

Название журнала	ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	6



Название статьи		Страницы	Цит.
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ			
	ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ВОДУ НОВОСИБИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Папина Т.С., Третьякова Е.И., Эйрих А.Н.	3-9	3
	ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ОТВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СТОКА И ГРУНТОВЫХ ВОД В ВОДОЕМЫ Юдина И.Г.	10-13	0
	О СВЯЗИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕКЕ СО СТОКОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Монахов С.К.	14-20	0
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ			
	ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ТЕХНОГЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ МЕТОДАМИ БИОТЕСТИРОВАНИЯ И БИОИНДИКАЦИИ Олькова А.С., Скугорева С.Г., Вараксина Н.В., Цепелева М.Л., Адамович Т.А.	21-28	1
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД			
	ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ И РАДИОНУКЛИДЫ Гонтар И.А., Козлов К.Б., Лавров Б.А.	29-36	2
	МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА АНАЭРОБНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ Шевченко Л.П., Шестопалова О.Е.	37-42	0
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ			
	БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ НАКОПЛЕНИЯ КАДМИЯ В ОРГАНИЗМЕ РЫБ Флерова Е.А.	43-47	0
ГИДРОБИОЛОГИЯ			
	МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ У РЫБ САРАТОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Минеев А.К.	54-60	4
	РАЗРАБОТКА РЕГИОНАЛЬНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОДЫ ВОДОЕМОВ И ВОДОТОКОВ КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЗООПЛАНКТОНА Семенова А.С.	61-69	1
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ			
	КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ РАСХОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ ГЛИНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ Ануров С.А., Анурова Т.В., Секу Б., Алуи С.М.	70-75	0
	ОСОБЕННОСТИ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ОСАДКА СВЕКЛОСАХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА Зуева С.Б., Матющенко И.Н., Ноздрин Е.О.	76-79	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ			
	ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ДОПИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНАМИ, ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ СВИНЦА В ВОДНЫХ СРЕДАХ Зарубин И.В., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Замараева Н.В.	80-85	3
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ			
	КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ	86-91	0

	<i>Цыбикова Б.А., Будаев С.Л., Батоева А.А.</i>		
SHORT COMMUNICATIONS			
	МОНИТОРИНГ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН <i>Холмирзоева М.О., Раджабова А.С., Буранова С.А., Норматов И.Ш.</i>	92-96	0
	ИССЛЕДОВАНИЕ МОРСКОГО ОБРАСТАНИЯ НА ОПОРАХ КАНАТНОЙ ДОРОГИ В ЗАЛИВЕ НЯЧАНГ, ВЬЕТНАМ <i>Полтаруха О.П.</i>	97-106	1
	КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛЕТУЧИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ CERATORHYLLUM DEMERSUM L. ВО ВРЕМЯ ПЛОДНОШЕНИЯ <i>Курашов Е.А., Крылова Ю.В., Митрукова Г.Г.</i>	107-116	5
	ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗВЕШЕННЫХ МИКРОЧАСТИЦ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ Г. ХАБАРОВСК <i>Голохваст К.С., Алейникова Е.А., Никифоров П.А., Гульков А.Н., Христофорова Н.К.</i>	117-122	13

ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ВОДУ Новосибирского водохранилища

Рассматривается распределение биогенных элементов в системе поровой раствор донных отложений – водный поток.

Показано, что донные отложения, находящиеся в восстановительных условиях, являются источником поступления биогенных веществ в водную толщу

Новосибирского водохранилища в осенне-летний период.

Вклад элементов относительно речного стока составляет для фосфат-ионов 1,6-4,7 %, железа 0,2-46 %, ионов аммония 20-89 % и марганца 23-334 %.



Введение

В большинстве случаев основными источниками поступления в поверхностные воды загрязняющих веществ являются поверхностный смыв с водосборной площади и сточные воды. При этом негативное влияние водосборной площади и сточных вод наиболее неблагоприятно сказывается на малых реках и водоемах, в то время как крупные реки и водоемы за счет процессов разбавления и самоочищения в большинстве случаев успешно справляются с существующей антропогенной нагрузкой. С другой стороны, в крупных водных объектах формирование химического состава поверхностных вод (минеральный состав, биогенные элементы, микроэлементы) в первую очередь связано с обменными процессами в системе «поверхностная вода – ложе водоема (коренные породы + донные осадки)», а также подземным стоком и внутриводоемными процессами.

В последнее время в отечественной литературе при оценке формирования качества поверхностных вод основное внимание уделяют стоку веществ с водосборной площади, при этом донные отложения (ДО) рассматривают только в качестве депо поступающих в воду загрязняющих веществ. Напротив, в

Т.С. Папина*,
доктор химических наук, начальник химико-аналитического центра, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

Е.И. Третьякова,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

зарубежных научных публикациях большое внимание уделяется изучению процессов поступления загрязняющих веществ из ДО в толщу воды на основе моделирования этих процессов в лабораторных условиях (аквариумы, мезокосмы) [1-3] или натуральных исследований с последующим расчетом потока веществ из ДО в воду изучаемых водоемов [4-6].

Основные факторы, отвечающие за перенос вещества из ДО в толщу воды, можно условно разделить на физические и химические. К физическим факторам относятся процессы диффузии, биотурбации и взмучивания, к химическим – рН среды, окислительно-восстановительные условия, реакции комплексообразования, биохимические процессы с участием органического вещества [7, 8]. Изучение этих факторов является достаточно актуальной задачей, т.к. позволяет не только выявлять закономерности обменных процессов, но и прогнозировать качество

* Адрес для корреспонденции: papina@iwep.ru

воды в крупных водных объектах с учетом вклада их внутриводоемных процессов.

Целью работы являлась оценка вклада ДО в общий баланс поступления биогенных веществ в поверхностные воды Новосибирского водохранилища.

Материалы и методы исследования

Новосибирское водохранилище является самым крупным искусственным водоемом в Обском бассейне. Площадь водосбора в створе гидроузла составляет 228000 км² и включает в себя территории Новосибирской области и Алтайского края. По гидрологическому режиму и морфометрическим характеристикам Новосибирское водохранилище является типично равнинным водоемом и подразделяется на три основные зоны: нижнюю – озеровидную; среднюю – суженную и верхнюю – расширенную. Общий объем водохранилища составляет 8,86 км³, из них полезный объем 4,40 км³, мертвый – 4,46 км³. Средняя глубина водохранилища 9 м, максимальная 25 м, мелководье составляет 16 %. Средняя ширина водохранилища при нормальном подпорном уровне (НПУ) составляет 10 км, наибольшая ширина – 22 км, наименьшая – 2 км; длина водохранилища 200 км. Протяженность берегов составляет 559 км. Площадь водного зеркала водохранилища при НПУ – 1070 км², при уровне мертвого объема (УМО) – 770 км² [9].

Новосибирское водохранилище является главным источником водоснабжения коммунального хозяйства г. Новосибирск, дополнительно оно также используется для целей

А.Н. Эйрих,
кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

иригации и рекреации. По данным Западно-Сибирского УГМС (службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды) качество воды Новосибирского водохранилища относится к классу загрязненных вод. Основными загрязняющими веществами являются аммонийный азот, фенолы, нефтепродукты, медь.

Для изучения распределения биогенных веществ между ДО и водной толщей Новосибирского водохранилища использована методика пробоотбора, включающая проведение всех операций (выделение поровой воды, определение в ней pH и Eh, хранение проб ДО) в инертной атмосфере аргона [10]. Схема отбора проб в наблюдаемых створах водохранилища (рис. 1) включала в себя обязательный отбор на каждой вертикали 4-х проб воды: поровой, которая отжималась из отобранных проб ДО; воды придонного слоя, а также на глубине 0,6 и 0,2 h (h – глубина, м). ДО отбирали дночерпателем Петерсена на глубину до 10 см от поверхности их залегания, пробы воды отбирали стеклянным батометром Молчанова. Для отделения взвешенных веществ сразу после отбора все пробы поверхностных вод фильтровали через лавсановый мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, дополнительно во всех пробах воды на месте отбора проводили определение pH и Eh.

Для получения поровой воды пробы ДО отстаивали до полного разделения водной и твердой фаз. Образовавшуюся жидкость сливали в чистую посуду и сразу фильтровали через мембранные фильтры в атмосфере аргона. До проведения анализа пробы поровой воды хранили в атмосфере аргона.

Определение содержания биогенных веществ проводили спектрофотометрическим методом, определение биогенных металлов (железа и марганца) – методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с гостированными методиками [11-16].

Рис. 1. Схема точек отбора на Новосибирском водохранилище: I – г. Камень-на-Оби; V – Ордынское-Нижнекаменка; VI – Сосновка-Ленинское; VII – Боровое-Быстровка; X – Верхний бьеф.



Таблица 1

Содержание биогенных элементов в поверхностных и поровых водах Новосибирского водохранилища в различные сезоны года при разных окислительно-восстановительных условиях залегания донных отложений (ДО)

Биогенные элементы	Окислительные условия ДО (Eh>+100 mV)			Восстановительные условия ДО (Eh<-100 mV)					
	Поверхностная вода (В)	Поровая вода (ПВ)	ПВ/В	Поверхностная вода (В)	Поровая вода (ПВ)	ПВ/В	Поверхностная вода (В)	Поровая вода (ПВ)	ПВ/В
	Июнь 2009 г.			Июнь 2009 г.			Октябрь 2009 г.		
NH ₄ ⁺ , мг/л	<0,050	<u>0,048-0,118</u> 0,083	1,69	<0,050	<u>5,16-8,20</u> 6,68	133	<u>0,14-0,18</u> 0,16	<u>2,36-6,30</u> 4,33	27,5
NO ₃ ⁻ , мг/л	<u>0,34-0,48</u> 0,41	<u>1,93-2,65</u> 2,29	5,56	<u>0,33-0,43</u> 0,38	<u>1,43-1,55</u> 1,49	7,12	<u>0,31-0,57</u> 0,44	<u>1,00-2,28</u> 1,64	3,73
PO ₄ ³⁻ , мг/л	<u>0,022-0,032</u> 0,027	<u>0,038-0,086</u> 0,062	2,32	<u>0,024-0,030</u> 0,027	<u>0,04-0,38</u> 0,21	14,5	<u>0,037-0,045</u> 0,041	<u>0,16 -0,80</u> 0,48	11,8
Si, мг/л	<u>2,38-2,74</u> 2,56	<u>2,64-3,02</u> 2,83	1,10	<u>2,42-2,82</u> 2,62	<u>7,06-9,82</u> 8,44	3,22	-	-	-
Fe, мг/л	<u>0,03-0,10</u> 0,06	<u>0,05-0,07</u> 0,06	1	<u>0,04-0,07</u> 0,05	<u>0,07-0,20</u> 0,16	3,2	<u>0,02-0,07</u> 0,05	<u>1,63-9,74</u> 4,77	95
Mn, мг/л	<u>0,005-0,04</u> 0,016	<u>0,013-0,021</u> 0,017	1,06	<u>0,016-0,040</u> 0,025	<u>1,93-4,38</u> 3,08	123	<u>0,006-0,012</u> 0,010	<u>4,35-8,54</u> 6,02	602
	n=9	n=3		n=12	n=4		n=15	n=5	

числитель – размах варьирования значений; знаменатель – среднее значение, n – количество проб; ПВ/В – отношение средних значений содержания биогенных элементов в поровой (ПВ) и поверхностной (П) водах; жирным шрифтом выделены статистически значимые расхождения значений определяемых веществ между поровыми и поверхностными водами.

Результаты и их обсуждение

Втабл. 1 приведены интервалы варьирования и средние значения концентраций биогенных элементов в поверхностных и поровых водах Новосибирского водохранилища в различные сезоны года в зависимости от окислительно-восстановительных условий залегания ДО. Согласно литературным данным окислительным условиям залегания ДО соответствуют значения окислительно-восстановительного потенциала Eh > +100 mV, восстановительным – значения Eh < -100 mV; значения Eh в пределах от +100 до -100 mV соответствуют промежуточным (или смешанным) окислительно-восстановительным условиям. В отобранных пробах ДО Новосибирского водохранилища окислительные условия их залегания были отмечены только во входном створе водохранилища (створ г. Камень-на-Оби) в июне месяце. Во всех остальных случаях пробы ДО имели ярко выраженные восстановительные условия, за исключением 3-х проб

ДО, отобранных на мелководье и имевших промежуточные значения Eh.

Анализ полученных данных (табл. 1) показывает, что во всех контрольных створах Новосибирского водохранилища во все периоды наблюдения содержание биогенных элементов в поровых водах с четко выраженными восстановительными условиями значительно превышает их содержание в поверхностных водах. Для поровых вод с явно выраженными окислительными условиями, за исключением нитратов, таких различий не наблюдается. Это указывает на то, что ДО с восстановительными условиями, за счет существования скачка градиента концентраций на границе раздела поровых и поверхностных вод, могут быть потенциальными источниками поступления биогенных элементов (в первую очередь, Mn, NH₄⁺, PO₄³⁻, Fe) в воду водохранилища.

