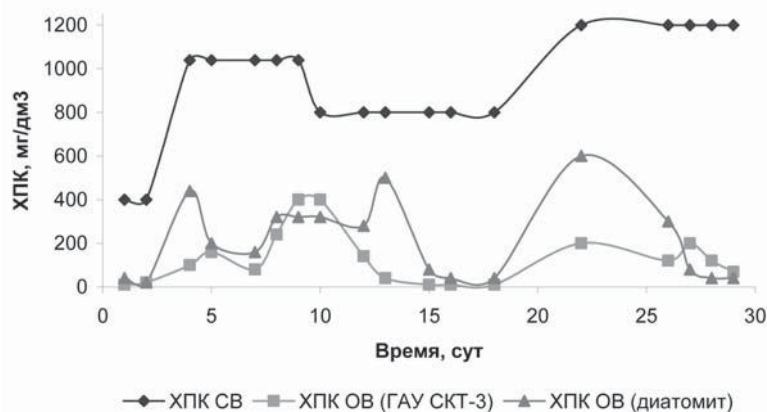


Рис. 3. Динамика биосорбционной обработки отработанной СОЖ с использованием ГАУ СКТ-3 и ДГЖС при 900 °C.

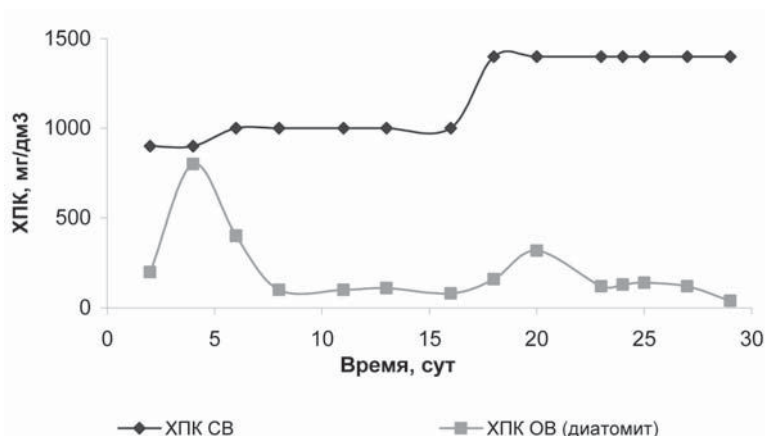


Рис. 4. Динамика биосорбционной обработки отработанной СОЖ с использованием ДГЖС при 500 °C.

Сущность биосорбционного метода обработки отработанной СОЖ заключается в ее анаэробном микробиологическом разложении микроорганизмами активного ила в присутствии адсорбентов.

Проведены экспериментальные исследования по динамике биосорбционной обработки отработанной СОЖ. Результаты исследований приведены на *рис. 3, 4*. С целью адаптации сообщества анаэробных микроорганизмов активного ила проводилось ступенчатое изменение значений ХПК отработанной СОЖ. В качестве адсорбента были использованы: ГАУ СКТ-3 и ДГЖС, прошедший термообработку при температуре 500 °C и 900 °C (из расчета 10 г/дм³). Начальная доза ила в первом эксперименте 2,8 г/дм³, во втором – 6,1 г/дм³. Процесс обработки в обоих случаях осуществлялся в течение 29 сут. При биосорбционном способе очистки микроорганизмы анаэробного ила быстрее адаптируются к загрязнению сточной воды, в результате чего система биосорбции раньше выходит на стабильный режим работы.



Система биосорбционной обработки с использованием в качестве адсорбента ГАУ СКТ-3 оказалась более приспособленной к повышенным нагрузкам, чем биосорбция с диатомитом. При повышении начального значения ХПК система с ГАУ СКТ-3 быстрее выходила на стабильный режим работы.

Заключение

Для реализации биосорбционного процесса разработан экспериментальный реактор со стационарным слоем адсорбента; предложена принципиальная схема экспериментальной установки для проведения биосорбции.

Показана возможность обезвреживания сточных вод независимо от состава с достижением нормативных показателей качества воды для организации оборотного цикла.

Вследствие удаления химических компонентов, прежде всего окисляемых органических

соединений, доминирующих в составе отработанных СОЖ, обеспечено снижение токсичности сточных вод.

Литература

1. Храмова И.А. Исследование мембранной очистки сточных вод с использованием материала отработанных пожарных рукавов / И.А. Храмова, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 4. С. 115-118.
2. Храмова И.А. Исследование мембранной очистки для обезвреживания жидкого отхода металлообработки – отработанной смазочно-охлаждающей жидкости / И.А. Храмова, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов // Журнал Экологии и промышленной безопасности (Вестник Татарстанского отделения Российской экологической академии) по материалам IV Межрегиональной научной конференции «Промышленная экология и безопасность», 2009. № 3-4. С. 116-118.
3. Методика. Определение токсичности отходов, почв, осадков сточных вод, сточных и очищенных сточных, поверхностных, грунтовых и питьевых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum*. Казань: Казанский государственный университет. 2000. 20 с.



I.A. Khramova, M.V. Shulaev

POST TREATMENT METHODS FOR WORKED OUT CUTTING FLUID DECOMPOSITION

Adsorption and biosorption post treatment of products of worked out cutting fluid separation process after membrane filtration was made. Advantages of biosorption method

have been shown with the possibility to decompose any cutting fluid regardless of its composition. Toxicity of water is proved to reduce after the adsorption stage.

Key words: worked out cutting fluid, adsorption, biosorption treatment, chemical oxygen demand (COD)

СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА **ЗООБЕНТОСА И ДРИФТА** БЕСПОЗВОНОЧНЫХ В СРЕДНЕЙ ЧАСТИ РЕКИ МЁША (ПЕСТРЕЧИНСКИЙ РАЙОН, РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН)

Исследованы сезонные изменения таксономического состава, численности и биомассы организмов зообентоса и дрефта в средней части р. Мёша. Показано, что сезонные изменения количественных показателей дрефта и бентоса зависят от уровня и температуры воды, погодных условий, положения местообитания относительно речного русла и от биологических ритмов гидробионтов. В донных сообществах преобладали личинки амфибиотических насекомых – хиромид, ручейников и поденок, в дрефте преобладали личинки двукрылых.

Введение

Численность, биомасса бентоса и интенсивность дрефта беспозвоночных в реках изменяются в течение года [1]. Сезонные изменения видового состава и количественных характеристик бентоса р. Мёша изучены в недостаточной степени, дрефт – пространственное перераспределение донных беспозвоночных вниз по течению потоками воды – в данном регионе не исследован. Это также относится к видовому составу и количеству зообентоса и дрефта в подлёдный период, а также к влиянию паводкового катастрофического дрефта на состав, численность и биомассу донных беспозвоночных. Цель работы – исследование сезонной динамики таксономического состава беспозвоночных, обилия зообентоса и дрефта в средней части р. Мёша.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили в средней части р. Мёша (Пестречинский район Республики Татарстан) в дневное время с мая 2008 по май 2009 гг. Зимой отбор проб проводили один, летом – два раза в месяц. Всего было заложено две станции в окрестностях пос. Чита (рис. 1). Станция 1 (ст. 1) представляет собой перекат с сильным течением, ниже достаточно спокойного участка. Грунты на станции представлены каменисто-галечными субстратами с налетом водорослей. Глубина составляет от 0,3 до 0,5 м в зависимости от уровня воды. Вторая станция (ст. 2) находится приблизительно в 1,5 км ниже по течению и расположена на мелководном участке с быстрым течением; в этом месте глубина реки невелика (0,5-0,7 м), таким образом, данная станция находится близко к руслу. Грунты – мелкий галечник, песок, глина. Температура воды на обеих станциях значительно варьировала – от 0 до 21 °С на ст. 1 и до 19 °С на ст. 2 (рис. 2). К концу мая вода прогревалась до 13 °С. Максимальное значение температуры воды наблюдалось в середине июля (21 °С на ст. 1). К концу августа температура воды в реке понизилась до 14 °С. Осенью продолжалось снижение температуры воды, которая достигла почти нулевой отметки в конце ноября (от 7 до 0 °С).

Г.С. Кашеваров*,
аспирант, ФГАОУ
ВПО Казанский
(Приволжский)
федеральный
университет

Г.И. Хабибуллина,
аспирант, ФГАОУ
ВПО Казанский
(Приволжский)
федеральный
университет

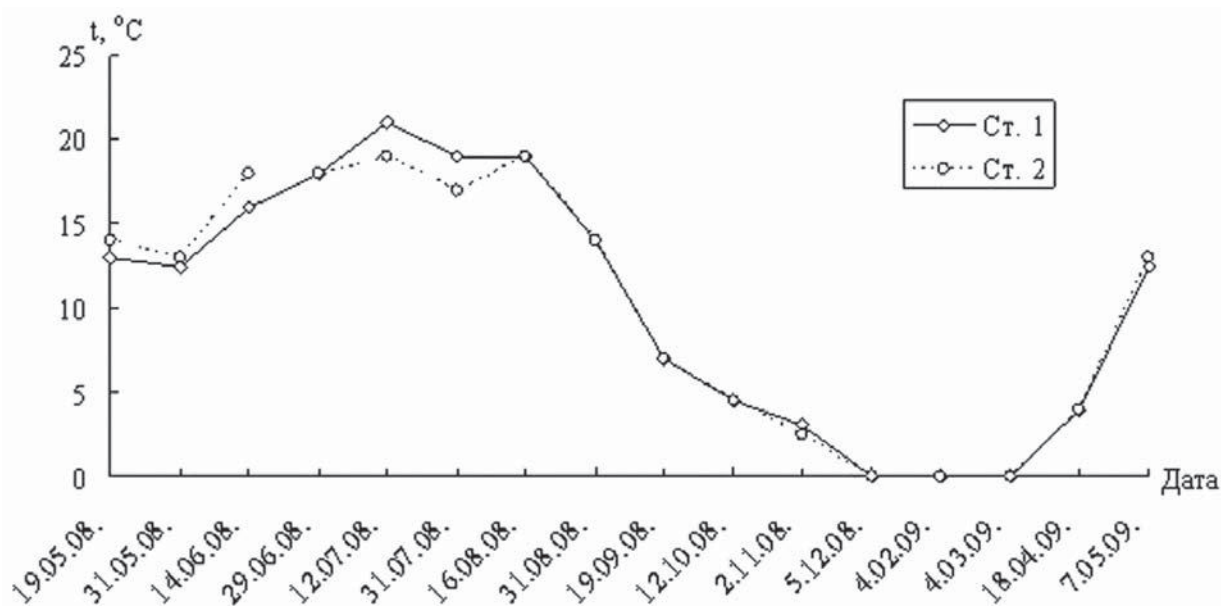
* Адрес для корреспонденции: kaschewarow@rambler.ru



Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб зообентоса и дрифта

Пробы зообентоса (по 2 повтора) отбирали по стандартным методикам скребком и количественной рамкой площадью $0,25 \text{ м}^2$; пробы дрифта отбирали ловушкой с прямоугольным входным отверстием $0,2 \times 0,3 \text{ м}$ и конусом из газа № 23. Ловушку полностью погружали в воду, располагая нижний край на 2-3 см выше дна. Камеральную обработку проб проводили по стандартной методике [2, 3]. Полученные величины численности и биомассы бентоса пересчитывали на 1 м^2 дна [4]. При количественной оценке дрифта учитывали число и биомассу организмов, пойманных ловушкой в течение 30 мин (2 повтора по 15 мин) [5, 6], полученные результаты пересчитывали на 1 м^3 воды, прошедшей через входное отверстие ловушки.

Рис. 2. Динамика температуры воды р. Мёши за период исследования



Всего собрано и обработано 60 проб зообентоса и 62 пробы дрифта.

Таксономический анализ проводили до видового или родового уровня (за исключением *Nematoda*, *Hydracarina*, ряда семейств *Diptera* и *Mollusca*). При определении насекомых использовали чаще всего личинки и имаго, реже – куколки.

Результаты и их обсуждение

За период исследования в зообентосе было обнаружено 100, а в дрифте 76 таксонов разного уровня, относящихся к группам *Hydrozoa*, *Nematoda*, *Oligochaeta*, *Hirudinea*, *Mollusca*, *Hydracarina*, *Crustacea* и *Insecta* (отряды *Ephemeroptera*, *Plecoptera*, *Hemiptera*, *Coleoptera*, *Trichoptera* и *Diptera*). Все крупные таксоны, за исключением класса *Crustacea*, были общими для бентоса и дрифта. В общей сложности 34,5 % таксонов общие для проб зообентоса и дрифта. В целом в составе зообентоса и дрифта преобладали двукрылые, на долю которых приходилось немногим более 50 % таксонов (рис. 3).

На ст. 1 было выявлено 65 таксонов в бентосе и 54 в дрифте, тогда как на ст. 2, где течение медленнее, состав беспозвоночных в зообентосе был богаче (77 таксонов), чем на ст. 1, а в дрифте беднее (48 таксонов).

Численность и биомасса бентоса на ст. 1 в течение года изменялись от $156,0 \text{ экз./м}^2$ и $0,31 \text{ г/м}^2$ до $656,0 \text{ экз./м}^2$ и $5,09 \text{ г/м}^2$, соответственно, в дрифте они изменялись от $6,2 \text{ экз./м}^3$ и $0,006 \text{ г/м}^3$ до $91,4 \text{ экз./м}^3$ и $0,528 \text{ г/м}^3$ (рис. 3). На ст. 2 данные показатели принимали значения от 188 экз./м^2 и $0,4 \text{ г/м}^2$ до 1826 экз./м^2 и $15,8 \text{ г/м}^2$ в бентосе и от

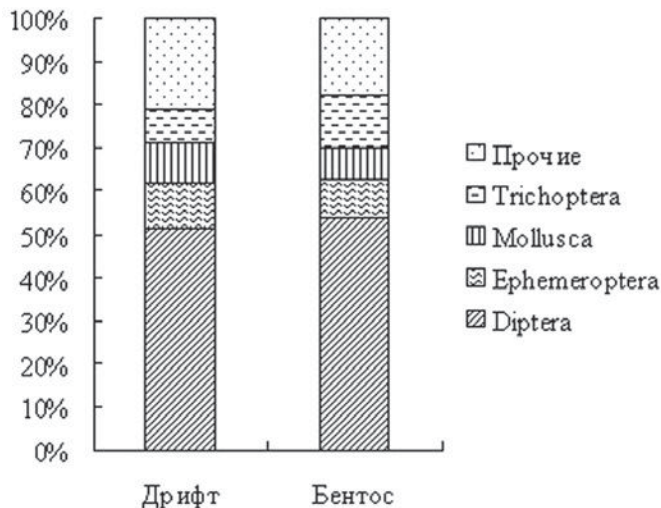


Рис. 3. Соотношение различных систематических групп беспозвоночных в дрифте и бентосе.

4,0 экз./м³ и 0,003 г/м³ до 178,8 экз./м³ и 0,175 г/м³ в дрифте, соответственно (рис. 4, 5).

На протяжении всего периода исследования наибольший вклад в общую численность вносили личинки двукрылых (в основном представленные хирономидами и симулидами), а также (в меньшей степени) личинки подёнок и ручейников. В дрифте явно преобладали насекомые (их доля приближалась к 100 %). По биомассе преобладали, в основном, те же группы; лишь иногда эта картина нарушалась спорадическим попаданием в пробы дрифта организмов с высокой индивидуальной массой (*Gastropoda*, *Coleoptera*, *Hirudinea*).

В мае 2008 г. по численности и биомассе на ст. 1 преобладали личинки двукрылых, а на ст. 2 – личинки подёнок, двукрылых и ручейников. В бентосе на обеих станциях были многочисленны личинки двукрылых, представленных, главным образом, личинками хирономид, а ручейников и поденок было гораздо меньше. Основу биомассы на ст. 1 составляли личинки ручейников, а на ст. 2 она складывалась за счет двустворчатых моллюсков, клопов, ручейников и двукрылых.

В июле на обеих станциях в бентосе по численности преобладали личинки двукрылых, на ст. 2 были многочисленны и личинки ручейников. В сентябре на ст. 1 отмечались максимальные численность и биомасса зообентоса (656 экз./м² и 5,09 г/м²). На ст. 2 численность и биомасса начали увеличиваться к концу ноября. В сентябре-октябре основу биомассы на ст. 1 составляли личинки двукрылых, в октябре-ноябре двустворчатые моллюски.

Зимой в донных сообществах на обеих станциях по численности и биомассе преобладали

личинки двукрылых и ручейников, на ст. 2 в биомассе большую роль также играли моллюски. На ст. 2 в этот период (февраль) наблюдались максимальные численность и биомасса зообентоса (1826 экз./м² и 15,8 г/м²). В середине апреля при температуре воды ~4 °С начался весенний паводок, приведший к резкому уменьшению численности зообентоса, которая после окончания паводка быстро восстановилась. В этот период (март–май 2009 г.) в донных сообществах на обеих станциях преобладали те же группы, что и в мае 2008 г.

Динамика интенсивности дрифта в течение года на обеих станциях в целом подчинялась общим закономерностям, однако на ст. 2 данные изменения происходили более резко; кроме того, наблюдались и некоторые другие отличия. В начале мая численность дрифта на ст. 1 достигала наивысших значений, после чего постепенно снижалась до минимума в конце июня. Значения численности дрифта на ст. 2 в начале мая были близкими к средним; к концу мая наблюдалось существенное возрастание этого показателя, после чего происходил спад численности, так же,

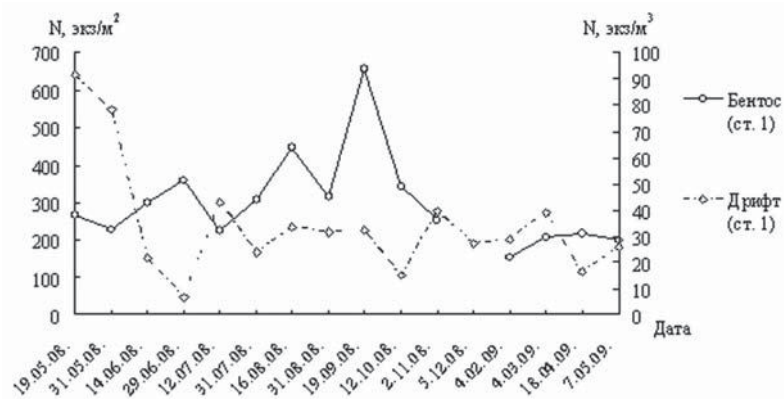


Рис. 4. Динамика численности бентоса (экз./м²) и дрифта (экз./м³) на ст. 1 за период исследования

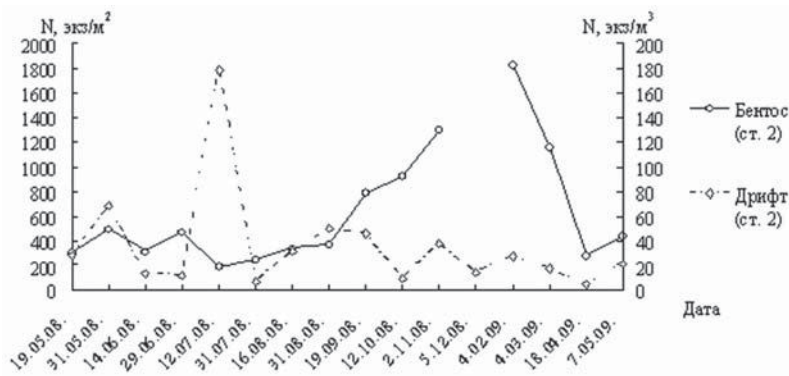


Рис. 5. Изменения количества бентоса (экз./м²) и дрифта (экз./м³) на ст. 2 за период исследования

как и на ст. 1. В середине июля на обеих станциях наблюдался всплеск численности дрефтующих беспозвоночных (более резкий на ст. 2, где этот показатель достигал максимальных значений), после чего численность дрефта на обеих станциях вновь снижалась. При этом на ст. 1 с конца июля до сентября численность дрефта подвергалась незначительным колебаниям и затем снижалась в октябре. На ст. 2 в тот же период численность дрефта возрастала до конца августа и снижалась к октябрю. Далее на обеих станциях активность дрефта повышалась в ноябре, а в зимний период наблюдался спад до фоновых значений. Численность дрефта несколько возрастала в марте, затем снижалась в апреле. В начале мая начинался рост значений этого показателя. На ст. 2 численность дрефта равномерно снижалась с начала февраля до середины апреля; после этого, как и на ст. 1, численность дрефта начинала расти.