Для оценки потока биогенных веществ через границу раздела ДО – вода была использована двухслойная диагенетическая модель [17], рассчитывающая на основе 1-го закона Фика плотность потока веществ из ДО в поверхностную воду:

$$J_0^* = -\Phi_0 \cdot (\partial C / \partial x)_0 \cdot D_s, (1)$$

где индекс 0 означает взаимодействие на границе раздела ДО – вода; J* – плотность



Ключевые слова:
донные отложения,
поровые воды,
биогенные элементы

С учетом того, что ДО отбирались на глубину 0,1 м и полученное усредненное по пробе значение содержания веществ в поровой воде можно отнести к слою ДО на глубине 0,05 м, при расчете градиента концентраций можно принять следующие допущения:

$$(\partial C / \partial x)_0 = \Delta C / 0,05$$

где ΔC – разность средних концентраций веществ в поровой и поверхностной водах; 0,05 – расстояние (вертикальная составляющая, м), на котором происходит выравнивание концентраций веществ при прохождении через границу раздела ДО – вода.

Используя рассчитанные по формуле (1) значения плотности потока, можно оценить поток биогенных веществ, поступающих из ДО Новосибирского водохранилища. Так как основным источником поступления биогенных элементов являются ДО с восстановительными условиями, которые преобладают в летне-осенний период и занимают не менее 80 % от общей площади (мелководья с окислительными и переходными условиями составляют не более 20 % от площади водохранилища), то поток веществ можно оценить как:

$$J_0 = J_0^* \cdot 0,8 \cdot S, (2)$$

где J_0^* – плотность потока на границе раздела ДО – вода ($\text{г}^1\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$); S – площадь ложа водохранилища ($1082 \cdot 10^6 \text{ м}^2$); 0,8 – коэффициент, учитывающий процент занимаемой площади водохранилища ДО с восстановительными условиями.

Для сравнения потоков биогенных элементов, поступающих со дна водохранилища

потока ($\text{г}^1\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$); Φ – пористость верхнего 1 см слоя ДО; $(\partial C / \partial x)_0$ – градиент концентраций на границе раздела ($\text{г}^1\text{м}^{-4}$); D_s – коэффициент диффузии, который связан с коэффициентом молекулярной диффузии соотношением $D_s = D \cdot \Phi^{m-1}$ [18], где D – коэффициент молекулярной диффузии в свободном растворе; m – эмпирический фактор ($m = 2,5-3$ при $\Phi \geq 0,7$; $m = 2$ при $\Phi < 0,7$). Поскольку основная масса донных осадков Новосибирского водохранилища представлена илами, то при расчете плотности потока веществ величина пористости была принята равной 0,7 [3]. Значения коэффициентов молекулярной диффузии D_s оценивались на основе литературных данных. При расчетах интервалы варьирования их значений ($\text{см}^2\text{сек}^{-1}$) составляли: для ионов NH_4^+ ($9,64-13,6$) $\cdot 10^{-6}$ [3, 19- 21], NO_3^- ($9,37-13,1$) $\cdot 10^{-6}$ [3, 19, 20], Si ($4,88-6,88$) $\cdot 10^{-6}$ [3, 6], PO_4^{3-} ($3,06-5,43$) $\cdot 10^{-6}$ [3-5, 20], Fe ($3,93-6,07$) $\cdot 10^{-6}$ [5, 20, 22, 23], Mn ($3,44-6,88$) $\cdot 10^{-6}$ [20, 22, 23].

Таблица 2

Сравнение потоков биогенных веществ из донных отложений и через входной створ Новосибирского водохранилища

Биогенные вещества	23-25 июня 2009 г.			2-4 октября 2009 г.		
	*Поток из ложа, г/с	**Речной поток, г/с	Отношение потоков (%)	*Поток из ложа, г/с	**Речной поток, г/с	Отношение потоков (%)
NH_4^+	77-109	122	63-89	49-69	240	20-29
NO_3^-	12,6-17,6	2548	0,5-0,7	14-19	660	2,1-2,9
PO_4^{3-}	0,68-1,2	137	1,6-2,2	5,1-7,2	61,5	2,6-4,7
Si	34-48	11270	0,6-0,9	-	-	-
Fe	0,53-0,81	284	0,2-0,3	22,5-34,7	75	30-46
Mn	18,1-25,5	78	23,0-32,5	25,1-50,1	15	167-334

* – расчет потока веществ из ложа водохранилища проводился по формуле (2);

** – расчет речного стока по формуле (3).

«-» – данные отсутствуют



и с речным стоком р. Обь, были рассчитаны расходы веществ, проходящих через входной створ, расположенный в районе г. Каменьна-Оби:

$$J_{\Gamma} = C_{\text{в.с.}} \cdot Q, \quad (3)$$

где J_{Γ} – расход вещества (г/с), $C_{\text{в.с.}}$ – концентрация биогенных веществ (г/м³), Q – расход воды (м³/с) во входном створе водохранилища. Расходы воды во входном створе в изучаемые периоды составляли для июня 4900 м³/с, для сентября – 1500 м³/с.

Полученные результаты расчетов потоков биогенных веществ показывают (табл. 2), что относительно речного стока ДО вносят существенный вклад в поступление в воду Новосибирского водохранилища ионов аммония (20-89 %), железа (0,2-46 %) и, особенно, марганца (23-334 %) во все периоды наблюдения. Вклад ДО в поступление фосфатов незначителен и составляет от 1,6 до 4,7 % относительно речного стока. При этом речной сток является основным доминирующим источником поступления кремния и нитратов в воду изучаемого водохранилища. Вклад ДО в поступление ионов аммония, фосфатов, железа и марганца хорошо прослеживается на продольном профиле содержания этих веществ в воде Новосибирского водохранилища (рис. 2). Как видно из рисунка по мере продвижения к верхнему бьефу водохранилища концентрации этих веществ возрастают, несмотря на то, что эти элементы активно включаются в биохимические процессы круговорота веществ в водохранилище.

Для оценки правильности расчетов потоков биогенных веществ из ДО Новосибирского водохранилища было проведено сравнение полученных значений удельных потоков с существующими литературными данными (табл. 3).

Как видно из табл. 3, полученные нами оценки поступления биогенных элементов из ДО Новосибирского водохранилища хорошо согласуются с современными литературными данными, рассчитанными для озер, эстуариев и прибрежных лагун.

Заключение

Изучение распределения биогенных элементов в системе поровый раствор ДО – водный поток показало, что ДО, находящиеся в восстановительных условиях, являются значительным источником поступления биогенных веществ (в первую очередь Mn, NH₄⁺, PO₄³⁻ и Fe) в водную толщу

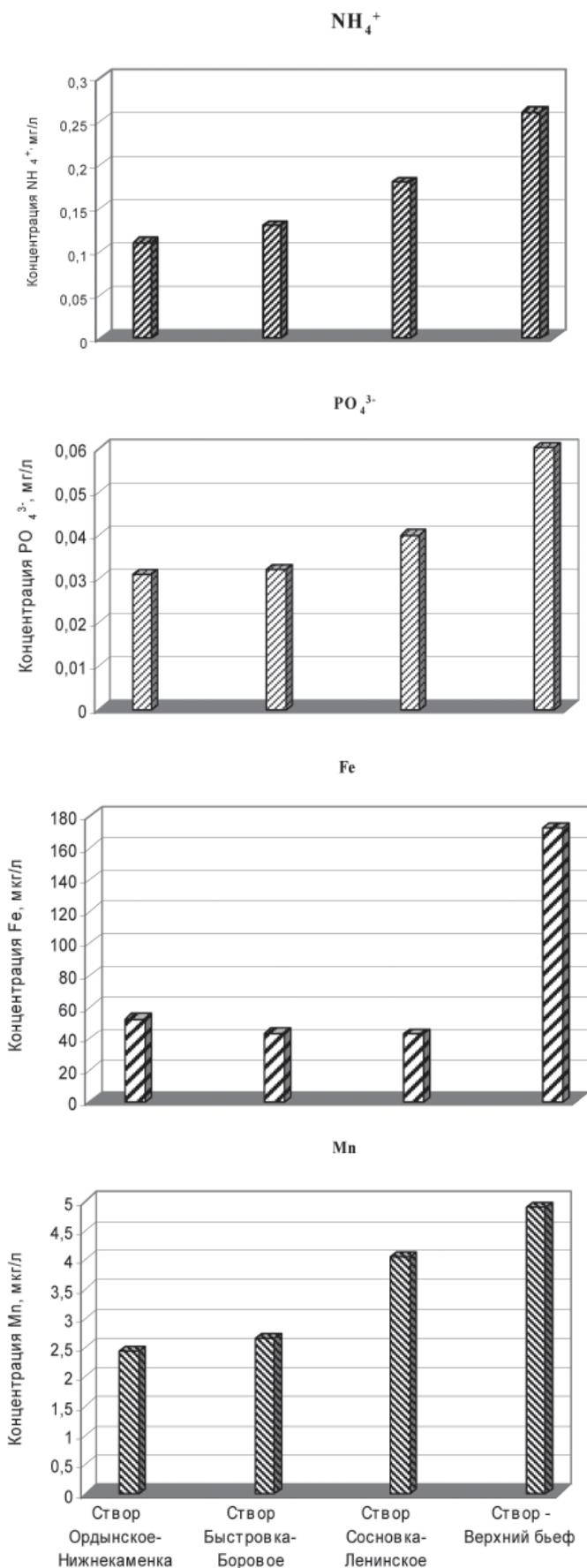


Рис. 2. Продольный профиль изменения концентраций биогенных элементов в Новосибирском водохранилище на глубине 0,6 м в октябре 2009 г.

Таблица 3

Удельные потоки биогенных веществ из донных отложений различных водоемов мира (ммоль/м² сут)

Водоём	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Si	Fe	Mn
Новосибирское водохранилище	0,27-0,61	0,001-0,003	0,12-0,17	0,001-0,062	0,033-0,091
Lakes Gippsland, Australia [24]	1,4	0,05	–	–	–
Bohai Sea, China [3]	0,16	0,002	0,21	–	–
Mandovi Estuary, India, [7]	0,8-5	0,07-0,12	0,30-1,67	–	–
Mesohaline Es Grau lagoon, Spain [25]	0,3-0,6	0,008-0,013	–	0,003-0,011	0,055-0,074

«–» – данные отсутствуют

Новосибирского водохранилища в осенне-летний период. Вклад этих элементов относительно основного источника их поступления – речного стока, составил для фосфат-ионов 1,6-4,7 %, железа 0,2-46 %, ионов аммония 20-89% и марганца 23-334 %.

Литература

1. Ciceri G. Benthic fluxes and pore water profiles in the Tigullio Gulf / G. Ciceri, S. Ceradini // Chemistry and Ecology. 1999. V. 16. P. 31–49.
2. Liikanen A. A laboratory microcosm for simultaneous gas and nutrient flux measurements in sediments / A. Liikanen, H. Tanskanen, T. Murtoniemi // Boreal Env. Res. 2002. V. 7. P. 151-160.
3. Liu S.M. Pore water nutrient regeneration in Shallow coastal Bohai Sea, China / S.M. Liu, J. Zhang, W.S. Jiang // Journal of Oceanography. 2003. V. 59. P. 377-385.
4. Hille S. Sedimentary deposition and reflux of phosphorus (P) in the Eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations in the water column / S. Hille, G. Nausch, T. Leipe // Oceanologia. 2005. V. 47. № 4. P. 663-679.
5. Kster-Heins K. Benthic phosphorus and iron budgets for NW African slope sediments: biogeochemical processes and the importance of boiturbation / K. Kster-Heins, G.J. Lange, M. Zabel // Biogeosciences. 2009. V. 6. P. 5373-5408.
6. Zabel M. Regional distribution of diffusive phosphate and silicate fluxes through the sediment-water interface: the eastern South Atlantic / M. Zabel, A. Dahmke, H.D. Schulz // Deep-See Research. Part I. 1998. V. 45. P. 277-300.
7. Pratihary A.K. Benthic exchange of biogenic elements in the estuarine and nearshore waters of Western India // Thesis submitted to Mangalore University for the degree of doctor of philosophy in the faculty of science. 2007. Department of Marine Geology.

Mangalore University. Mangalagangothri – 574 199. P. 176.

8. Smith L.G. Missisquoi bay sediment phosphorus cycling: The role of organic phosphorus and seasonal red-ox fluctuations // Thesis presented to the Faculty of the Graduate College of the University of Vermont for the degree of Master of Science specializing in Geology. 2009. 130 p.

9. Васильев О.Ф. Экологическое состояние Новосибирского водохранилища / О.Ф. Васильев, В.М. Савкин, С.Я. Двуреченская // Сибирский экологический журнал. 2000. № 2. С. 149-163.

10. Эйрих А.Н. Проблемы экоаналитического контроля крупных рек (на примере р. Обь) / А.Н. Эйрих, С.С. Эйрих, Т.Г. Серых, Т.С. Папина, Е.И. Третьякова // Ползуновский вестник. 2008. № 1-2. С. 157-160.