Личинки хирономид были наиболее распространены в зообентосе исследованной реки, что характерно для малых рек региона [7]. Такая же картина наблюдается и в дрефте. Результаты настоящего исследования показали, что сезонные изменения численности и биомассы бентоса и дрефта взаимосвязаны. На ст. 1, которой предшествует участок с медленным течением, впоследствии сменяющийся стремнинами и перекатами, максимальные значения численности и биомассы дрефта наблюдаются в начале мая, после чего эти показатели убывают вплоть до конца июня; в то же время, количественные показатели бентоса снижаются от начала к концу мая, а в июне отмечается их рост. Данная картина, на наш взгляд, наблюдается вследствие того, что после прошедшего паводка часть бентосных организмов переходит в дрефт (катастрофический дрефт). Далее происходит стабилизация бентосных сообществ, и, как следствие, повышение их количественных показателей на фоне снижения показателей дрефта. В июле, напротив, наблюдается снижение количественных показателей бентоса и их возрастание для дрефта, что может быть объяснено влиянием двух факторов - массовым вылетом насекомых (и увеличением предимагинального дрефта) и прошедшим ливнем, обусловившим катастрофический дрефт гидробионтов. После этого и до сентября происходит восстановление количественных показателей бентоса и их рост, нарушающийся спадом численности и биомассы в конце августа, что, возможно, связано со вторым массовым вылетом амфибиотических насекомых; показатели дрефта в этот период претерпевают незначительные изменения.



После сентябрьского максимума наблюдается снижение количественных показателей бентоса, более резкое в период сентябрь-октябрь, когда температура воды снижается до 4 °С и бентосные организмы мигрируют в более благоприятные участки [8]; кроме того, в этот период на данной станции наблюдалось значительное падение уровня воды. К ноябрю уровень воды вновь поднялся, что повлекло за собой рост количественных характеристик дрефта; однако численность и биомасса бентоса продолжают снижаться. Далее эти характеристики бентоса стабилизируются, в то время как активность дрефта медленно возрастает до марта, а в апреле наблюдается её резкий спад (возможно, связанный с началом половодья) и затем стабилизация в мае.

На ст. 2, в основном, наблюдается прямая связь между изменениями количественных характеристик бентоса и дрефта. В мае численность и биомасса бентоса и дрефта возрастают от довольно низких до близких к среднегодовым, что, по-видимому, связано со стабилизацией после прошедшего паводка, когда количество бентоса и сносимых беспозвоночных резко сокращается, но восстановление происходит достаточно быстро [8]. Исключение составляют сентябрь и октябрь, когда температура воды снижается; в этот период значения количественных показателей донных сообществ возрастают, в то время как численность и биомасса дрефта снижаются. Увеличение обилия бентоса связано, вероятно, с вылуплением личинок из кладок и прекращением вылета имаго амфибиотических насекомых, а также с уменьшением интенсивности питания рыб в осенний период [9]. Из-за понижения температуры воды и стабилизации зообентоса снижается дрефтовая активность беспозвоночных. В зимний период численные показатели бентосных сообществ продолжают расти, что отражается и на дрефтовой активности, изменения которой следуют за изменениями численности и биомассы бентоса. Начиная с марта количественные характеристики и бентоса, и дрефта снижаются в связи с началом таяния снегов и приближением паводка, достигая минимумов в апреле. В мае данные показатели вновь начинают возрастать.

Заключение

В среднем течении р. Меша за период исследования в зообентосе обнаружено 100, а в дрефте 76 таксонов разного уровня, 34,5 % из которых – общие для бентоса и дрефта.

На обеих станциях и в бентосе, и в дрефте доминируют личинки двукрылых, ручейников и поденок.

Сезонные изменения количественных показателей бентоса и дрефта зависят от уровня и температуры воды, погодных условий, положения местообитания относительно речного русла и от биологических ритмов (массовый вылет) гидробионтов.

Максимальные значения численности и биомассы зообентоса наблюдаются на двух станциях в разное время: на ст. 1 в сентябре, на ст. 2 – в феврале, а минимумы этих показателей на ст. 1 в феврале, на ст. 2 – в середине июля; максимумы данных показателей для дрефта приходятся на май (ст. 1) и на середину июля (ст. 2), минимумы – на ст. 1 в июне и на ст. 2 в апреле, что может свидетельствовать об использовании бентосными организмами ст. 2 в качестве рефугиума.

Литература

1. Барышев И.А. Сезонная динамика бентоса и дрефта беспозвоночных организмов некоторых притоках Онежского озера / И.А. Барышев, А.Е. Веселов // Биол. внутр. вод. 2007. № 1. С. 80-86.
2. Жадин В.И. Методика изучения донной фауны водоемов и экологии донных беспозвоночных // Жизнь пресных вод СССР. 1956. Т. 4, Ч. 4. С. 279–376.

Ключевые слова:

зообентос,
дрифт,
малые реки,
Татарстан

3. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 242 с.

4. Комулайнен С.Ф. Методические рекомендации по изучению гидробиологического режима малых рек / С.Ф. Комулайнен, А.Н. Круглова, В.В. Хренников, В.А. Широков. Петрозаводск: Ин-т биол. КарНЦ АН СССР. 1989. 42 с.

5. Барышев И.А. Методики изучения дрефта гидробионтов в малых реках: обзор // Биология внутренних вод. Петрозаводск: Ин-т биологии КарНЦ РАН. 2006. № 3. С. 91-96.

6. Задорина В.М. Выбор экспозиции ловушки при сборе проб дрефта // Гидробиол. журн. 1987. Т. 23. № 2. С. 79-83.

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

8. Барышев И.А. Реофильные сообщества донных беспозвоночных притоков Онежского озера и Белого моря: Дис. ... канд. биол. наук. Петрозаводск. 2001. 146 с.

9. Сидоров Г.Л. Биологические основы воспроизводства печорской семги / Г.Л. Сидоров, А.Б. Захаров, В.Т. Мартынов и др. Сыктывкар: Коми фил. АН СССР. 1982. 30 с.



G.S. Kashevarov, G.I. Khabibullina

SEASONAL DYNAMICS OF ZOOBENTHOS AND INVERTEBRATE DRIFT IN THE MIDDLE PART OF RIVER MESHA (Pestrechinsky region, Tatarstan Republic)

Seasonal changes in taxonomic composition, zoobenthos and drift biomass in the middle part of the river Mesh have been investigated. It is shown that seasonal changes in quantitative indicators of drift and

benthos depend on the water level and water temperature, weather conditions, and biological rhythms of aquatic organisms. In bottom communities amphibiotic insect larvae such as chironomids, caddis

flies and mayflies dominated, while in the drift larvae of Diptera were in the majority.

Key words: zoobenthos, drift, small rivers, Tatarstan

ВОЗМОЖНОСТИ количественного **ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ВОДЫ** при использовании КОМПЛЕКТНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ СОВМЕСТНО С ПОЛЕВЫМ КОЛОРИМЕТРОМ

Описаны возможности проведения экспресс-исследований гидрохимических показателей с применением портативных мини-экспресс-лабораторий производства ЗАО «Крисмас+» совместно с полевым фотоколориметром «Экотест-2020». Такие исследования характеризуются высокой точностью в сочетании с уменьшением времени и трудозатрат, возможностью их проведения, как в стационарных, так и в полевых условиях.

Введение

Применение колориметрических методов для химического экспресс-анализа проб объектов окружающей среды в полевых условиях в ряде случаев оказывается малоэффективным вследствие недостаточной точности результатов, получаемых с использованием цветowych шкал окраски проб. При использовании подобных визуально-колориметрических методик фактическое значение относительной погрешности измерений концентрации химического компонента может достигать от 50-70 до 100 % и более, а соответствующие анализы считаются полуколичественными. Вместе с тем, в большинстве методов, реализованных в портативных комплектах производства ЗАО «Крисмас+», образующаяся в ходе анализа окрашенная проба может быть подвергнута не только визуальному колориметрированию по цветовой шкале, но и приборному колориметрированию. В результате приборного колориметрирования возникает аналитический сигнал, позволяющий выполнять количественные измерения. Практика химических измерений по стандартным колориметрическим методикам с использованием портативных фотоколориметров с автоном-

А.Г.Муравьев*,
кандидат химических наук, руководитель производственно-лабораторного комплекса, руководитель учебного центра, ЗАО «Крисмас+»

В.В.Данилова,
начальник производственно-лабораторного комплекса, ЗАО «Крисмас+»

Н.А.Осадчая,
заместитель начальника производственно-лабораторного комплекса, ЗАО «Крисмас+»



ном питанием взамен типовых лабораторных фотоколориметров широко распространена за рубежом [1]. В нашей стране практика подобных измерений, несмотря на их удобство и очевидную полезность, долгое время сдерживалась из-за отсутствия технологически отработанных и аттестованных отечественных полевых фотоколориметров, которые были бы современны (сопрягались с персональным компьютером), доступны по цене и имели бы подробную документацию для оператора. Особенно актуально приборное колориметрирование проб при исследовании образцов воды и почвы в полевых условиях [2, 3]. Именно отсутствие на рынке аналитических приборов доступных полевых колориметров мы считаем главным фактором, сдерживавшим применение колори-

* Адрес для корреспонденции: metodist-spb@mail.ru

метрических методов для количественных анализов в полевых условиях [4].