11. ПНД Ф 14.1:2.1-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера.

12. ПНД Ф 14.1:2.3-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса.

13. ПНД Ф 14.1:2.4-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом салициловой кислотой.

14. РД 52.24.382-2006. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом.

15. РД 52.24.433-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты.

16. ПНД Ф 14.1:2.4.139-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации



кобальта, никеля, меди, хрома, цинка, марганца, железа, серебра в питьевых, природных, сточных водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией.

17. Berner R.A. Early diagenesis: A theoretical approach // Princeton University press. Princeton. 1980. 241 p.

18. Ullman W.J. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments / W.J. Ullman, R.C. Aller // Limnol. Oceanography. 1982. V. 27. P. 552-556.

19. Al-Rousan S. Nutrient diffusive fluxes from sediments in the northern Gulf of Aqaba, Red Sea / S. Al-Rousan, M. Rasheed, M. Badran // Scientia marina. 2004. V. 68 (4). P. 483-490.

20. Li Y.H. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments / Y.H. Li, S. Gregory // Geochim. Cosmochim. Acta. 1974. V. 38. P. 703-714.

21. Wu F. Regeneration of N, P, and Si near sediment/water interface of lakes from southwestern China plateau. / F. Wu, H. Qing, G. Wan // Wat. Res. 2001. V. 35. P. 1334-1337.

22. Ardelan M.V. Changes in mobility and solubility of the redox sensitive metals Fe, Mn and Co at the seawater-sediment interface following CO₂ seepage / M.V. Ardelan, E. Steinnes // Biogeosciences. 2010. V. 7. P. 569-583.

23. Granina L. Origin and dynamics of Fe and Mn sedimentary layers in Lake Baikal / L. Granina, B. Müller, B. Wehrli // Chemical Geology. 2004. V. 205. P. 55-72.

24. Longmore A.R. Importance of Sediment Nutrients in the Gippsland Lakes. Marine and Freshwater Systems, Primary Industries Research / A.R. Longmore, S. Roberts // A report for the Gippsland Task Force. Queenscliff. Victoria. 2006. 24 p.

25. Lopez P. Composition of porewater and benthic fluxes in the Mesohaline Es Grau lagoon (Minorca, Spain) during spring and early summer // Wetlands, 2004. V. 24(4). P. 796-810.



T.S. Papina, E.I. Tretyakova, A.N. Eyrikh

BIOGENIC ELEMENTS INFLOW FROM BOTTOM SEDIMENTS OF NOVOSIBIRSK RESERVOIR

Biogenic element distribution in the system pore solution – water flow has been described. Bottom sediments in reducing conditions were shown to be a source for biogenic elements in

the waters of Novosibirsk Reservoir during summer and autumn seasons. Input of elements as regard to river runoff is 1,6-4,7% for phosphate ions, 0,2-46% for iron ions, 20-89 % and

23-334 % for ammonium and manganese ions respectively.

Key words: bottom sediments, pore water, biogenic elements

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ОТВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СТОКА И ГРУНТОВЫХ ВОД

В ВОДОЕМЫ

Рассмотрено возможное влияние поверхностного стока и грунтовых вод на качество воды в р. Дон в г. Ростов-на-Дону. Для определения состава поверхностного стока проведен ряд исследований, построен гидрограф стока, определены величины гидравлической крупности, произведен выбор оптимального реагента для обработки атмосферных сточных вод. Выявлены наиболее характерные загрязнения поверхностного стока и грунтовых вод, которые при попадании в водоем без очистки могут оказать негативное влияние на качество воды.

Введение

Поверхностные водоемы – главный источник водоснабжения населенных мест. В настоящее время основными источниками загрязнения являются стоки, попадающие в водоемы без очистки – дождевые и талые воды, а также грунтовые воды, имеющие специфические загрязнения. Исследования проводились в бассейне р. Дон.

Значительный ущерб р. Дон наносят загрязняющие вещества, поступающие с поверхностным стоком. Основными загрязняющими компонентами поверхностного стока, формирующегося на селитебных территориях, являются продукты эрозии почвы, смываемые с газонов и открытых грунтовых поверхностей, пыль, бытовой мусор, вымываемые компоненты дорожных покрытий и строительных материалов, хранящихся на открытых складских площадках, а также нефтепродукты, попадающие на поверхность водосбора в результате неисправностей автотранспорта и другой техники. Специфические загрязняющие компоненты выносятся поверхностным стоком, как правило, с территории промышленных зон или попада-

ют в него из атмосферы [1]. Кроме того, в водный бассейн попадают грунтовые воды, которые содержат в себе специфические загрязняющие компоненты, характерные для почв этого региона. Инфильтрация техногенных вод также способствует загрязнению грунтовых вод и в конечном итоге поверхностного водоисточника.

В данной статье рассматривается возможное влияние поверхностного стока с селитебной территории города на водный бассейн и вынос грунтовыми водами специфических загрязнений с площадки очистных сооружений канализации.

Поверхностный сток с селитебных территорий является одним из интенсивных источников загрязнения окружающей среды различными примесями природного и техногенного происхождения. Водным кодексом РФ запрещается сбрасывать в водные объекты неочищенные до установленных нормативов дождевые, талые и поливомоечные воды, организованно отводимые с селитебных территорий [1].

Степень и характер загрязнения поверхностного стока с селитебных территорий различны и зависят от санитарного состояния бассейна водосбора и приземной атмосферы, уровня благоустройства территории, плотности населения, вида поверхностного покрова, интенсивности движения транспорта, а также от гидрометеорологических параметров выпадающих осадков – интенсивности и продолжительности дождей, предшествующего периода сухой погоды, интенсивности процесса весеннего снеготаяния.

Наибольшие концентрации имеют место в начале стока до достижения максимальных расходов, после чего наблюдается их интенсивное снижение [1].

И.Г. Юдина*,
аспирант,
ФГБОУ ВПО
Ростовский
государственный
строительный
университет

* Адрес для корреспонденции: yudina-in@mail.ru

Материалы и методы исследования

Для определения качественной и количественной характеристики загрязняющих веществ был проведен ряд исследований.

Цель первого этапа исследований заключалась в построении гидрографа стока и определении содержания взвешенных и органических веществ (по ХПК) в дождевой воде, стекающей с крыш домов с селитебных территорий г. Ростов-на-Дону. Отбор проб проводили в мерные емкости в 1-10, 12, 15, 17, 20, 25, 30, 35, 40 мин выпадения дождя (рис. 1), в которых определяли содержание взвешенных веществ и ХПК (рис. 2).

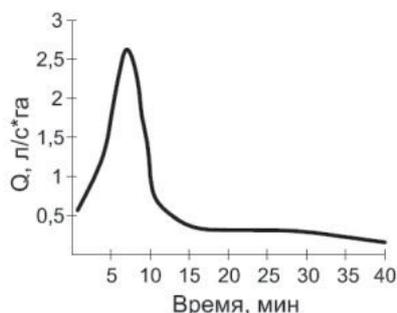


Рис. 1. Гидрограф поверхностного стока.

Для определения расчетной величины гидравлической крупности оседающих взвешенных веществ был проведен седиментационный анализ (рис. 3) [2].

В то же время для очистки атмосферных сточных вод отстаиванием требуются существенные площади, которые не всегда имеются в условиях городской застройки или промышленного предприятия. К тому же высокие требования к качеству очищенных атмосферных сточных вод (по содержанию тяжелых металлов) не могут быть обеспечены только отстаиванием. Поэтому для повышения эффективности очистки дождевых вод и одновременного снижения потребных площадей для очистных сооружений на втором этапе были проведены экспериментальные исследования по реагентной очистке.

Выбор оптимального реагента для обработки атмосферных сточных вод проводили пробной коагуляцией в 4 цилиндрах.

Контролируемые параметры: прозрачность «по кольцу», объем осадка через 15, 30 мин отстаивания; цилиндр № 1 – контрольный, в цилиндр № 2 добавляли реагент «СКИФ» дозой 1 мг/л, в цилиндр № 3 – «Аква-АуратТМ-30» дозой 1 мг/л, в цилиндр № 4 – реагент «Цетаг» дозой 1 мг/л. Температура исходной воды 10 °С. Реагенты вводили в соответствующие цилиндры и вели переме-

Ключевые слова:

поверхностный сток,
грунтовые воды,
очистка сточных вод,
загрязняющие
вещества,
химический состав

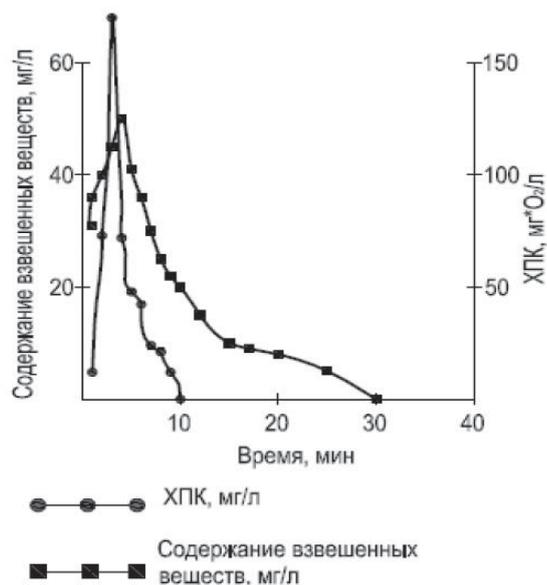


Рис. 2. Содержание загрязнений в поверхностном стоке стекающем с крыш зданий.

шивание: «быстрое» – 20, затем «медленное» – 10 переворотов в мин, согласно общепринятой методике [3].

При этом остаточные концентрации в очищенных отстаиванием в течение 30 мин поверхностных водах с применением флокулянта «Цетаг» соответствуют по взвешенным веществам, нефтепродуктам и БПК₅ существующим нормативам СанПиН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод» [4], а для отечественных реагентов «СКИФ» и «Аква-АуратТМ-30» требуется узел дополнительной обработки (рис. 4).

На третьем этапе исследований изучен состав дренажных вод и поверхностного стока, стекающего с селитебной территории жилого микрорайона г. Ростов-на-Дону.

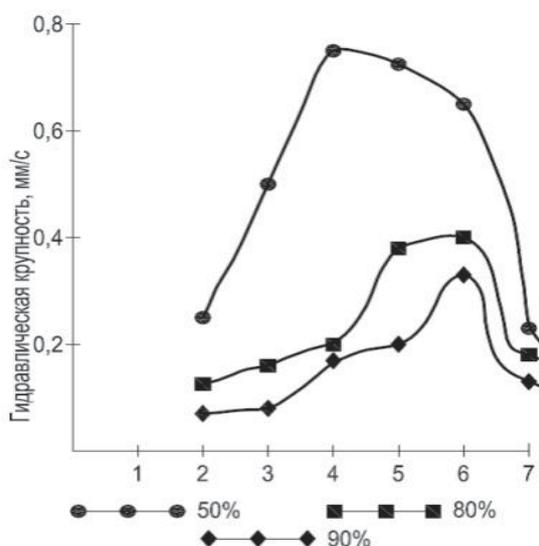


Рис. 3. Расчетные величины гидравлической крупности при заданной эффективности очистки.

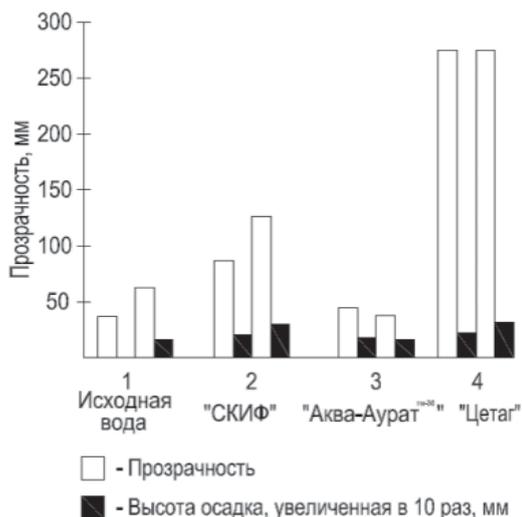


Рис.4. Прозрачность дождевых вод после реагентной обработки.

Отбор проб проводился в течение первых 20 мин выпадения дождя. Средние значения загрязнений приведены в *табл. 1*.

Поверхностный сток, стекающий с территории площадок предприятий, имеет гораздо более сложный состав. В г. Ростов-на-Дону, на левом берегу р. Дон располагается производственное предприятие «Ростовская станция аэрации», которое обеспечивает очистку сточных вод, поступающих от жилых домов и промышленных объектов. В состав очистных сооружений канализации входят иловые карты и иловые площадки, через дно и стенки которых возможна инфильтрация и попадание в грунтовые воды загрязненных жидкостей. С целью выявления влияния этих сооружений на грунтовые воды, разгружающиеся далее в р. Дон, на четвертом этапе были проведены инженерно-гидрогеологические исследования.

По химическому составу грунтовые воды здесь сульфатные, хлоридные, хлоридно-сульфатные, сульфатно-хлоридные кальциевые и магниевые. По величине сухого остатка воды пресные, мало- и слабоминерализованные. Результаты химического анализа грунтовых вод в районе размещения очистных сооружений канализации в зоне водообмена приведены в *табл. 2*. Зона водообмена – зона, непосредственно примыкающая к р. Дон, полоса развития грунтовых вод, подпитываемых речными водами [5].

Результаты и их обсуждение

На основании проведенных исследований можно отметить следующее:

1. Основной расход осадков и наиболее концентрированные загрязнения попадают в систему водоотведения в течение первых

15–20 мин. Это позволяет сделать вывод, что для уменьшения объемов очистных сооружений (аккумулирующих емкостей) необходимо очищать загрязненную часть стока, поступающую в сеть за первые 20 мин выпадения осадков. Остальная часть стока является достаточно чистой для сброса в водоем без очистки – концентрация взвешенных веществ в поверхностном стоке после 20 мин его выпадения 2-5 мг/л, ХПК менее 15 мг/л.

2. Седиментационный анализ позволяет установить проектные кинетические параметры в течение первых минут выпадения дождя в зависимости от эффекта отстаивания. Полученные значения величин гидравлической крупности рекомендуются к использованию при расчете отстойных сооружений при безреагентной механической очистке дождевых сточных вод.

3. Экспериментально установлено, что эффективность применения реагентов для очистки дождевых вод с сельских территорий Ростовской области располагается убывающе: «Цетаг» > «СКИФ» > Аква-АуратТМ-30».

4. Поверхностный и дренажный сток наиболее загрязнены минеральными и органическими веществами, что указывает на необходимость очистки и использование этих показателей в качестве приоритетных при выборе технологической схемы.

5. Грунтовые воды на исследуемой территории очистных сооружений канализации формируются за счет естественного питания атмосферными осадками, инфильтрации техногенных вод, что определяет их химический состав. Для предотвращения попадания загрязненных инфильтратов от иловых площадок в р. Дон требуется их перехват и очистка совместно с городскими сточными водами или устройство для этой цели локальных очистных сооружений.

Таблица 1

Показатели состава поверхностного стока и дренажных вод с сельской территории г. Ростов-на-Дону

Определяемый показатель	Размерность	Содержание
Водородный показатель (рН)	ед. рН	7,4±0,2
Взвешенные вещества	мг/дм ³	510,4±51,0
Зольность взвешенных веществ	мг/дм ³	456,8
Химическое потребление кислорода (ХПК)	мг/дм ³	133,3±32,0
Сероводород и сульфид-ионы в пересчете на сероводород (H ₂ S)	мкг/дм ³	<2
Сухой остаток	мг/дм ³	384±35
Прокаленный остаток	мг/дм ³	246

Таблица 2

Химический состав грунтовых вод в районе размещения ОСК

Компоненты	Зона водообмена	
	Пределы колебаний, мг/л	Среднее, мг/л
Взвеси	234-7629	3146
Сухой остаток	680-1896	1031
Жесткость (мг-экв/л)	8,2-18,8	11,95
Кальций Ca ²⁺	96,2-254,5	146,4
Магний Mg ²⁺	41,3-77,8	56,8
Хлориды Cl ⁻	17-294	128
Сульфаты SO ₄ ²⁻	182-528	284
Сульфиды S ²⁻	н/о	н/о
Нитраты NO ₃ ⁻	0,6-0,98	0,77
Нитриты NO ₂ ⁻	0,02-0,08	0,04
Фосфаты F ⁻	0,025-0,10	0,046
Аммиак NH ₃	0,7-1,86	1,07
pH	7,2-8,25	7,6
Щелочность	3,3-12,9	5,2
ХПК	200-800	620
БПК ₅	151-669	415
Нефтепродукты	1,40-14,37	6,09

Заключение

Проведенные исследования показывают, что для уменьшения негативного влияния отводимого в водный объект поверхностного стока необходима очистка наиболее загрязненной части стока, формирующегося в первые 20 мин выпадения дождя. Это даст возможность минимизировать попадание загрязняющих веществ в водный объект. Для уменьшения инфильтрации техногенных вод на площадках очистных сооружений в грунтовые воды необходимо проводить мероприятия по исключению утечек через стенки коллекто-

ров, емкостных сооружений и пр., улучшению санитарного и технического состояния, режима уборки территории или перехват грунтовых вод дренажами с последующей очисткой. Принимаемые меры не только повысят качество воды в водном объекте, но и сократят расходы на мероприятия по восстановлению водоема.

Литература

1. Рекомендации по расчету систем сбора, отведения и очистки поверхностного стока с селитебных территорий, площадок предприятий и определению условий выпуска его в водные объекты. М.: ВНИИ ВОДГЕО. 2006. С. 8-9.
2. Вильсон Е.В. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Физико-химические и биологические основы обработки сточных вод» / Е.В. Вильсон, В.Е. Жарникова. Ростов-на-Дону: РГСУ. 2000. С. 8-17.
3. Бутко А.В. Исследование пневматического перемешивания воды с целью хлопьеобразования / А.В. Бутко, Е.Ф. Кургаев, В.А. Михайлов, В.А. Лысов // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 4. С. 340-345.
4. САНПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод: Санитарные правила и нормы. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. 24 с.
5. Трушкова Е.А. Экспериментальная оценка выноса загрязнений атмосферными осадками из иловых площадок станции аэрации / Е.А. Трушкова, Е.В. Заводовская, Е.Н. Венедиктова, С.А. Аксенова // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Строительство – 2005». Ростов-на-Дону: РГСУ. 2005. С. 19-20.



I.G. Yudina

RUNOFF OF SURFACE AND UNDERGROUND WATERS IN RESERVOIRS

The possible impact of surface and groundwater runoff on water quality of river Don in Rostov-on-Don city has been described in the article. To determine the composition of surface runoff, a number of studies

have been carried out. Flow hydrograph has been constructed, as well hydraulic size was measured, and optimal reagent for wastewater treatment has been selected. The most characteristic pollutants, input of which

may lead to negative impact on water quality have been highlighted.

Key words: surface water flow, ground water, wastewater treatment, pollutants, chemical composition

О СВЯЗИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕКЕ СО СТОКОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Рассмотрено влияние водности на средние годовые и сезонные гидрохимические показатели р. Волга. Для реки в целом не отмечено какой-либо закономерности в зависимости показателей от водности. Ситуация меняется от створа к створу и от сезона к сезону. В вершине дельты (период 1978-2007 гг.) заметные различия концентраций между многоводными и маловодными годами выявлены для Zn, Cu и нефтяных углеводородов. Различия в их потоках в зависимости от водности существенно выше, чем различия в концентрациях.

Введение

Выявление зависимости качества воды в реках от их стоковых характеристик является важной задачей, поскольку это имеет прямое отношение к получению прогнозных оценок. При этом нужно исходить из наличия точечных (контролируемых) и рассредоточенных (неконтролируемых) источников, из которых в реку поступают загрязняющие вещества (**ЗВ**). Если рассматривать только точечные источники, то самой простой схемой происходящих в воде процессов может быть следующая. Сточные воды (обычно это промышленные и бытовые стоки) поступают непосредственно в водный объект, причем это происходит более или менее регулярно в течение всего года. Поэтому количество сбрасываемых **ЗВ** оценивается достаточно точно. Тогда из общих соображений можно предположить, что в маловодные годы при малых расходах концентрации **ЗВ** в воде должны повышаться. Однако при учете рассредоточенных источников загрязнения, действующих на водосборе, картина существенно осложняется. Дело в том, что эти источники характеризуются неравномерным

распределением **ЗВ** по площади водосбора, нерегулярностью воздействия на водный объект, тесной связью с метеорологической ситуацией и широким спектром **ЗВ**, концентрации которых могут быть велики [1, 2]. Все это делает очень сложным получение количественных оценок масштаба их воздействия. Тем не менее, можно предположить, что в многоводные годы сток **ЗВ** с водосбора увеличивается, и концентрации многих из них могут заметно возрасти, особенно в период половодья (в зимнюю межень действие этих источников будет, по-видимому, незначительным).

Однако не всегда удается проследить связь гидрохимических показателей со стоковыми характеристиками, особенно для таких крупных объектов, как р. Волга. В частности отмечалось, что величина интегрального показателя качества вод (индекса загрязненности вод) в вершине дельты р. Волга в период 1977-1994 гг. не зависела от водности года [3]. Авторы указанной работы объясняют полученный результат сложностью процессов, происходящих на водосборе в различных физико-географических, гидрохимических и климатических условиях. Однако следует подчеркнуть, что здесь речь шла о комплексном показателе, который учитывает наличие множества **ЗВ**, которые ведут себя по-разному и могут затушевывать эффект для отдельных веществ. В то же время для р. Волга на сегодняшний день имеется ограниченное количество приоритетных **ЗВ**, которые представляют наибольшую опасность с экологической точки зрения, в частности, это нефтяные углеводороды (**НУ**) и соединения меди и цинка [4-8].

В.Ф. Бреховских*

доктор технических наук, профессор, руководитель группы, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

З.В. Волкова,

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

С.К. Монахов,

кандидат географических наук, директор, Каспийский морской научно-исследовательский центр (КаспМНИЦ)

* Адрес для корреспонденции: vadim@qua.laser.ru

Поэтому представляется важной оценка изменчивости их содержания в воде в зависимости от водности года и сезонных факторов и, в конечном итоге, оценка потоков этих веществ.

Результаты и их обсуждение

На основании имеющихся данных Росгидромета рассмотрим динамику некоторых гидрохимических показателей в водах р. Волга на участке от г. Тверь до с. Верхнее Лебяжье (вершина дельты реки) и г. Астрахань. Анализируются данные за период с 1986 по 1996 гг., в котором наблюдались 3 многоводных (1986, 1990 и 1994 гг.) и 3 маловодных года (1988, 1992 и 1996 гг.).

Как уже отмечалось выше, приоритетными ЗВ в водах р. Волга остаются НУ и соединения меди. Если рассматривать динамику отношения среднегодовых концентраций для двух указанных групп лет, выявляется следующая картина. В *табл. 1* дано отношение концентраций в многоводные годы к аналогичным величинам для маловодных лет по всей реке (указано местоположение створов и примерное расстояние от устья реки). Анализ данных в *табл. 1* показывает, что для этих ЗВ в целом разница не столь существенна. Однако на участках реки от г. Н. Новгород до г. Тольятти (2235-1475 км) и от г. Волгоград до вершины дельты (605-155 км) для НУ наблюдаются заметные различия – в многоводные годы их концентрации могут превышать аналогичные величины для маловодных лет в 2-5 раз. Для меди такая разница (с преобладанием в многоводные годы) наблюдается лишь в створах гг. Тольятти и Астрахань, а в большинстве створов ее концентрации близки или наблюдается незначительное превышение в маловодные годы.

В *табл. 1* включены также данные для общего железа и аммонийного азота. Что касается железа, его концентрация на выделенных выше двух участках явно выше в многоводные годы (как и в случае НУ), хотя разница не столь ощутима (до 3 раз в вершине дельты). Для аммонийного азота, который может в больших количествах поступать с водосбора, характерно более высокое содержание в многоводные годы на Верхней Волге, а на Средней и Нижней Волге картина получается обратной.

Таким образом, на основании данных *табл. 1* можно говорить о влиянии объема речного стока на отдельные гидрохимические показатели на некоторых участках реки. При этом различные вещества на разных участках реки ведут себя неоднозначно.