Следует отметить и такую тенденцию в оснащении химико-аналитических измерений, как использование полностью подготовленных к анализу реактивов и растворов, а также использование посуды и принадлежностей для анализа, выполненных на совершенно ином, нежели в традиционной российской химико-аналитической школе, эргономическом уровне [5].

Это делает доступными количественные химические измерения не только профессиональным аналитикам, но и широкой аудитории специалистов, не имеющих химико-аналитической подготовки (технологи, операторы, оперативные работники и т.п.), а также работникам сферы образования, где редко встретишь оснащенную химическую лабораторию [6]. И даже в хорошо оснащенных лабораториях, с широким приборным парком, применение экспресс-методов на основе тест-комплектов оказывается целесообразным, т.к. предоставляет первичную информацию о значении того или иного химического параметра, тем самым рационализируя процесс и создавая реальную экономию средств.

Именно этими признаками характеризуются производимые научно-производственным объединением ЗАО «Крисмас+» портативные комплекты для химического анализа, представленные разнообразными полевыми лабораториями, мини-экспресс-лабораториями, тест-комплектами. Однако если используемые в комплектах титриметрические методы имеют относительную погрешность не более $\pm 25\%$ и обеспечивают количественное определение химических веществ, то колориметрические методы, в их визуальном колориметрическом варианте, обеспечивают лишь полуколичественное определение.

В связи с появлением на российском рынке нескольких типов портативных полевых фотоколориметров появились возможности выполнения количественных измерений с применением всех методов, заложенных в полевые лаборатории, тест-комплекты и различные комплекты оборудования от ЗАО «Крисмас+» [7].

Специалистами производственно-лабораторного комплекса ЗАО «Крисмас+» проведена серия экспериментов, позволивших построить градуировочные характеристики, рассчитать угловые коэффициенты и определить диапазоны измерений (т.е. определить области линейности градуировочных характеристик) при использовании тест-комплектов в комплексе с фотоколориметром «Экотест-2020(8)» производства НПФ

А.А. Мельник,

кандидат педагогических наук, заместитель руководителя учебного центра, ЗАО «Крисмас+»

«Эконикс». Общая методика построения градуировочных характеристик соответствовала принятой в фотометрическом анализе [8].

Пример градуировочной характеристики, построенной для колориметрической методики определения ортофосфатов в воде (тест-комплект «Ортофосфаты»), приведен на *рис. 1*. Данное изображение, характерное и для других компонентов, получено в интерфейсе программы управления данными фотоколориметра «Этотест-2020(8)» при его использовании в режиме подключения к персональному компьютеру (программа прилагается к фотоколориметру).

Из приведенных на рисунке данных следует, что градуировочная характеристика практически линейна в диапазоне концентраций до 6,0 мг/л, подчиняясь известному уравнению $y=ax+b$,

причем систематическая составляющая «в» достаточно мала, хотя и имеет значимую величину. Возможность визуализации градуировочной характеристики, обеспечиваемая при измерениях ортофосфатов и других компонентов в воде с применением программного обеспечения фотоколориметра «Экотест-2020(8)», позволяет выявлять грубые ошибки и в то же время является удобной для оператора, минимизируя время выполнения операций.

Данные, полученные для ряда колориметрически определяемых компонентов с применением соответствующих тест-комплектов и иных изделий производства ЗАО «Крисмас+», приведены в *табл. 1*.

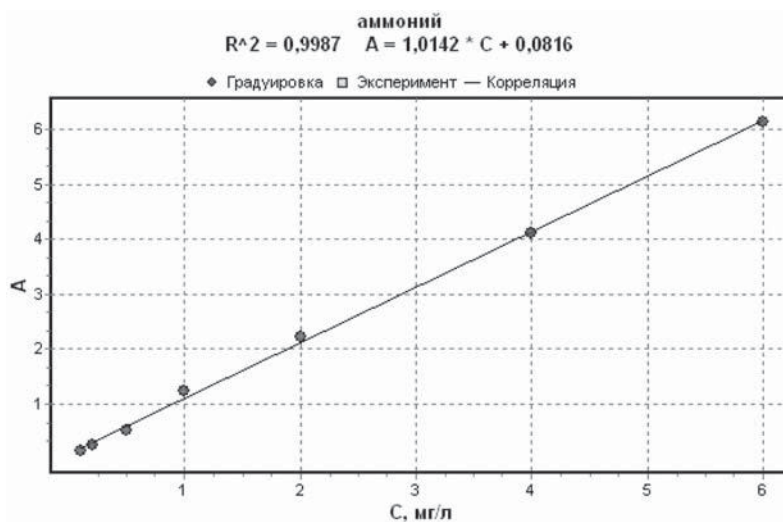


Рис. 1. Градуировочная характеристика, полученная для колориметрической методики определения в воде катиона аммония совместно с полевым колориметром «Экотест-2020(8)».

Обозначения: R^2 – квадрат коэффициента корреляции для текущих данных градуировки, А – оптическая плотность раствора, С – концентрация раствора.

Таблица 1

Сведения о методиках анализа воды с применением комплектных изделий производства ЗАО «Крисмас+» совместно с полевым колориметром «Экотест-2020(8)»

Определяемый компонент	Метод определения	Наименование изделия	Диапазон изменений, мг/л	Длина волны светодиода, нм
Алюминий	С алюминоном, в кислой среде, в присутствии сульфата аммония	ТК «Алюминий» ПКЛ «УКВ» КЛО «БЖЭ» Набор «НХС-вода»	0,03–4,0	525
Аммоний (вода природная и котловая)	С реактивом Несслера, в щелочной среде, в присутствии сегнетовой соли	ТК «Аммоний», «Аммоний КВ» ПКЛ «ВХЭЛ», «НКВ», «НКВ-Р», «НКВ-Рм», «РПЛ-почва», «УКВ»	0,1–6,0	400
Гидразин	С пара-диметил-аминобензальдегидом, в кислой среде	ТК «Гидразин» ПКЛ «УКВ»	0,05–1,7	400
Железо общее				
(вода природная)	С о-фенантролином, в кислой среде, в присутствии гидроксиламина солянокислого	ТК «Железо» ПКЛ «НКВ», «НКВ-Р», «УКВ» КЛО «КПЭ», «БЖЭ», «ЭОС» Набор «НХС-вода»	0,08–3,0	525
(вода котловая)	С сульфосалициловой к-той в щелочной среде в присутствии персульфата натрия	ТК «Железо КВ» ПКЛ «ВХЭЛ»	0,1–2,0	400
Нитраты (вода природная и котловая)	С порошком Zn, в кислой среде, в присутствии сульфаниловой к-ты и -нафтиламина	ТК «Нитраты» ПКЛ «НКВ», «НКВ-Р», «РПЛ-почва», «ВХЭЛ», «УКВ» КЛО «КПЭ», «БЖЭ», «ЭОС»	0,08–2,0	525
Нитриты	С реактивом Грисса, в кислой среде	ТК «Нитриты» ПКЛ «НКВ» КЛО «ЭОС»	0,02–0,9	525
Формальдегид	С ацетилацетоном, в кислой среде, в присутствии ионов аммония	ТК «Формальдегид» ПКЛ «УКВ»	0,03–0,5	525
Фосфаты (по PO_4^{3-})	С молибдатом аммония, в кислой среде, в присутствии $SnCl_2$	ТК «Ортофосфаты» ПКЛ «Фосфор», «НКВ-Р», «РПЛ-почва», «УКВ», «СЛКВ»	0,03–6,0	660
Цветность	Хром-кобальтовая шкала	ТК «Цветность» ПКЛ «НКВ-Р», «НКВ-Рм» КЛО «КПЭ», «БЖЭ»	40–1000 град. цветности	400

Примечание. Сокращения в таблице: ТК – тест-комплект, ПКЛ – портативная комплектная лаборатория, КЛО – комплект лабораторного оборудования.

Оценка показателей точности измерений, проведенная на основе сходимости данных при построении градуировочных характеристик, показала удовлетворительный коридор ошибок, не влияющий значимым образом на погрешность измерений в выбранном диапазоне концентраций. В результате проведенной работы выпущен сборник методик фотоколориметрического анализа 10 при-

оритетных химических компонентов, определяемых в воде и водных вытяжках [9]. Соответственно откорректирована техническая документация (руководства для оператора) на тест-комплекты и полевые лаборатории, а также комплекты оборудования на их основе в части введения разделов, описывающих операции при количественном колориметрическом анализе.

Полученные данные и результаты проведенной работы позволяют применять портативные комплекты производства ЗАО «Крисмас+» в полном объеме задач количественного химического анализа, что позволяет эффективно работать в полевых и лабораторных условиях различным группам потребителей, включая операторов, не имеющих профессиональной химико-аналитической подготовки.

Заключение

Таким образом, открываются новые возможности в количественных исследованиях гидрохимических показателей. Исследования могут производиться в полевых условиях непосредственно у объекта исследования без доставки проб в лабораторию.

Литература

1. Water analysis handbook. HACH Company, Loveland, Colorado, USA. 1992. (500) p.
2. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. 3-е изд. Санкт-Петербург: «Крисмас+», 2004. 248 с.
3. Муравьев А.Г. Оценка экологического состояния почвы. Практическое руководство / А.Г. Муравьев, Б.Б. Каррыев, А.Р. Ляндз-

Ключевые слова:

гидрохимия,
фотокolorиметр,
экспресс-анализ

берг/ Под ред. А.Г. Муравьева. 2-е изд. Санкт-Петербург: «Крисмас+», 2008. 216 с.

4. Муравьев А.Г. О применении тест-методов в укладках контроля химических параметров окружающей среды: тест-методы химического анализа. Саратов: «Научная книга», 2004. 30 с.

5. Комплектная полевая лаборатория «НКВ». Руководство по применению. Санкт-Петербург: «Крисмас+», 2008. 18 с.

6. Комплексная экологическая практика школьников и студентов. Программы, методики, оснащение. Учебно-методическое пособие / Под ред. Л.А. Коробейниковой, А.Г. Муравьева. 3-е изд. Санкт-Петербург: «Крисмас+», 2002. 268 с.

7. Красный Д.В. Новые аналитические приборы для фотометрии серии «ЭКОТЕСТ®» производства НПП «ЭКОНИКС» / Д.В. Красный, В.М. Бару // Экологические системы и приборы, 2007. № 10. С. 25-27.

8. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: «Химия», 1970. 343 с.

9. Сборник методик измерения массовой концентрации химических веществ фотометрическим методом с применением тест-комплектов совместно с фотокolorиметром типа «Экотест 2020». Санкт-Петербург: «Крисмас+», 2008. 83 с.



A.G.Muravev, V.V.Danilova, N.A. Osadchaya, A.A. Melnik

QUANTITATIVE RAPID ANALYSIS OF WATER BY FIELD COLORIMETER

The possibility of rapid hydrochemical indicator research using handheld mini-express-laboratory of CJSC «Krismas +» with the field photokolorimeter «Ecotest 2020» is

described. Such studies are characterized by high accuracy combined with a reduction of time and effort required for the research, the possibility of carrying

out measurements both in the stationary and in the field conditions.

Key words: hydrochemistry, photokolorimeter, express-analysis

ИССЛЕДОВАНИЕ экологического СОСТОЯНИЯ РЕКИ ЧОВЬЮ В ЧЕРТЕ ГОРОДА СЫКТЫВКАР

Исследовано содержание тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Fe, Pb, Mn, Co) в рыбе, донных отложениях и воде р. Човью. Показано, что в исследуемых компонентах экосистемы содержится кадмий в концентрациях, превышающих ПДК. Установлено, что донные отложения являются концентраторами тяжелых металлов.

Введение

Наибольшую нагрузку при загрязнении территории испытывают водные объекты, которые в силу своих особенностей являются концентраторами токсикантов [1, 2]. Основными антропогенными загрязнителями водной среды являются тяжелые металлы (ТМ) (Cu, Zn, Cd, Fe, Pb, Mn, Co и др.), которые обладают высокой токсичностью для живых организмов. Многие из элементов, причисляемых к группе ТМ, жизненно необходимы для живых организмов, токсичными они становятся лишь в высоких дозах, но имеется группа металлов, опасных даже в микроконцентрациях. Кроме того, металлы не подвергаются дальнейшему разложению, а лишь перераспределяются между биотическими и абиотическими компонентами, взаимодействуя с различными категориями живых организмов, мигрируя по общей цепи циркуляции веществ в водоеме [3].

В водные экосистемы атомы ТМ поступают из почв и горных пород в результате химического и микробиологического выщелачивания минералов, с паводковыми и дождевыми водами, а также при осаждении из атмосферы пылевых частиц и аэрозолей. Антропогенными источниками соединений ТМ для водных объектов служат предприятия энергетики, горнодобывающего и перерабатывающего комплекса, химические комбинаты, сельскохозяйственные предприятия, использующие химические средства защиты растений, в число которых входят и соединения ТМ [4].

В.В. Мазур,

аспирант кафедры биологии, ФБГОУ ВПО Сыктывкарский государственный университет

Г.Н. Доровских*,

доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой биологии, ФБГОУ ВПО Сыктывкарский государственный университет

Цель данной работы – оценить экологическое состояние р. Човью на основании изучения содержания тяжелых металлов в рыбе, донных отложениях (ДО) и воде.

В задачи исследования входило: установить содержание ТМ (Cu, Zn, Cd, Fe, Pb, Mn, Co) в гольяне *Phoxinus phoxinus* (L.), ДО и воде р. Човью; провести сравнительный анализ содержания приведенных химических элементов в объектах исследуемого водотока; установить возможные источники загрязнения р. Човью.

Материалы и методы исследования

Река Човью является левым притоком р. Вычегда, протекает в черте г. Сыктывкар, имеет длину 60 км, ширину русла 2–10 м; глубину 0,5–1,0 м. Русло захлавлено бытовым и строительным мусором. Грунт песчаный, местами с наилком.

Материалы собирали в 2009–2010 гг. Отлавливали 10–20 шт. гольяна, образцы высушивали в полевых условиях, помещали в пробирки без использования консервантов и доставляли в лабораторию. Подготовка к анализу включала измельчение исследуемых образцов до однородной порошкообразной массы. Вследствие такой подготовки каждая навеска для анализа содержала усредненные данные по 10–20 тушкам гольяна. Пробы ДО в лабораторию доставляли в пластиковой таре. Содержание металлов в пробах определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380 LV с энергодисперсионной рентгеновской приставкой Oxford INCA Energy 250. Данные по содержанию металлов в воде р. Човью были взяты из опубликованных источников [5–7].

Все данные обрабатывали статистически с применением t-критерия Стьюдента для

* Адрес для корреспонденции: opioni@syktsu.ru

независимых выборок, используя пакет статистических компьютерных программ. Критический уровень значимости при проверке статистических гипотез в исследовании принимали равным 0,05.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований выявлено, что в образцах рыбы и ДО концентрация металлов Pb, Mn и Co находится вне диапазона чувствительности используемой методики.

Особый интерес вызвало наличие кадмия в гольяне, воде и ДО р. Човью (табл. 1). Известно, что кадмий представляет собой один из самых опасных токсикантов (токсичнее свинца). Он содержится в мазуте и дизельном топливе, сплавах, гальванических покрытиях, кадмиевых пигментах, аккумуляторах и т.д. [8]. К антропогенным источникам кадмия относят различные отрасли промышленности и, в первую очередь, предприятия по добыче полезных ископаемых, цветной металлургии, теплоэлектростанции, транспорт, а также агротехническая деятельность. По данным [9] автотранспорт является главным источником загрязнения внешней среды кадмием в городах.

Кадмий является типичным политропным химическим агентом, способным взаимодействовать с множественными структурами клетки и вызывать спектр негативных биохимических сдвигов [10]. Проявления токсичности кадмия включают конкурентное замещение цинка в ряде металлоэнзимов и изменение их активности, нарушение обмена железа и кальция в организме [11, 12]. Также известно, что кадмий по химическим особенностям и поведению в природной среде сходен с цинком [4].

В воде р. Човью также содержится свинец, концентрация которого, особенно весной и осенью, превышает ПДК [13]. Свинец, по-видимому, поступает с выхлопными газами автомобилей, проезжающих по автомагистрали, расположенной рядом с рекой, затем тальми и дождевыми водами смывается в водоток [14].

Поступление кадмия и свинца в р. Човью носит хронический характер и может быть связано как с техногенными источниками (основной вклад вносит автотранспорт), так и с естественным геохимическим фоном приведенной территории [15].

В тушках гольяна кроме кадмия обнаружены Cu и Zn в концентрациях, превышающих соответствующие нормативы ПДК для пищевых продуктов [16]. Следует отметить,

что превышение ПДК в данном случае означает небезопасность употребления рыбы из р. Човью в пищу человеком и не отражает состояние здоровья рыб. Рост концентрации металлов происходит в ряду: Cd < Cu < Zn (P=0.05).

В ходе исследования выявлена корреляция в накоплении некоторых ТМ в ДО и воде р. Човью, которую можно представить в виде ряда: Fe >> Zn ≥ Cu > Cd. Данная закономерность связана с миграцией токсических веществ в системе «вода – ДО», определяющей процессы «вторичного загрязнения» и «самоочищения» водоемов [17-20]. В соответствии с данными [21] ПДК ТМ в ДО р. Човью превышено только для кадмия. При сравнении полученных результатов с ориентировочно-допустимыми концентрациями химических веществ в почве (ГН 2.1.7.2042-06) наблюдаются значительные превышения концентраций по всем исследуемым металлам.

Необходимо отметить, что наличие железа, меди и цинка в биотических и абиотических

Таблица 1

Содержание металлов в рыбе, воде и донных отложениях р. Човью

Рыба					
Элемент	ПДК _р	x	S _x	max	min
Cu, мг/кг сыр. массы	10,0	43,47	11,1	50,0	36,1
Zn, мг/кг сыр. массы	40,0	82,6	12,3	90,4	75,7
Cd, мг/кг сыр. массы	0,2	3,9	3,6	6,5	1,9
ДО					
Элемент	ОДК _п	x	S _x	max	min
Fe, мг/г сух. массы	не установлено	1,1	0,07	1,14	0,95
Cu, мг/г сух. массы	0,033	0,09	0,007	0,1	0,08
Zn, мг/г сух. массы	0,055	0,09	0,01	0,1	0,07
Cd, мг/г сух. массы	0,0001	0,03	0,02	0,05	0,01
Вода [5; 6; 7]					
Элемент (ион)	ПДК _в	x _{с/г}	max		
Fe ²⁺ + Fe ³⁺ , мг/дм ³	0,3	1,72	4,02		
Mn ²⁺ , мг/дм ³	0,1	0,24	0,29		
Cu ²⁺ , мг/дм ³	1,0	0,003	0,005		
Zn ²⁺ , мг/дм ³	5,0	0,016	0,021		
Pb ²⁺ , мг/дм ³	0,03	0,016	0,017		
Cd ²⁺ , мг/дм ³	0,001	<0,001	<0,001		

Примечание: x – среднее арифметическое; S_x – среднеквадратическое отклонение; min – минимум; max – максимум; x_{с/г} – среднегодовая концентрация; ПДК_в – предельно допустимые концентрации веществ в воде водоема для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315-03); ПДК_р – предельно допустимые концентрации веществ в продуктах питания (СанПиН 2.3.2.560-96); ОДК_п – ориентировочные допустимые концентрации химических веществ в почве (ГН 2.1.7.2042-06).