При анализе среднесезонных величин этих же гидрохимических показателей также выявляется влияние водности года. В *табл. 2* приведены отношения величин концентраций для многоводных и маловодных лет. Видно, что в данном случае, как и для среднегодовых значений, не прослеживается какой-либо закономерности для реки в целом, и ситуация может меняться от створа к створу и от сезона к сезону. Так, содержание НУ на Верхней Волге (створы 1 и 2) в многоводные годы явно меньше, чем в маловодные (соотношение 0,7-0,6) в зимнюю межень, и заметно больше в летнюю межень (соотношение 13,0-1,3). На участке реки г. Н. Новгород – г. Тольятти (створы 6-8) в летнюю межень, как и в годовом цикле, наблюдается превышение показателей многоводных лет, хотя в зимнюю межень соотношение близко или равно 1,0. Для меди величины соотношения в обе межени более или менее выровнены (за исключением створа 12), однако при этом на большей части створов содержание меди в многоводные

Таблица 1

Отношение среднегодовых концентраций нефтяных углеводородов, меди, общего железа и аммонийного азота в р. Волге для многоводных и маловодных лет

Соотношение концентраций в	Створы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
многоводные и маловодные годы												
Нефтяные углеводороды												
Годовой цикл	1,2	1,2	0,8	1,1	1,2	2,8	1,7	5,0	1,0	2,0	1,7	1,0
Медь												
Годовой цикл	1,0	0,6	0,7	1,0	0,8	1,0	0,9	2,7	1,2	0,9	0,9	2,2
Железо общее												
Годовой цикл	3,0	2,0	0,9	0,9	1,9	1,5	1,2	2,5	1,4	1,6	3,3	3,3
Азот аммонийный												
Годовой цикл	1,0	1,9	1,9	1,3	0,9	0,6	0,9	0,9	1,2	0,8	0,6	1,0

Примечание. Местоположение створов и примерное расстояние от устья реки:

- 0,5 км ниже г. Тверь, 3180 км;
- г. Кимры (н.б. Ивановского г/у), 2975 км;
- п. Мышкино (н.б. Угличского г/у), 2800 км;
- г. Тутаев (н.б. Рыбинского г/у), 2665 км;
- г. Городец (н.б. Горьковского г/у), 2285 км;
- 4,2 км ниже г. Новгорода, 2235 км;
- 3 км ниже г. Новочебоксарск (н.б. Чебоксарского г/у), 1945 км;
- г. Тольятти, 1,3 км выше плотины Куйбышевского г/у
- г. Балаково, 0,5 км ниже плотины ГЭС (н.б. Саратовского г/у), 1130 км;
- г. Волгоград, 0,5 км ниже плотины ГЭС (н.б. Волгоградского г/у), 605 км;
- с. Верхнее Лебяжье, вершина дельты, 155 км;
- 0,5 км выше г. Астрахань, 115 км.

Таблица 2

Отношение среднесезонных концентраций нефтяных углеводородов, меди, общего железа и аммонийного азота в р. Волге для многоводных и маловодных лет

	Створы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Нефтяные углеводороды												
Зимняя межень	0,7	0,6	1,1	1,2	2,3	0,9		1,0	1,0	0,7		
Летняя межень	13,0	1,3	0,8	1,6	1,2	1,8	1,2	4,1	1,3	1,0	4,7	1,5
Медь												
Зимняя межень	0,9	0,8	0,6	0,8	0,9	1,3		0,7	1,0	1,1		0,6
Летняя межень	1,2	0,7	0,7	1,1	1,0	0,8	0,7	1,1	0,7	0,8	1,2	1,8
Железо общее												
Зимняя межень	2,0	2,1	0,3	1,9	1,9	1,0		3,5	1,3	3,5		
Летняя межень	4,0	2,0	0,5	1,1	2,7	1,5	1,5	8,0	4,8	1,0		
Азот аммонийный												
Зимняя межень	1,0	1,5	1,4	1,5	0,4	1,4		0,6	2,1	1,2		
Летняя межень	0,5	3,2	2,7	1,9	1,3	0,8	0,9	0,8	1,1	0,7	1,7	6,0

Примечание. Местоположение створов указано в табл. 1

годы явно меньше, чем в маловодные. Содержание общего железа в воде в многоводные годы в целом намного больше (до 3,5-8,0 раз), чем в маловодные и в зимнюю, и в летнюю межени. То же самое касается и аммонийного азота, хотя здесь наблюдается несколько случаев обратного соотношения. Таким образом, для среднесезонных показателей, т.е. величин соотношения концентраций, также проявляется фактор водности, как и в случае среднегодовых величин. На одних участках реки эти изменения значительны, на других они выражены в меньшей степени.

Влияние водности года на концентрации гидрохимических показателей более подробно было рассмотрено для вершины дельты р. Волга (створ Верхнее Лебяжье). Этот створ является замыкающим для русловой части реки, и он определяет в конечном итоге потоки ЗВ, поступающие в Северный Каспий. Для анализа были использованы данные наблюдений Росгидромета за величинами стока р. Волга и концентрациями приоритетных ЗВ (Cu, Zn, HУ, СПАВ, фенолов и др.) в воде за период 1978-2007 гг. Средний годовой расход воды за указанный период в данном створе составляет 260 км³.

В соответствии с этим годы с величинами стока менее 245 км³ рассматривались как маловодные, с объемом стока выше 275 км³ – как многоводные. Промежуточные значения объема стока были отнесены к средним по водности условиям.

Анализ изменчивости годовых величин концентраций свидетельствует о заметных различиях в концентрациях элементов в зависимости от водности. Так, отношение концентраций многоводные/маловодные годы для Cu составляет 1,2, для Zn и HУ – 1,4 (табл. 3). Более низкие величины этого отношения характерны для БПК₅ (1,05) и фенолов (1,06).

Среднемноголетние величины концентраций Cu, Zn, HУ в этот период в зависимости от водности превышают величины рыбохозяйственных ПДК в 7,2-8,5 раз (Cu); 2,3-3,3 (Zn) и 3-4 раза (HУ).

Рассмотрение среднемноголетних величин концентраций гидрохимических показателей с учетом водности года показало, что содержание HУ различается в многоводные и маловодные годы, среднее их значение составляет 0,20±0,12 (многоводные годы) и 0,14±0,11 (маловодные годы), для средних по водности лет оно равно 0,14±0,17 (табл. 3). Среднегодовая концентрация Cu для многоводных лет составляет 8,5±2,0 мкг/л, в маловодные 7,2±2,8, мкг/л, в средние по водности годы она равна 7,3±4,3 мкг/л. В фено-

Таблица 3

Изменение концентраций и потоков ЗВ в створе Верхнее Лебяжье в многоводные, маловодные и средневодные годы (период 1978-2007 гг.)

	Среднемноголетние значения концентраций				
	Cu,	Zn,	HУ,	БПК ₅ ,	Фенолы,
	мкг/л	мкг/л	мг/л	мг/л	мг/л
Многоводные годы	8,5	32,3	0,20	3,5	0,0033
Маловодные годы	7,2	23,1	0,14	3,3	0,0031
Средневодные годы	7,3	33,1	0,14	3,2	0,0030
Отношение концентраций много-/маловодные годы	1,2	1,4	1,4	1,05	1,06
	Потоки				
	Cu,	Zn,	HУ,	БПК ₅ ,	Фенолы,
	т/год	т/год	тыс.т/год	тыс.т/год	тыс.т/год
Многоводные годы	2456	9335	57,8	997	0,95
Маловодные годы	1591	5105	30,9	729	0,685
Средневодные годы	1913	8672	36,7	849	0,786
Отношение концентраций много-/маловодные годы	1,54	1,83	1,87	1,37	1,39

лах различия в средних за многолетний период значениях от водности прослеживаются слабо.

Различия концентраций Zn для этих периодов совпадают с Cc, в многоводные годы годовые величины концентраций имеют более высокие значения ($32,3 \pm 18,3$ мкг/л), чем в маловодные ($23,1 \pm 13,4$ мкг/л). Максимальные концентрации Zn отмечаются в средние по водности годы ($33,1$ мкг/л). Таким образом, поведение элементов в зависимости от условий водности неоднозначно. Одни элементы (Cc, HУ) имеют более высокие концентрации в многоводные годы по сравнению с маловодными и средними по водности годами, другие (Zn) имеют более высокие концентрации в средние по водности годы, при этом значения в многоводные годы превышают таковые в маловодные годы.

Гистограммы изменения содержания приоритетных веществ (HУ, Cc и Zn) в воде в условиях различной водности года приведены на рис. 1. Общей тенденцией в изменении элементов в многолетнем ряду является снижение концентраций в последние годы. Как видно из рис. 1, общая тенденция снижения концентраций с начала 2000 г. достаточно ярко проявляется в концентрациях Cc и HУ, для Zn она выражена менее ярко из-за высоких значений в 2003, 2004 гг. (средние по водности годы). Снижение концентраций элементов в воде Нижней Волги в период с 2000 г. связано не только с некоторой стабилизацией стока в этот период, но, главным образом, со снижением сброса ЗВ из-за спада производства с 90-х годов [9, 10-13].

Помимо межгодовых колебаний гидрохимических показателей для створа Верхнее Лебяжье были рассмотрены сезонные колебания стока и концентраций в различные по водности группы лет. Данные об изменении объемов стока в весенний (IV-VI), летний (VII-XI) и зимний (XII-III) периоды для вершины дельты в период 1978-2004 гг. приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, различия в сезонных величинах стока достаточно велики и могут оказывать влияние на изменения гидрохимических показателей; так, в период половодья сток выше, чем в зимнюю межень в среднем за рассмотренный период в 1,6 раза.

Анализ изменения сезонных концентраций в зависимости от водности показал, что для Zn в полноводные годы они выше, чем в маловодные во все сезоны, при этом летом и зимой различия в зависимости от водности года составляют 1,8 и 1,5 раз, соответственно, весной разница прослеживается слабее (табл. 5). Концентрации Cc в многоводные

годы весной превышают аналогичные для маловодных лет значения в 1,3 раза. Летом и зимой различия не отмечаются. Концентрации HУ в многоводные годы выше, чем в маловодные годы: летом в 2,8, зимой в 1,9 раза. Концентрации фенолов летом в многоводные годы превышают маловодные годы в 2,4 раза, а весной лишь в 1,3 раза. Концентрации СПАВ выше в средние по водности и маловодные годы по сравнению с многоводными в 1,7 раза. Аналогичная картина характерна и для концентраций БПК₅, они также выше в маловодные и средние по водности

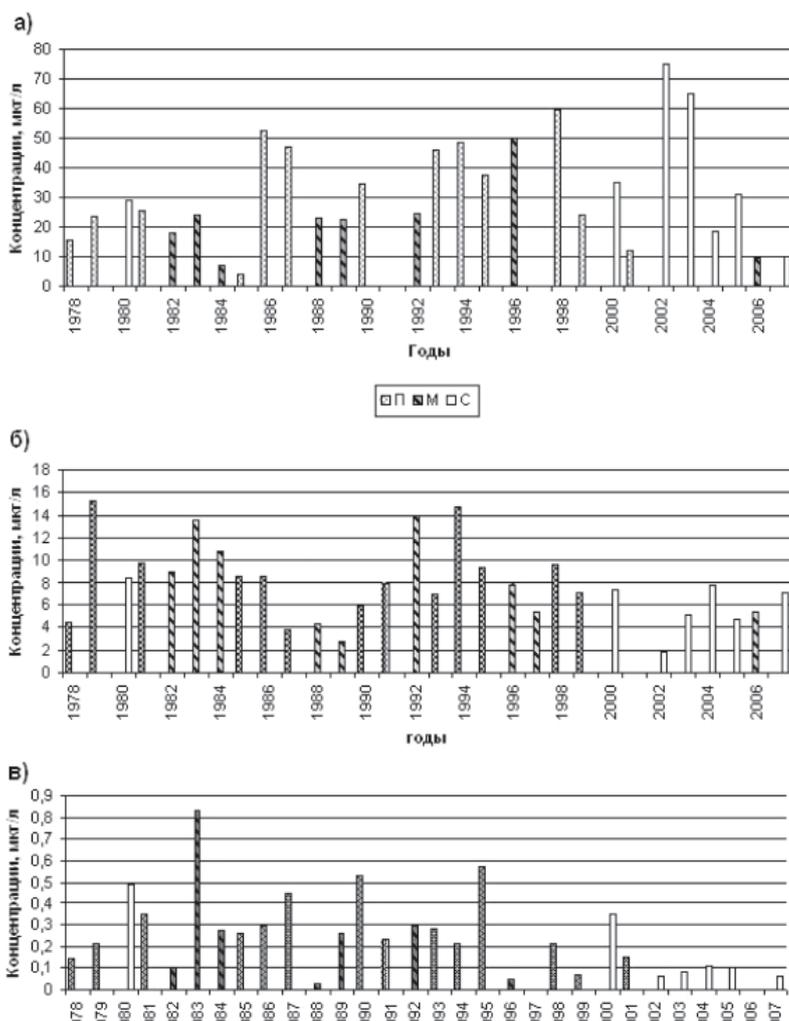


Таблица 4

Изменение объемов стока р. Волга (км³) по сезонам в створе Верхнее Лебяжье в период 1978-2004 гг. (в знаменателе % от годового стока) [3]

Многолетний сток, км ³ / %	Весна, IV-VI	Лето, VII-IX	Зима, XII-III	Период половодья	
				Объем стока, км ³	Продолжительность, сут.
268/100	111/42	87/33	69,3/26	100	74

Таблица 5

Изменение годовых и сезонных величин концентраций элементов для многоводных, маловодных и средневодных лет (период 1978-2007 гг.)

Элемент	Сезон	Многоводные годы	Маловодные годы	Средневодные годы
Медь, мкг/л	Весна	8	6,2	8
	Лето	6	5,8	8
	Зима	5,8	6	8,8
Цинк, мкг/л	Весна	29,9	31,7	30,9
	Лето	29,9	16,4	36,2
	Зима	36,8	24,3	33,2
НУ, мг/л	Весна	0,2	0,13	0,12
	Лето	0,17	0,06	0,09
	Зима	0,23	0,12	0,09
Фенолы, мг/л	Весна	0,004	0,003	0,004
	Лето	0,004	0,002	0,003
	Зима	0,002	0,002	0,004
БПК ₅ мгО ₂ /л	Весна	3,4	3,9	3,5
	Лето	2,9	3,1	2,9
	Зима	3,8	3,7	3,6

годы весной и летом, зимой немного выше в многоводные годы. Таким образом, весенние концентрации превышают зимние для Си в многоводные годы в 1,4 раза, Zn в 1,25, НУ – в 1,3, фенолов в 1,7. В средние по водности годы эти превышения составляют для Zn 1,2, НУ в 1,9 раза, и в маловодные годы – для Си 1,1, Zn – 1,4, НУ – 1,8 раза. Более высокие значения концентраций в весенний период свидетельствуют о более значительной роли бассейна в формировании показателей качества вод Нижней Волги по сравнению с организованными сбросами сточных вод, которые, как было сказано выше, мало меняются в течение года.

Сравнение полученных данных о сезонных изменениях концентраций в зависимости от водности для створа Верхнее Лебяжье с приведенными выше данными для вышележащего участка р. Волга (Верхняя и Средняя Волга) (табл. 2) показало, что они совпадают для отдельных элементов (НУ и Си) лишь в отдельных створах.

Расчет потоков ЗВ в вершине дельты (створ с. Верхнее Лебяжье) выполнялся по формуле $M=C(t)W(t)$, где $C(t)$, $W(t)$ – концентрации элементов и сток воды, отнесенные к рассматриваемому створу водотока за год, а также за многоводные и маловодные периоды имеющихся наблюдений. Такие упрощения в расчете потоков обусловлены большими ошибками в определении потоков за короткие интервалы времени из-за недоста-

точной полноты исходного материала и погрешностей определения стока воды и концентраций ЗВ, связанных с отсутствием непрерывности в получении данных, со случайностью уровня загрязнения в момент наблюдений и др. [5, 7].

Полученные таким образом величины годовых потоков ЗВ в вершине дельты с учетом водности года для периода 1978-2007 гг. представлены на рис. 2. Наиболее резкие колебания величин потоков наблюдаются у Zn – в 2002-2003 гг. его потоки были максимальны, они в несколько раз превышали потоки предыдущего года и последующих лет. Более того, они превышали максимальные значения, наблюдаемые за этот же период (1977-1993 гг.) (15,3 и 11,4 тыс. тонн в 1986 и 1987 гг., соответственно). В 2004-2007 гг. положение стабилизировалось, и потоки Zn были намного меньше, чем среднее значение за период 1978-1993 гг. (5 тыс. тонн), в период 1995-2004 гг. среднемноголетнее значение потока Zn составляло 9,42 тыс. тонн [10].

Как уже отмечалось выше, за последние 10 лет в вершине дельты наблюдалось резкое снижение концентраций ряда ЗВ, так же резко снизились и потоки этих веществ по сравнению с периодом 1983-1990 гг. (рис. 2). В многоводные и средние по водности годы потоки соединений Си, Zn, веществ, определяющих индекс БПК₅ и фенолов, существенно превышают их среднемноголетние значения для маловодных лет. Для Си это превышение составляет 1,5 раза, для Zn – 1,8, для БПК₅ – 1,4 раза, для фенолов – 1,4 раза, для НУ – 1,9 раза.

Таким образом, для большинства рассмотренных элементов различия в величинах их потоков за многоводные, маловодные и средние по водности годы проявляется достаточно четко, наиболее значительны различия в потоках ЗВ между многоводными и маловодными годами. Для рассматриваемых элементов оно меняется в диапазоне 1,4-1,9 раз.

Заключение

Анализ влияния объема речного стока на приоритетные гидрохимические показатели на участках Верхней, Средней и Нижней Волги (12 створов) в период с 1986 по 1996 гг. показал, что это влияние прослеживается на отдельных участках реки. При этом поведение различных веществ на рассматриваемых участках неоднозначно. Так, на участках реки от г. Н. Новгород до г. Тольятти и от г. Волгоград до вершины дельты концентрации НУ в многоводные годы пре-

вышают аналогичные для маловодных лет в 2-5 раз.

Для среднесезонных величин концентраций, как и для среднегодовых значений, не прослеживается какой-либо закономерности для реки в целом. Ситуация меняется от створа к створу и от сезона к сезону. В частности, содержание НУ на Верхней Волге в зимнюю межень в многоводные годы меньше, чем в маловодные (соотношение 0,7-0,6) и заметно больше в летнюю межень (соотношение 1,3).

Исследование влияния водности на гидрохимические показатели (Cu, Zn, НУ и др.) в период 1978-2007 гг. в створе Верхнее Лебяжье показало, что это воздействие проявляется в различной степени для рассмотренных элементов. Наиболее заметные различия концентраций между многоводными и маловодными периодами отмечаются для Zn, НУ и Cu. Для БПК₅ и фенолов различия невелики.

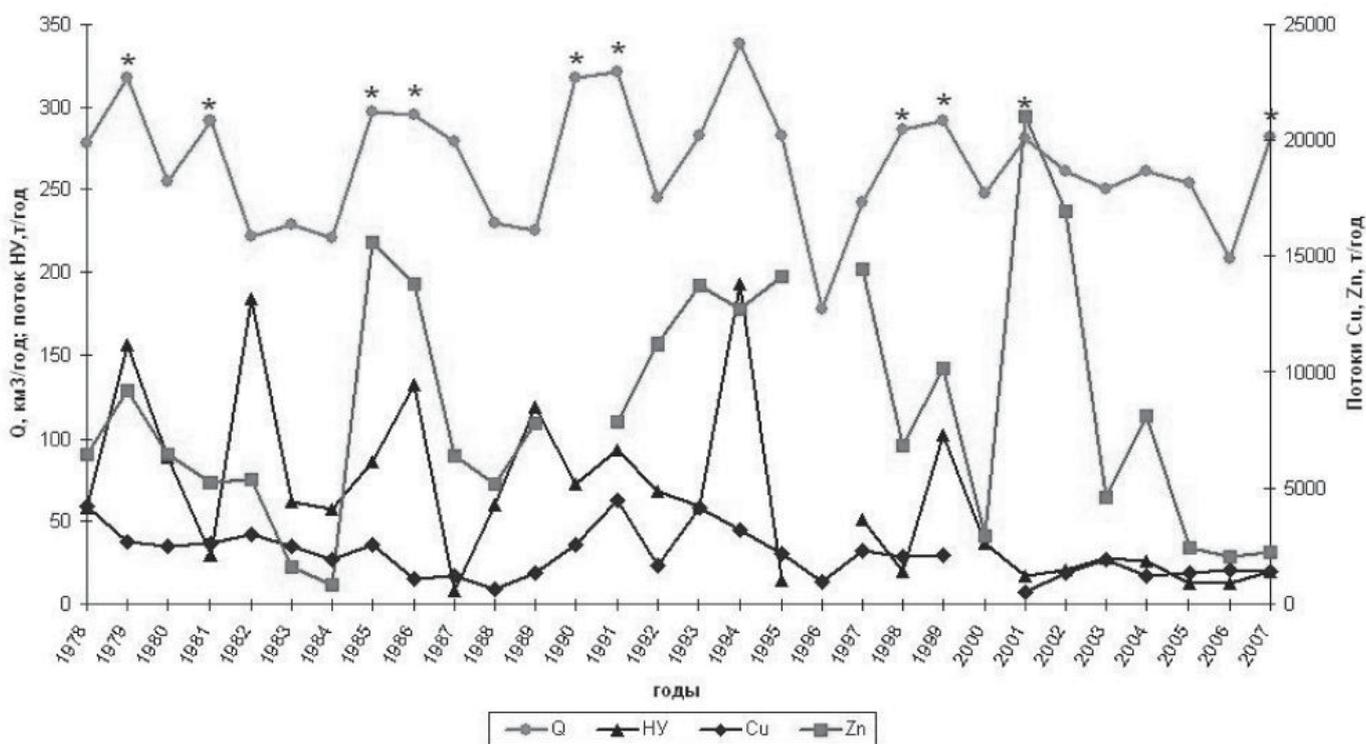
Заметные изменения в концентрациях элементов отмечены и по сезонам в годы разной водности. Существенную роль в формировании концентраций веществ в воде Нижней Волги играют процессы на водосборе, в частности, связанные с рассредоточенными источниками. Роль локальной неоднородности площади бассейна в формировании стока и качества вод достаточно велика и именно она формирует особенности зависимости различных характеристик качества вод от водности. Рассредоточенные источни-

ки вносят существенный вклад в общую картину загрязнения р. Волга.

Для Нижней Волги характерна высокая межгодовая неоднородность в величинах потоков ЗВ. Различия в потоках в зависимости от водности существенно выше, чем различия в концентрациях ЗВ (Cu, Zn, НУ). Соотношение потоков в многоводные и маловодные годы меняется в диапазоне 1,5-1,9. Меньшие различия характерны для БПК₅ и фенолов (1,4 раза).

Литература

1. Бреховских В.Ф. Микроэлементы в воде, взвеси и донных отложениях Волжского каскада и нижней Волги / В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, А.Г. Кочарян // Сб. «Водные ресурсы Волги. Настоящее и будущее, проблемы управления». Астрахань: ООО КПЦ «Полиграфпром», 2008. С. 41-46.
2. Кочарян А.Г. Проблемы возможного уменьшения влияния неконтролируемых рассредоточенных источников загрязнения водосборов на качество речных вод / А.Г. Кочарян, И.П. Лебедева // Сборник трудов Всерос. научн. конф. «Устойчивость водных объектов, водосборных и прибрежных территорий; риски их использования», Калининград: Капрос, 2011. С. 222-229.
3. Изучение и обзор стока основных загрязняющих веществ из Волжского каскада. Сводный отчет по проекту № RER03G31 (00034997). Москва, 2006. 119 с.



4. Бреховских В.Ф. Современное состояние качества воды и донных отложений Нижней Волги; моделирование и оценка последствий экстремальных ситуаций / В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, В.М. Перекальский // Труды Всерос. конф. «Водные проблемы крупных речных бассейнов и пути их решения». Барнаул: ООО «Агентство рекламных технологий», 2009. С. 242-251.

5. Бреховских В.Ф. Динамика потоков загрязняющих веществ в дельте р. Волга / В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, С.К. Монахов // Вода: химия и экология», 2011. № 4, С. 9-17.

6. Лапин И.А. Изучение распределения и миграции тяжелых металлов в дельте Волги / И.А. Лапин, А.Н. Малютин, Г.Ф. Варварина и др. // Водные ресурсы, 1990. Т. 17, № 1. С. 67-74.

7. Устьевая область Волги: гидролого-морфологические процессы, режим загрязняющих веществ и влияние колебаний уровня Каспийского моря. М.: ГЕОС, 1998. 280 с.

8. Кочарян А.Г. Гидроэкология: тяжелые металлы в водах реки Волга / А.Г.Кочарян, В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, Е.В. Островская // Инженерная экология, 2009. № 1, С. 4-13.

9. Бреховских В.Ф. Процессы переноса и накопления тяжелых металлов на Нижней

Ключевые слова:

сток,
водность,
потоки загрязняющих
веществ

Волге / В.Ф. Бреховских, Д.Н. Катунин, Е.В. Островская, В.М. Перекальский, О.В. Попова // Водные ресурсы, 1999. Т. 26. № 4. С. 451-461.

10. Макарова Е.Н. Роль Волго-Каспийского канала в транзите загрязняющих веществ из Волги в Северный Каспий / Е.Н. Макарова, С.К. Монахов, Е.В. Гаврилова, В.Г. Петренченко, О.И. Холина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2009. № 9. С. 50-55.

11. Островская Е.В. Тяжелые металлы в системе «дельта Волги – Северный Каспий». / Е.В. Островская, В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, С.К. Монахов, А.А. Курапов, А.Г. Кочарян // Юг России: экология, развитие, 2008. № 4. С. 133-140.

12. Полонский В.Ф. Оценка трансформации половодных гидрографов стока и уровней воды Нижней Волги и ее дельты / В.Ф. Полонский, Т.Ю. Солодовникова // Метеорология и гидрология, 2000. № 9. С.79-91.

13. Характеристика загрязнения водотоков Волго-Ахтубинской поймы и дельты Волги. Астрахань; ООО КПЦ «Полиграфпром», 2006. 52 с.



V.F. Brekhovskikh, Z.V. Volkova, S.K. Monakhov

CORRELATION BETWEEN RIVER WATER QUALITY AND FLUX OF POLLUTANTS

Dependence between water content and average annual and seasonal hydro chemical indicators of the river Volga has been studied. For the river no general regularities of indicators and water content were observed. The situation

changes from one section to another and from one season to another. At the upper level of the river delta (in the period 1978-2007) considerable differences in concentrations of Zn and Cu between high and low water years have been observed. The

differences in Zn and Cu flows, depending on water content is significantly higher than the differences in their concentrations.