компонентах р. Човью обусловлено наличием указанных металлов в основных почвообразующих породах Северо-Востока европейской части России и, как следствие, присутствием данных элементов во всех водотоках Республики Коми [22].

Для сравнения и сопоставления содержания ТМ в рыбе, ДО и воде был произведен перерасчет концентраций Cu, Zn и Cd в единые единицы измерения – ммоль/кг (рис. 1). Выявлено, что в воде молярные концентрации указанных металлов минимальны. Основная масса меди и кадмия сосредоточена в ДО. Содержание цинка в рыбе и ДО одинаково. Уменьшение суммы молярных концентраций наблюдается в ряду: ДО - рыба - вода.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что экосистема р. Човью в настоящий момент подвергается интенсивной антропогенной нагрузке. Рыба и вода из данного водотока не пригодны для употребления в пищу из-за содержания высоких концентраций ТМ, в том числе особенно токсичных – кадмия и свинца. Концентраторами ТМ являются ДО. Вода р. Човью характеризуется повышенным содержанием железа, марганца и свинца. Наиболее вероятным источником загрязнения компонентов экосистемы р. Човью является автотранспорт.

Литература

1. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидроб. журнал. 1999. Т. 35. № 1. С. 22-42.
2. Даувальтер В.А. Оценка баланса тяжелых металлов (Ni и Cu) на водосборе субарктического озера (на примере Чунозера) / В.А. Даувальтер, Н.А. Кашулин, С.С. Сандимиров, Н.Е. Раткин // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12. № 3. С. 507-515.
3. Веницианов Е.В. Формы миграции тяжелых металлов и их влияние на качество воды в Куйбышевском водохранилище / Е.В. Веницианов, А.Г. Кочарян, Е.Г. Серенькая // Вода: экол. и технол. Матер. междуна. конгр. М. 1994. Т. 1. С. 98-105.
4. Осипова Л.А. Загрязнение вод Волго-Каспийского бассейна солями тяжелых металлов / Л.А. Осипова, С.А. Каргин, Ф.Ш. Ильзова, О.В. Веремеенко // Вестник АГТУ. 2008. № 3 (44). С. 126-131.
5. Лапицкая В.Ф. Мониторинг поверхностных вод // Экологический мониторинг:

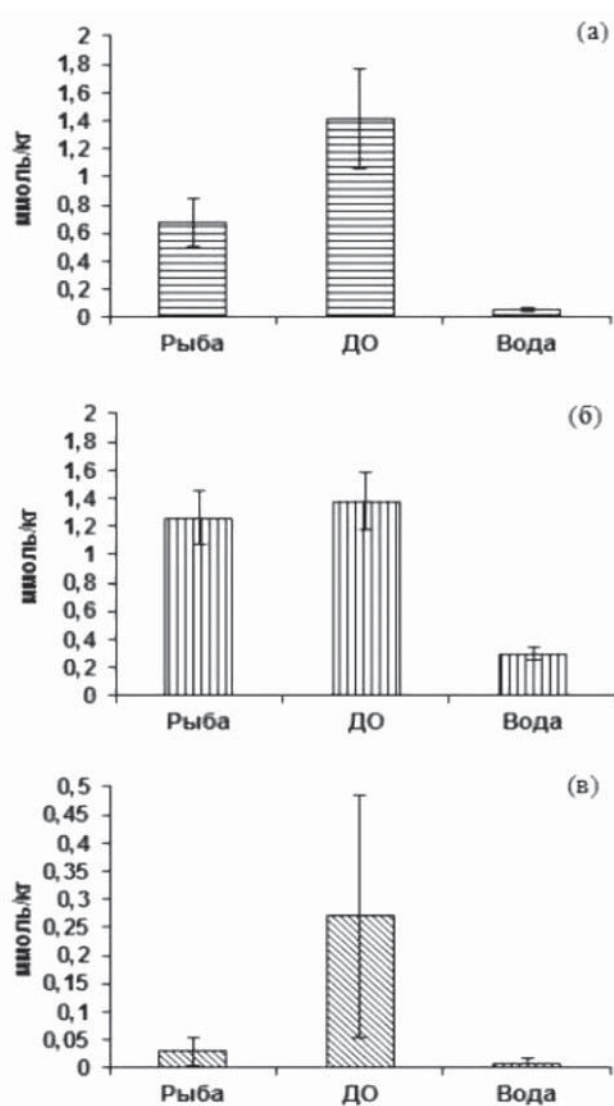


Рис. 1. Сравнение молярных концентраций (ммоль/кг) меди (а), цинка (б) и кадмия (в) в рыбе, донных отложениях в воде р. Човью.

учебно-методическое пособие / Под ред. В.М. Тарбаевой. Сыктывкар: Изд-во Сыктывкарского ун-та, 2002. С. 38-49.

6. Хохлова Л.Г. Химический состав поверхностных вод бассейна реки Вычегда // Вестн. Ин-та биол. Коми науч. центра УрО РАН. 2009. № 11. С. 14-17.

7. Федорова В.А. Изменчивость содержания и стока тяжелых металлов в бассейнах рек Вычегда и Сухона // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. 2010. № 2. С. 24-28.

8. Безносиков В.А. Оценка фоновое содержания тяжелых металлов в почвах Европейского Северо-Востока России / В.А. Безносиков, Е.Д. Лодыгин, Б.М. Кондратенко // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1064-1070.

9. Артомонова В.Г. Эколого-гигиенические аспекты охраны окружающей среды при загрязнении тяжелыми металлами / В.Г. Артомонова, Д.В. Пинчуков, О.Г. Плющ,

И.Е. Шварцман / 15-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Минск. 1993. Т. 4. С. 9–10.

10. Довженко Н.В. Окислительный стресс, индуцируемый кадмием, в тканях двусторчатого моллюска *Modiolus modiolus* // Биология моря. 2005. Т. 31. № 5. С. 358-362.

11. Брин В.Б. Возможности профилактики токсических эффектов кадмия металлокомплексом соли цинка – ацизолом / В.Б. Брин, Р.И. Кокаев, Х.Х. Бабаниязов, Н.В. Пронина // Вестник новых медицинских технологий. 2008. Т. 15. № 4. С. 213.

12. Галикеева А.Ш. Взаимосвязь содержания кадмия в биологических средах организма с воспалительно-дистрофическими изменениями в пародонте / А.Ш. Галикеева, А.И. Булгакова, Т.К. Ларионова, М.Ф. Галикеев // Медицинский Вестник Башкортостана. 2008. Т. 3. № 6. С. 14-16.

13. Беспмятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Л.: Химия, 1975. 456 с.

14. Доровских Г.Н. Содержание тяжелых металлов в организме гольяна *Phoxinus Phoxinus* (L.) в бассейнах рек Печора и Вычегда / Г.Н. Доровских, В.В. Мазур, А.П. Петраков // Пробл. иммун., патологии и охраны здоровья рыб. Расшир. матер. III Межд. конф. Борок, 2011. М.: Изд-во РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева, 2011. С. 292-296.

15. Мазур В.В. Металлы в экосистеме р. Большая Шайтановка / В.В. Мазур, Г.Н. Доровских // Современ. пробл. водной токсик.: матер. конф. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2011. С. 107-110.

Ключевые слова:

тяжелые металлы,
гольян *Phoxinus Phoxinus* (L.),
вода,
донные отложения,
р. Човью

16. Кузубова Л.И. Токсиканты в пищевых продуктах: аналитический обзор / Под ред. В.В. Власова. Новосибирск: ГПНТБ, 1990. 127 с.

17. Моисеенко Т.И. Механизмы круговорота природных и антропогенно привнесенных металлов в поверхностных водах Арктического бассейна / Т.И. Моисеенко, В.А. Даувальтер, И.В. Родюшкин // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 2. С. 231-243.

18. Отмахов В.И. Методика оценки экологической безопасности водного бассейна по загрязнению донных отложений // Бюллетень Томского политехнического университета. 2003. Вып. 36. № 9. С. 39- 41.

19. Долотов А.В. Оценка загрязнения тяжелыми металлами Увудьского Водохранилища / А.В. Долотов, М.В. Гапеева, Е.В. Козловский // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2007. 133. 1461-1470. Электронный ресурс: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/133.pdf>.

20. Толкачев Г.Ю. Оценка уровня загрязнения донных отложений Верхней Волги тяжелыми металлами в 1983-2000 гг. // Вода: химия и экология. 2009. № 1. С. 4-8.

21. Alyokhina T. Heavy metals in the bottom sediments rivers of the industrial regions / T. Alyokhina, A. Bobko, I. Malakhov // Environment and Health. 2007. № 3. P. 9-13.

22. Егошина Т.Л. Свинец в почвах и растениях Северо-востока европейской части России / Т.Л. Егошина, Л.Н. Шихова // Вестник ОГУ. 2008. № 10 (92). С. 135–141.



V.V. Mazur, G.N. Dorovskikh

INVESTIGATION OF THE ECOLOGICAL STATE OF RIVER CHOVYU WITHIN SYKTYVKAR CITY

The heavy metal content (Cu, Zn, Cd, Fe, Pb, Mn, Co) in fish, and bottom sediments and water of the river Chovyu has been analyzed. The studied components of the ecosystem

was shown to contain cadmium at concentrations exceeding the MPC. Bottom sediments were found to be heavy metal concentrators.

Key words: heavy metals, minnow *Phoxinus Phoxinus* (L.), water, bottom sediments, Chovyu river

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ

реки Ахурян в период 2007-2008 годы

С помощью удельно комбинаторного, канадского и орегонского индексов проведен анализ комплексной оценки качества воды для р. Ахурян в период 2007-2008 гг. Определены характер и уровень загрязненности речной воды для отдельных отборочных пунктов и сравнены вклады различных загрязнителей.

Введение

В сфере экологического исследования водных объектов большое внимание уделяется созданию средств интегральной оценки качества и использования воды. С помощью удельно комбинаторного, канадского и орегонского индексов [1-3] был проведен анализ комплексной оценки качества воды для р. Ахурян в период 2007-2008 гг. Индексный метод позволяет классифицировать качество воды водного объекта, сравнивать между собой разные отрезки водотока или данный водоток с другим.

Используя указанные методы, были определены характер и уровень загрязненности речной воды для отдельных отборочных пунктов и сравнены вклады различных загрязнителей. В качестве норматива использовались предельно допустимые концентрации (ПДК) для воды рыбохозяйственных водоемов [4].

Материалы и методы исследования

Отбор проб был проведен с 32, 33, 34 и 35 мониторинговых пунктов наблюдения качества воды р. Ахурян [5] в марте, апреле, июне, июле, августе 2007 г. и в марте, мае, июне, июле, августе, октябре и ноябре 2008 г. Отбор проб и консервирование проводились согласно методике [6-8].

Результаты и их обсуждение

Во взятых пробах воды р. Ахурян были определены в общем 57 показателей (согласно стандартам ISO и EPA [6, 8]), но в расчетах были использованы всего 17, выбор которых производился согласно обя-

зательному и рекомендуемому перечням [1]. По обязательному перечню были выбраны 12 показателей (растворенный в воде кислород, БПК₅, NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Cl⁻, SO₄²⁻) и по рекомендуемому – 5 (Na, Mg, Al, V, Cr).

Полученные данные показывают, что в течение 2007-2008 гг. вода р. Ахурян характеризовалась как слабощелочная. В двухлетний период в верхних течениях реки вода была мягкая (жесткость 1,5-3,0 мгэкв/л), содержание взвешенных веществ в основном выше нормы – среднегодовое 100 мг/л (ПДК=30 мг/л). Минерализация воды – малая, как и во всех горных реках. Так как р. Ахурян берет начало из имеющего малую минерализацию Арпиличского водохранилища, в верхних течениях минерализация воды малая и составляет 95-270 мг/л, а в нижних течениях сравнительно выше (в среднем 130-380 мг/л). Почти по всей длине реки и во всех гидрологических периодах в ионном составе воды преобладают, в основном, гидрокарбонатные ионы, на втором месте сульфатные и далее хлоридные.

В 2007 г. кислородный режим вод реки в целом удовлетворительный (6,0-9,5 мг/л), а в 2008 г. наблюдалось понижение содержания кислорода от истока до устья реки.

В течение 2008 г. в 34 (500 м ниже г. Гюмри) и 35 (500 м ниже с. Ервандашат) пунктах количество растворенного кислорода измерялось 10 раз, из которых в шести случаях содержание кислорода колебалось в пределах 3,24-5,90 мг/л.

Средние значения БПК₅ за исследуемый период для каждого пункта варьировались в пределах 3,1-4,0 мг/л, что ненамного превышало ПДК (БПК₅) = 3,0 мг/л).

Малые значения содержания кислорода и значения БПК₅, превышающие рыбохозяйственные нормы, свидетельствуют о наличии в воде органических загрязнителей и о плохом самоочищении.

Среднегодовые значения всех гидрохимических показателей, кроме концентраций Al,

К.Э. Гулян*,
соискатель,
Ереванский
государственный
университет

С.Г. Минасян,
заместитель
директора,
Центр мониторинга
воздействия
на окружающую
среду

Г.П. Пирумян,
доктор технических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой
«Экологическая
химия»,
Ереванский
государственный
университет

* Адрес для корреспонденции: siledi@ysu.am

Fe, V, Cr, Mn и Cu, находятся в пределах рыбохозяйственных норм. Концентрация вышеперечисленных элементов в течение всего года от истока до устья реки почти не изменялась и превышала ПДК: Cu – в 2-4 раза (ПДК(Cu) = 0,001 мг/л), Fe – в 2-6 раз (ПДК(Fe) = 0,5 мг/л), Cr – в 3-6 раз (ПДК(Cr) = 0,001 мг/л), Mn – в 4-8 раз (ПДК(Mn) = 0,01 мг/л), V – в 10 раз (ПДК(V) = 0,001 мг/л) и Al – в 20-30 раз (ПДК(Al) = 0,04 мг/л).

Из анализа полученных данных следует, что для вод р. Ахурян содержания элементов являются фоновыми и обусловлены геохимическими и гидрогеохимическими особенностями местности и водосборного бассейна. В рассматриваемый период биогенные формы азота, в основном, превышали рыбохозяйственные нормы. Повышение концентрации ионов аммония и нитратов обычно указывает на свежее загрязнение, в то время как увеличение содержания нитратов – на загрязнение в предшествующее время. Все формы азота, включая и газообразную, способны к взаимным превращениям.

Присутствие в незагрязненных поверхностных водах ионов аммония связано, главным образом, с процессами биохимической деградации белковых веществ, дезаминирования аминокислот, разложения мочевины под действием уреазы. Основными источниками поступления ионов аммония в водные объекты являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, поверхностный сток с сельхозугодий в случае использования аммонийных удобрений, а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности. В стоках промышленных предприятий содержится до 1 мг/дм³ аммония, в бытовых стоках – 2-7 мг/дм³, с хозяйственно-бытовыми сточными водами в канализационные системы ежедневно поступает до 10 г аммонийного азота (на одного жителя). Токсичность аммония возрастает с повышением рН среды [9].

Повышенная концентрация ионов аммония может быть использована в качестве индикаторного показателя, отражающего ухудшение санитарного состояния водного объекта, процесса загрязнения поверхностных и подземных вод, в первую очередь, бытовыми и сельскохозяйственными стоками.

В поверхностные воды магний поступает в основном за счет химического выветривания и растворения доломитов, мергелей и других минералов. Значительные количества магния могут поступать в водные объекты со сточными водами металлургических, силикатных, текстильных и других предприятий [9].

В период 2007-2008 гг. превышение ПДК в воде р. Ахурян в различных мониторинговых пунктах наблюдалось из 17 определяемых показателей по 10-12 показателям химического состава воды. Характеристика и уровень загрязненности воды р. Ахурян по пунктам наблюдений приведены в *табл. 1-4*.

Согласно классификации воды по повторяемости случаев загрязненности [1], загрязненность воды по ингредиентам Fe, Cu, V,

Таблица 1

Характеристика и уровень загрязненности воды р. Ахурян в пункте 32 в течение 2007-2008 гг.

Ингредиенты и показатели загрязненности	Характеристика загрязненности воды		Уровень загрязненности воды	
	2007	2008	2007	2008
БПК ₅	Устойчивая	Устойчивая	Низкий	Низкий
N(NO ₂ ⁻)	Характерная	Устойчивая	Средний	Низкий
N(NH ₄ ⁺)	Неустойчивая	Неустойчивая	Средний	Средний
Fe	Характерная	Характерная	Средний	Низкий
Cu	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Zn	Устойчивая	-*	Низкий	-
V	Характерная	Характерная	Высокий	Средний
Mn	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Al	Характерная	Характерная	Высокий	Высокий
Cr	Характерная	Характерная	Средний	Средний

Примечание: *-по данному элементу загрязненности не наблюдалось

Таблица 2

Характеристика и уровень загрязненности воды р. Ахурян в пункте 33 в течение 2007-2008 гг.

Ингредиенты и показатели загрязненности	Характеристика загрязненности воды		Уровень загрязненности воды	
	2007	2008	2007	2008
БПК ₅	Устойчивая	Характерная	Низкий	Низкий
N(NO ₂ ⁻)	Устойчивая	Неустойчивая	Низкий	Низкий
N(NH ₄ ⁺)	Неустойчивая	Неустойчивая	Низкий	Низкий
Fe	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Cu	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Zn	Устойчивая	Неустойчивая	Низкий	Низкий
V	Характерная	Характерная	Высокий	Высокий
Mn	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Al	Характерная	Характерная	Высокий	Высокий
Cr	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Ni	-*	Неустойчивая	-	Низкий

Примечание: *-по данному элементу загрязненности не наблюдалось

Таблица 3

Характеристика и уровень загрязненности воды р. Ахурян в пункте 34 в течение 2007-2008гг.

Ингредиенты и показатели загрязненности	Характеристика загрязненности воды		Уровень загрязненности воды	
	2007	2008	2007	2008
БПК ₅	Характерная	Устойчивая	Низкий	Низкий
N(NO ₂ ⁻)	Характерная	Характерная	Низкий	Средний
N(NH ₄ ⁺)	Характерная	Устойчивая	Средний	Средний
Fe	Характерная	Характерная	Средний	Низкий
Cu	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Zn	Неустойчивая	-*	Средний	-
V	Характерная	Характерная	Высокий	Высокий
Mn	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Al	Характерная	Характерная	Высокий	Высокий
Cr	Характерная	Устойчивая	Средний	Низкий
Ni	Неустойчивая	-	Низкий	-
Mg	Неустойчивая	-	Низкий	-

Примечание: *- по данному элементу загрязненности не наблюдалось

Таблица 4

Характеристика и уровень загрязненности воды р. Ахурян в пункте 35 в течение 2007-2008 гг.