Key words: flow, water content, high-flow, low-flow, flux of pollutants



ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ

поверхностных ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ТЕХНОГЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ методами биотестирования и биоиндикации

Проведена комплексная оценка состояния поверхностных водных объектов в районе Кирово-Чепецкого химического комбината (Кировская область). По результатам биотестирования и биоиндикации определено их экологическое состояние. Данные сопоставлены с материалами химического анализа.

Введение

Высокая потребность в продукции химической промышленности приводит не только к строительству новых заводов, но и сохранению, реструктуризации и расширению возможностей комбинатов, появившихся ещё в советский период. На территориях, расположенных вблизи таких объектов, происходит загрязнение окружающей среды, что приводит к необратимым изменениям в организации и функционировании природных экосистем.

Согласно данным аналитического ежегодника «Россия в окружающем мире» [1] Кирово-Чепецк (Кировская область) относится к городам, в окружающей среде которых присутствует комплекс токсичных веществ. Основным источником загрязнения природной среды является крупнейший в Европе химический комбинат – ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова» (КЧХК), который в настоящее время входит в ОАО «Объединенная химическая компания УРАЛХИМ» [2].

Созданные на базе КЧХК современные производства ООО «Завод полимеров КЧХК» (ЗП) и ООО «Завод минеральных удобрений КЧХК» (ЗМУ) относятся к химически опасным предприятиям [3, 4]. С 1944 по 1991 гг. на комбинате происходило обогащение гексафторида и тетрафторида урана. В настоящее время на ЗП производятся фторполимеры, на ЗМУ действуют крупнотон-

А.С. Олькова*,
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры экологии, ФГБОУ ВПО Вятский государственный гуманитарный университет

С.Г. Скугорова,
кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории биомониторинга, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук

Н.В. Вараксина,
аспирант кафедры экологии, ФГБУ ВПО Вятский государственный гуманитарный университет



нажные производства карбоната кальция, аммиака, азотной кислоты, аммиачной селитры, сложных минеральных удобрений. Степень опасности производства обусловлена не только составом выбросов и сбросов, но и близостью расположения промплощадок комбината к основному источнику водоснабжения областного центра – р. Вятка (1,5–3 км). Проблему усугубляет то, что хранилища отходов производства расположены в пойме реки, в зоне санитарной охраны водозабора. Сверхнормативное загрязнение стоков комбината может приводить к ухудшению качества воды на хозяйственно-питьевом водозаборе г. Киров, особенно в весенний период, когда паводковые воды затопливают пойму.

По полученным ранее данным [2] нами было показано, что в зоне влияния КЧХК участки природной среды с наибольшим загрязнением поллютантами приурочены к поверхност-

* Адрес для корреспонденции: morgan-abend@mail.ru

ным водным объектам, в которых в прошлом и настоящем отмечались высокие концентрации аммонийного азота, радионуклидов, тяжелых металлов, особенно ртути.

Целью нашей работы стала оценка состояния поверхностных водных объектов техногенно нагруженной территории на примере КЧХК методами биотестирования и биоиндикации.

Материалы и методы исследования

Район исследования интересен тем, что при высокой техногенной нагрузке в предполагаемой зоне влияния химического комбината находится большое количество водных объектов (рис. 1).

Через изучаемую территорию в северо-западном направлении протекает р. Елховка, которая используется в качестве коллектора

Рис. 1. Карта-схема расположения точек отбора проб из поверхностных водных объектов в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината. Масштаб 1:35 000.

Примечание: круглыми метками обозначены места отбора проб для биотестирования, квадратными – места отбора проб зообентоса.

М.Л. Цепелева,
аспирант,
ФГБУН Институт
биологии Коми
НЦ УрО Российской
академии наук

Т.А. Адамович,
аспирант, старший
преподаватель
кафедры химии,
ФГБОУ ВПО Вятский
государственный
гуманитарный
университет

для сброса промливневых вод с территории КЧХК, она впадает в оз. Просное на западе территории. Из оз. Просное сточные воды через искусственную протоку и измерительный лоток стекают в р. Просница, которая ниже искусственной протоки носит название Волошка. Р. Волошка через 8 км впадает в р. Вятка, кроме того, в 1 км ниже протоки из оз. Просное р. Волошка соединяется с р. Вятка естественной протокой.

Всю территорию с востока на запад пересекает цепь старичных озер, наиболее крупные из них – Просное, Березовое, Бобровое. Озера соединены временными водотоками между собой и с р. Елховка. Имеется также два искусственных водоема: карьер ЗМУ, карьеры у оз. Березовое и оз. Бобровое, а также ряд небольших отводных каналов.

В 2011 г. были отобраны 22 пробы из поверхностных водных объектов. Объектами исследования стали р. Елховка, протекающая через всю территорию комбината (фоновая точка 1 выше сбросов, точки 2, 5, 18, 20, 29, 30, 30/1); искусственные отводные каналы вблизи хранилищ радиоактивных отходов (т. 9, 16); водные объекты вблизи шламонакопителей химических отходов (т. 23–28);

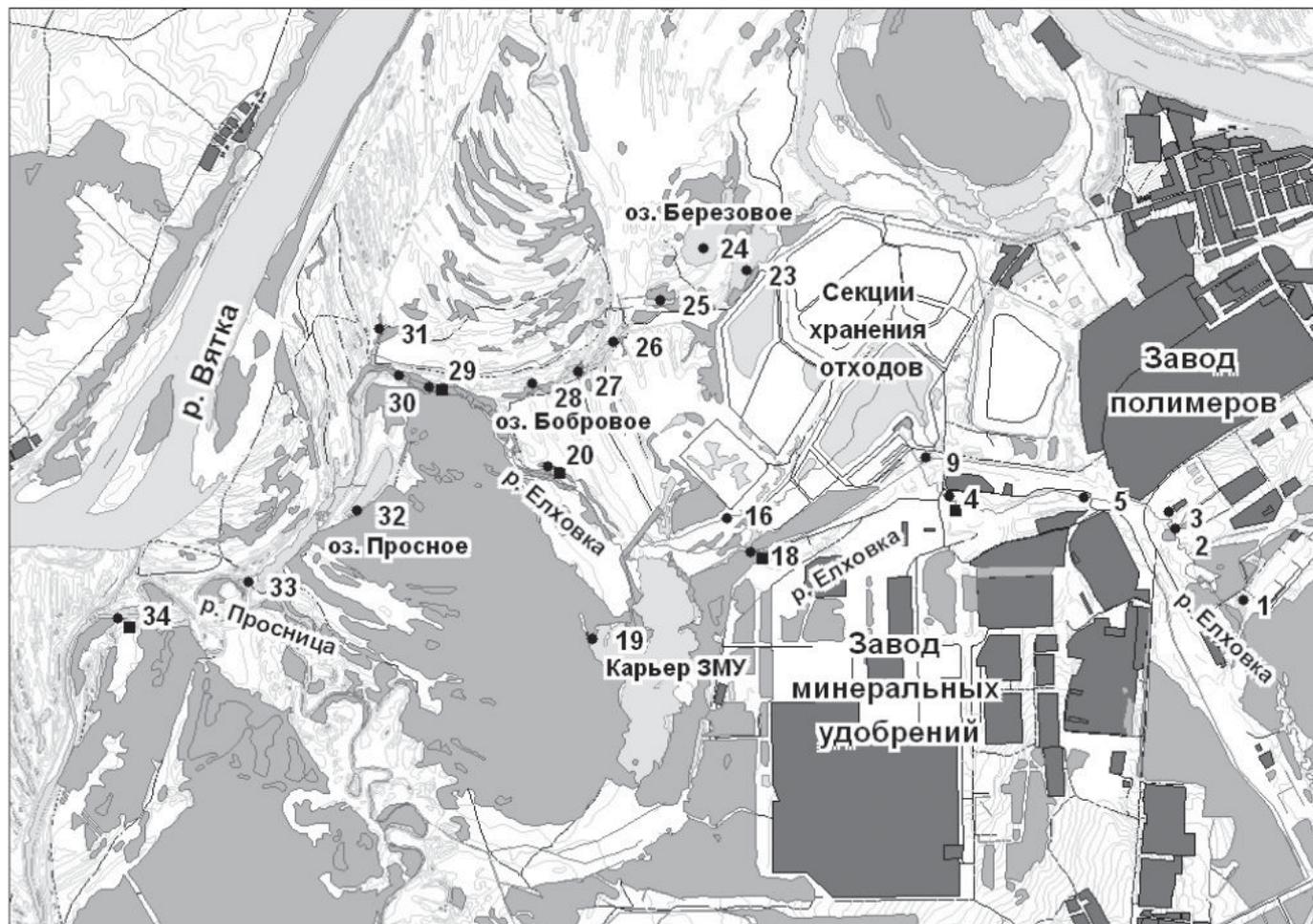


Таблица 1

Классификация проб при биотестировании с помощью *Paramecium caudatum*

Интервал индекса токсичности Т, у.е.	Группа токсичности
$0 < T \leq 0,40$	Группа I. Допустимая степень токсичности
$0,41 < T \leq 0,70$	Группа II. Умеренная степень токсичности
$T \geq 0,71$	Группа III. Высокая степень токсичности

Таблица 2

Классификация качества воды водоёмов и водотоков по гидробиологическим показателям

Класс качества воды	Степень загрязнённости воды	Гидробиологические показатели по зообентосу	
		Отношение общей численности олигохет к общей численности донных организмов, %	Биотический индекс по Вудивиссу, баллы
I	очень чистые	1–20	10
II	чистые	21–35	7–9
III	умеренно загрязнённые	36–50	5–6
IV	загрязнённые	51–65	4
V	грязные	66–85	2–3
VI	очень грязные	86–100 или макробентос отсутствует	0–1

отводный канал вдоль Бобровых озёр (т. 31), оз. Просное (т. 32), измерительный лоток (т. 33), р. Просница (т. 34). Также пробы отбирали из места выхода грунтовых вод у ЗП (т. 3), карьера ЗМУ (т. 19).

Основными методами исследований стали биотестирование и биоиндикация. Выявленный отклик биоты сопоставляли с данными химического анализа проб.

В качестве тест-объектов были выбраны ветвистоусые рачки *Daphnia magna Straus* и простейшие *Paramecium caudatum Ehrenberg* (инфузория-туфелька). Эти организмы обладают разной чувствительностью к наиболее распространенным токсикантам [5], что позволяет оценивать экологическое состояние вод со сложным спектром загрязнения.

Методика с использованием инфузорий основана на определении токсичности по проявлению хемотаксиса с помощью прибора из серии «Биотестер» [6]. Пробы классифицируются по степени токсичности (табл. 1).

Методика биотестирования по гибели рачков дафний является классической при установлении токсичности компонентов среды. Её особенностью является оценка уровня

смертности молодых особей популяции (до 24 ч) [7].

Биоиндикация проводилась по характеристикам состояния донных биоценозов. Исследовали показатели зообентоса: количество таксономических групп, численность (тыс. экз./м²) и биомасса (г/м²) беспозвоночных. По полученным характеристикам рассчитывались биотические индексы Вудивисса, Гуднайта-Уитлея и Шеннона [8, 9].

Индекс Вудивисса объединяет принцип индикаторного значения отдельных таксонов и суммирования видового разнообразия донной фауны водоёма в условиях загрязнения. Он оценивает состояние водного объекта по 10 баллам, которые сведены к шести классам качества. Индекс Гуднайта и Уитлея (олигохетный индекс) рассчитывается как отношение численности олигохет к общему числу донных организмов, выраженное в процентах. По индексу Шеннона оценивается таксономическое разнообразие водных биоценозов.

Биотические индексы позволяют оценить качество исследуемых водных объектов согласно ГОСТ 17.1.3.07 – 82 (табл. 2) [10].

Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3 и на рис. 1.

В табл. 3 пробы разбиты на группы в зависимости от оказываемого воздействия и заключения о токсичности, которое содержит указание на наличие или отсутствие острого токсического действия, а также степень токсичности в соответствии с используемыми методиками (табл. 1). Отдельная группа объединяет пробы, которые не оказали угнетающего действия на дафний, но значительно стимулировали хемотаксис инфузорий.



Таблица 3

Оценка степени токсичности поверхностных вод

№ группы	Точка и её расположение	Группы по заключению о токсичности
1	1 – р. Елховка выше стоков комбината (фон) 2 – р. Елховка после выпуска стоков ЗП 16 – водоём у 3-й секции шламонакопителя 27 – оз. Бобровое-2 26/1 – оз. Бобровое-1, глубина 0,3 м 30/1 – р. Елховка в нижнем течении, старое русло 32 – оз. Просное со стороны Глухого бора 34 – р. Просница на слиянии с р. Волошка	Пробы не оказывают острого токсического действия
2	20 – р. Елховка в среднем течении 25 – карьер у оз. Бобровое-1 28 – оз. Бобровое-3 33 – измерительный лоток на сбросе воды из оз. Просное	Пробы не оказывают острого токсического действия, но стимулируют хемотаксическую реакцию <i>Paramecium caudatum</i>
3	5 – р. Елховка рядом с нефтебазой 9 – отводная канава у хранилища РАО № 205 18 – зарегулированное русло р. Елховка	Пробы являются токсичными по <i>Paramecium caudatum</i> (умеренная степень токсичности)
4	19 – карьер ЗМУ 24 – карьер у оз. Березовое	Пробы являются токсичными по <i>Paramecium caudatum</i> (высокая степень токсичности)
5	31 – отводный канал вдоль Бобровых озер 3 – место выхода грунтовых вод у ЗП	Пробы являются токсичными по <i>Daphnia magna</i>
6	23 – оз. Березовое (0,3, 2,5, 5,5 м) 26/3 – оз. Бобровое-1, глубина 4,5 м	Пробы являются токсичными по <i>Paramecium caudatum</i> и <i>Daphnia magna</i>

Примечание: глубина отбора проб составляла 0,3 м, кроме точек, для которых указана иная глубина.