Ингредиенты и показатели загрязненности	Характеристика загрязненности воды		Уровень загрязненности воды	
	2007	2008	2007	2008
БПК ₅	Характерная	Характерная	Низкий	Низкий
N(NO ₂ ⁻)	Неустойчивая	Характерная	Низкий	Средний
N(NH ₄ ⁺)	-*	Неустойчивая	-	Низкий
Fe	Характерная	Характерная	Средний	Низкий
Cu	Характерная	Характерная	Средний	Низкий
Zn	Устойчивая	-	Средний	-
V	Характерная	Характерная	Высокий	Средний
Mn	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Al	Характерная	Характерная	Средний	Средний
Cr	Характерная	Устойчивая	Средний	Средний
Ni	Устойчивая	-	Средний	-
Mg	Неустойчивая	-	Низкий	-

Примечание: *- по данному элементу загрязненности не наблюдалось

Mn, Al, Cr и Ni определяется как “характерная”. Уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. По БПК наблюдался низкий уровень загрязненности воды. Согласно данным, приведенным в табл. 5, наибольшую долю в общую оценку степени

загрязненности воды вносят соединения алюминия, ванадия, марганца, железа, хрома и меди. Общие оценочные баллы этих ингредиентов позволяют относить их к критическим показателям загрязненности воды этого водного объекта, на которые нужно обратить особое внимание при планировании и осуществлении водоохраных мероприятий. К тому же, согласно классификации А.Н. Перельмана, по биологической кумулятивности Mn и Cu являются сильно кумулятивными элементами, а Cr - слабо кумулятивным [10].

Таким образом, степень загрязненности воды р. Ахурян в исследуемый период характеризовалась как высокая, что обусловлено превышением допустимых значений по восьми ингредиентам (табл. 5). Из этого числа особо выделяются своим высоким загрязняющим эффектом шесть показателей химического состава воды: Al, V, Mn, Fe, Cu и Cr. По каждому из них наблюдалась характерная загрязненность высокого или среднего уровня (табл. 1-4).

На основе мониторинговых данных 2007-2008 гг. рассчитаны удельно комбинаторный индекс загрязнения воды (УКИЗВ), канадский (КИКВ) и орегонский (ОИКВ) индексы качества воды р. Ахурян (табл. 6).

При оценке качества воды числовое значение орегонского индекса за два года изменялось, оставаясь в пределах V класса (экстремально грязная).

Орегонский индекс определялся шестью параметрами качества воды: температура, рН, растворенный кислород, БПК₅, минерализация, сумма аммонийного и нитратного азота. Обычно орегонский индекс показывает низкие значения и низкую оценку качества воды, что обусловлено методическими особенностями и более строгим подходом к нормативам. Например, ПДК для нитратного азота в 9 раз меньше действующих нормативов в Республике Армения. Орегонский индекс более чувствителен к изменению содержания азотных загрязнителей и особенно выявляет загрязненность воды биогенными формами азота [3].

При оценке качества воды другими методами и при сравнении индексов УКИЗВ и КИКВ лишь в одном случае, в пункте 32 за 2007 г., наблюдается несовпадение - IV класс (грязная) и V класс (экстремально грязная), соответственно.

Заключение

Результаты комплексной оценки качества воды реки Ахурян за период 2007-2008гг. показывают, что река загрязнена органи-

Таблица 5

Вклад различных загрязнителей в общую загрязненность воды р. Ахурян по пунктам в 2007-2008 гг.

Ингредиенты и показатели загрязненности	2007 год				2008 год			
	№ 32	№ 33	№3 4	№3 5	№ 32	№ 33	№ 34	№3 5
O ₂	2,68	0	2,99	0	0	0	3,20	5,54
БПК ₅	5,37	5,13	5,69	4,27	4,33	5,55	4,98	4,93
N(NO ₂ ⁻)	8,23	5,95	7,70	3,50	6,32	5,31	10,04	8,10
N(NO ₃ ⁻)	0	0	0	5,71	0	0	0	0
N(NH ₄ ⁺)	5,90	2,60	8,47	0	5,63	4,00	9,05	4,51
Al	15,91*	15,06	15,82	8,09	13,06	15,22	12,78	10,99
Fe	8,70	9,41	10,02	9,04	7,91	9,63	7,88	2,75
Cu	8,49	9,63	8,95	9,01	8,06	9,67	8,70	7,98
Zn	4,92	6,30	5,32	7,27	0	2,22	0	0
Ni	0	0	2,68	8,65	0	2,23	0	0
Mn	9,56	11,50	11,45	10,60	9,45	10,79	9,13	8,38
V	12,45	12,58	12,39	12,43	11,20	12,61	12,20	10,90
Cr	8,21	8,84	8,69	11,34	8,01	8,90	6,68	7,07

Примечание: * - отмечены наибольшие вклады загрязнителей в общую оценку степени загрязненности воды.

ческими загрязнителями, о чем свидетельствуют низкое содержание в воде кислорода и высокие значения БПК₅. Воды реки также загрязнены ионами аммония и нитратов. Повышенная концентрация ионов аммония может быть использована в качестве индикаторного показателя, отражающего ухудшение санитарного состояния водного объекта, процесса загрязнения поверхностных и подземных вод, в первую очередь, бытовыми и сельскохозяйственными стоками.

Элементный анализ проб реки Ахурян показало, что среднегодовые значения всех гидрохимических показателей, кроме концентраций Al, Fe, V, Cr, Mn и Cu, находятся в пределах рыбохозяйственных норм. Согласно классификации воды по повторяемости случаев загрязненности, загрязненность воды по ингредиентам Fe, Cu, V, Mn, Al, Cr и Ni определяется как "характерная". Содержание этих элементов в реке являются фоновыми и обусловлены геохимическими и гидрогеохимическими

Таблица 6

Значения УКИЗВ, КИКВ и ОИКВ р. Ахурян

Пункт наблюдений, год	УКИЗВ	КИКВ	ОИКВ
№ 2, 2007 г.	5,32. IV класс, разряд "б" (грязная)	35,0. V класс (экстремально грязная)	19,2. V класс (экстремально грязная)
№ 32, 2008 г.	4,35. IV класс, разряд "а" (грязная)	46,3. IV класс (грязная)	26,7. V класс (экстремально грязная)
№ 33, 2007 г.	4,83. IV класс, разряд "в" (экстремально грязная)	38,6. V класс (экстремально грязная)	18,7. V класс (экстремально грязная)
№ 33, 2008 г.	5,07. IV класс, разряд "в" (экстремально грязная)	39,5. V класс (экстремально грязная)	26,5. V класс (экстремально грязная)
№ 34, 2007 г.	5,56. IV класс, разряд "в" (экстремально грязная)	30,6. V класс (экстремально грязная)	16,1. V класс (экстремально грязная)
№ 34, 2008 г.	4,98. IV класс, разряд "в" (экстремально грязная)	38,7. V класс (экстремально грязная)	18,9. V класс (экстремально грязная)
№ 35, 2007 г.	5,51. IV класс, разряд "г" (экстремально грязная)	39,6. V класс (экстремально грязная)	16,1. V класс (экстремально грязная)
№ 35, 2008 г.	4,19. IV класс, разряд "а" (грязная)	59,9. IV класс (грязная)	26,6. V класс (экстремально грязная)

кими особенностями местности и водосборного бассейна.

На основе мониторинговых данных 2007-2008 гг. по канадским (КИКВ) и орегонским (ОИКВ) индексам качества воды р.Ахурян соответствуют к V классу (экстремально грязная), а по удельно комбинаторный индексу (УКИЗВ) - IV классу (грязная).

Литература

1. Организация и функционирование мониторинга качества воды р. Северский Донец на территории России и Украины. /Под ред. Никанорова А.М. Ростов-на-Дону: Изд-во?, 2004.
2. CCME water quality index technical report. Excerpt from publication No. 1299; Winnipeg, 2001.
3. Curtis G.C. Oregon Water Quality Index: a tool for evaluating water quality management effectiveness // J. of the American Water Resources Association/ 2001. V . 37. № 1.
4. Рыбоохрана. Сборник нормативных актов. Министерство рыбного хозяйства СССР. М.: Юрид. Лит. 1988.
5. Наблюдательные пункты качества и количества воды в Армении: Министерство охра-

Ключевые слова:

индексы качества воды,
сточные воды,
комплексная оценка,
уровень загрязненности,
характер загрязненности воды

ны природы Республики Армения, Агентства гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды, 2003.

6. Фомин Г.С. Вода: Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.:Энциклопедический справочник, 2000.

7. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Главное управление гидрометеорологической службы при совете Министров СССР. Гидрохимический институт: Гидрометеоиздат, 1977.

8. Standard methods for examination of water and wastewater, 20th edition. Ed. by Clesceri L.S., Greenberg E.A., Eaton A.D. Washington, 1998.

9. Хараев Г.И. Методическое пособие по дисциплине «Экологический мониторинг»: Учебное пособие / Г.И. Хараев, С.С. Ямпиров, Б.Б. Танганов, А.Г. Хантургаев / Под ред. Г.И.Хараева. Улан-Уде: Изд-во ВСГТУ, 2004.

10. Пачаджанов Д.Н. Гидрохимия поверхностных вод Таджикистана / Д.Н. Пачаджанов, Д.А. Патица. Душанбе, 1999.



K.E. Ghulyan, S.G. Minasyan, G.P. Pirumyan

WATER QUALITY DETERMINATION OF RIVER AKHURYAN WITHIN PERIOD OF 2007-2008

The analysis were carried out of complex assessment of water of the river Akhuryan for 2007-2008, used Specific Combinator, Canadian and Oregon Water Quality Indexes.

Nature and level of the separate pollutants of water in 4 points has been determined, and their input in the pollution has been compared.

Key words: water quality indexes, wastewater, complex assessment, pollution level, nature of water pollution