В группу 1, включающую безопасные для тест-объектов пробы, попадает, прежде всего, точка 1, которая находится до сброса сточных вод ЗП и характеризует фоновое состояние р. Елховка. В данной пробе гибели рачков не наблюдалось, индекс токсичности Т (по инфузориям) равен нулю.

Наиболее неблагоприятными по результатам биотестирования оказались оз. Бобровое-1 (т. 26/3, глубина 4,5 м) и оз. Березовое (т. 23): в этих пробах наблюдалась гибель рачков, равная 100 % и отрицательный хемотаксис инфузорий. Из данных озер пробы отбирались с различной глубины: 0,3, 2,5 и 4,5–5,5 м. При этом выявлена тенденция повышения токсичности с увеличением глубины взятия проб, что свидетельствует о загрязнении водоемов через подземные воды, питающие озера.

Коллективом исследователей было выявлено, что источником загрязнения придонных слоев Бобровых озер, оз. Березового, его карьера, дренажной канавы в старицу р. Вятка является 6 секция шламонакопителя отходов КЧХК [11].

Гидрохимический анализ воды озер показал высокое содержание соединений азота и стронция. Превышение ПДК для ионов

аммония в поверхностном слое воды оз. Бобровое (т. 26) составило 110 раз, для нитрат-ионов – 25 раз, для ионов стронция – 3,5 раза. В воде оз. Березовое (т. 23) концентрация NH_4^+ выше ПДК в 25 раз, концентрация NO_3^- – в 9 раз. С глубиной происходит рост концентрации ионов, что согласуется с увеличением токсичности. Кроме того, в данных пробах установлено незначительное превышение ПДК тяжелых металлов (Mn, Hg, Cu). Для пробы, отобранной из отводного канала вдоль Бобровых озер (т. 31), выявлена высокая токсичность только по тест-объекту *Daphnia magna*. Концентрация нитрата аммония, нитритов и ионов стронция в поверхностном слое воды из данной точки была максимальной среди всех исследованных водных объектов. В воде из дренажной канавы превышение ПДК по ионам аммония составило 280 раз, по нитратам и нитритам – 70 раз, по ионам стронция – 12 раз. Однако для инфузорий проба токсичной не оказалась. Вероятно, приоритетными токсикантами для инфузорий являются другие вещества либо проявляются эффекты маскировки токсичности, например, за счет насыщения среды биогенами. Исследователями [12] отмечается разная чувствительность инфузорий в зависимости от характера загрязнения от низкой до максимальной. Сочетание

матрицы природной воды, загрязняющих веществ и их концентраций не позволяет однозначно прогнозировать отклик живых организмов. Только тестирование с использованием разных видов дает возможность объективно оценить состояние окружающей среды.

Особый интерес представила проба из места выхода грунтовых вод у ЗП (т. 3). Данная проба была высоко токсичной для тест-объекта *Daphnia magna*. Согласно данным химического анализа содержание в пробе сульфатов превышает ПДК в 20 раз, нитритов – в 2,6 раза, ионов магния – в 3,4 раза, ртути – в 3,5 раза, ионов марганца – в 4,4 раза. В исследуемой пробе определены высокие значения удельных активностей цезия-137 и урана-238, они превышают уровень вмешательства по НРБ 99-2009 в 1,3–2,2 раза. Кроме того, в данной пробе было определено высокое содержание хлорида натрия – 24 г/л, что выше ПДК по хлоридам и ионам натрия в 70–120 раз [10]. Это может быть загрязнением грунтовых вод хлоридом натрия, который используется на предприятии для получения каустической соды методом электролиза.

В группе 4 (табл. 3) объединены пробы, которые максимально угнетали инфузории, но не влияли на выживаемость дафний, например, вода из карьера у оз. Березовое (т. 24). При химическом анализе выявлено повышенное содержание нитрата аммония (8–30 ПДК в разные периоды отбора).

Высокой степенью токсичности по тест-объекту *Paramecium caudatum* обладала проба воды, отобранная из карьера ЗМУ (т. 19). При проведении химического и радиохимического анализа данной пробы не выявлено отклонений от нормативов; исключение

Ключевые слова:

биотестирование,
биоиндикация,
химически опасные
предприятия,
поверхностные
водные объекты

составила концентрация ионов алюминия, которая превысила ПДК в 4,5 раза. Отклик организма может быть связан и с другими веществами, сопутствующими производству или образующимися в среде в процессе трансформации.

Несколько проб (группа 2, табл. 3) оказывали стимулирующее действие на двигательную активность инфузорий. В этом случае согласно методике пробы следует признать не токсичными [6]. Однако этот вопрос требует детального изучения. Вероятно, в нашем случае такая реакция является одной из стадий проявления токсического эффекта, так как многие поллютанты района исследования содержат в себе биогенные элементы.

Благоприятным фактом можно считать то, что в пробах из р. Просница, впадающей в р. Вятка (т. 34), острой токсичности не выявлено.

В комплексе с биотестированием для оценки состояния водных объектов в районе влияния химического комбината использовали метод биоиндикации. Подходы близки по цели исследования. Биотестирование показывает токсичность пробы для специально подобранных наиболее чувствительных организмов, то есть характеризует возможные последствия загрязнения для естественной биоты. В то же время биоиндикация отражает уже произошедшее последствие загрязнения через фактическое состояние живых организмов в районе исследования.

Биоиндикационные исследования охватили меньше пунктов. Материалом для работы послужили пробы зообентоса, отобранные из 6 точек, расположенных на р. Елховка: в фоновой точке (т. 1), до карьера ЗМУ (т. 4, 18), в среднем течении (т. 20) и нижнем течении реки (т. 29). Кроме того, проводили гид-



Таблица 4

Показатели зообентоса р. Елховка и р. Просница

Группы зообентоса	1		4		18		20		29		34	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Hydrida	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mollusca	8,4	10,5	–	–	0,8	40,6	–	–	–	–	5,4	99,8
Oligochaeta	9,6	10,9	20,1	29,6	99,2	59,4	69,2	78,1	30,8	30,0	1,4	<0,1
Hirudinea	0,7	9,9	0,7	7,2	–	–	1,5	5,3	–	–	–	–
Hydrachnidia	0,1	<0,1	–	–	–	–	1,5	1,6	–	–	0,4	<0,1
Cladocera	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	*	*
Ostracoda	15,3	0,4	–	–	–	–	7,7	<0,1	7,7	0,2	13,7	<0,1
Copepoda	0,1	<0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	*	*
Isopoda	1,8	3,9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Amphipoda	0,4	0,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ephemeroptera, lv.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Odonata, lv.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	*	*
Heteroptera, im., lv.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,1	<0,1
Coleoptera, im., lv.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,7	<0,1
Megaloptera, lv.	0,1	1,3	–	–	–	–	–	–	–	–	0,4	<0,1
Trichoptera, lv.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	*	*
Chironomidae, lv.	63,3	62,5	79,2	63,2	–	–	18,5	14,4	61,5	69,8	71,2	0,2
Ceratopogonidae, lv.	0,1	<0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	5,0	<0,1
Tabanidae, lv.	–	–	–	–	–	–	1,6	0,6	–	–	0,7	<0,1
Прочие Diptera, lv.	0,1	<0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Средняя численность, тыс.экз./м ²	12,2	–	1,3	–	1,1	–	1,1	–	0,7	–	2,4	–
Средняя биомасса, г/м ²	–	13,6	–	0,4	–	3,0	–	2,4	–	5,9	–	517,3

Примечание: 1 – доля по численности, %; 2 – доля по биомассе, %; «-» – группа зообентоса не обнаружена; «*» – группа зообентоса обнаружена в качественной пробе.

робиологический анализ р. Просница (т. 34).

Отбор проб был произведен в июле 2011 г.

В составе бентофауны р. Елховка в целом обнаружено 18 различных систематических групп донных беспозвоночных (табл. 4). На всех участках отбора проб были найдены олигохеты, встречаемость которых составила 75 %. К широко распространённым группам, встречаемость которых превышала 50 %, относились моллюски, ракушковые рачки и хирономиды. Встречаемость остальных групп не превышала 34 %.

Наибольшее количество групп донных беспозвоночных было обнаружено в р. Просница (т. 34) – 14, всего две – в р. Елховка у ЗМУ (т. 18). На фоновом участке реки (т. 1) было найдено 12 групп зообентоса. По три группы зообентоса обнаружено в р. Елховка у ЗП после сброса сточных вод (т. 4) и в нижнем течении реки (т. 29). Шесть групп гидробионтов найдено в среднем течении р. Елховка (т. 20).

Максимальные показатели численности (12,2 тыс. экз./м²) были зафиксированы в фоновой точке (1) (табл. 4). Наибольшие значения биомассы зафиксированы на р. Просница (34) за счёт крупных моллюсков из сем. *Unionidae*. Минимальные показатели численности (0,7 тыс. экз./м²) зафиксированы в нижнем течении р. Елховка (т. 29), наименьшие значения биомассы (0,4 г/м²) – в р. Елховка после сброса сточных вод ЗП (т. 4). Необходимо отметить, что в точках 1 и 4 по численности и биомассе доминирующее положение занимали хирономиды (табл. 4). В точках 18 и 20 по численности и биомассе преобладали олигохеты. Возрастание численности и биомассы олигохет в бентосе свидетельствует об органическом загрязнении водоёма. В нижнем течении р. Елховка (29) лидирующее положение по численности и биомассе принадлежит хирономидам. В точке 34 (р. Просница) по численности доминируют хирономиды, по биомассе – моллюски.

Биоиндикационные показатели качества воды исследуемых участков приведены в табл. 5. По биотическому индексу Вуди-

висса наиболее чистым участком р. Елховка является фоновый створ (т. 1). Кроме того, чистой является вода из р. Просница (т. 34). На данных участках воды реки оцениваются вторым классом качества (чистые), все остальные относятся к пятому классу качества (грязные).

По олигохетному индексу Гуднайта и Уитлея (табл. 5) в точках 1, 4, 29 и 34 (р. Просница) воды оцениваются первым и вторым классами качества (очень чистые и чистые). Воды реки Елховки у ЗМУ (т. 18) оцениваются как очень грязные, а в среднем течении реки (т. 20) – как грязные.

Наиболее высокие значения индекса Шеннона (табл. 5) были зафиксированы в точках 1, 20 и 29 р. Елховка и в точке 34 р. Просница. Наиболее низкие – в точках 18 и 4 (у ЗМУ), это свидетельствует об упрощении структурной организации донных сообществ на данных участках реки.

Согласно полученным данным, наиболее чистым участком является фоновый створ на р. Елховка (т. 1) и р. Просница (т. 34). Самым загрязнённым участком р. Елховка по результатам гидробиологического анализа можно считать участок р. Елховка до впадения в карьер ЗМУ, включающий точки 4 и 18. По данным химического анализа в пробах воды, отобранных на данном участке реки, обнаружено превышение ПДК ртути в 1,7–3 раза.

Полученные характеристики зообентоса свидетельствуют о негативном влиянии химического комбината на состояние донных организмов и их биоценозов.

Заключение. Таким образом, на примере ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова» показано, что предприятия химической отрасли являются источниками загрязнения комплексного характера. Оценка состояния окружающей среды в районе их влияния возможна только при сочетании химических и биологических методов.

Таблица 5

Биоиндикационные показатели качества воды р. Елховка и р. Просница

Биотические индексы	Точки отбора проб					
	1	4	18	20	29	34
Биотический индекс Вудивисса (баллы)	7 (2 кл.) чисто	2 (5 кл.) грязно	2 (5 кл.) грязно	3 (5 кл.) грязно	2 (5 кл.) грязно	7 (2 кл.) чисто
Олигохетный индекс, %	11,7 (1 кл.) очень чисто	27,9 (2 кл.) чисто	99,5 (6 кл.) очень грязно	69,2 (5 кл.) грязно	30,8 (2 кл.) чисто	2,1 (1 кл.) очень чисто
Индекс Шеннона, бит/экз.	1,77	0,46	0,04	1,38	1,24	1,22



Заключение

Проведенные исследования и анализ полученных данных позволили сделать следующие выводы.

По данным биотестирования и химического анализа выявлены наиболее неблагоприятные водоёмы (оз. Березовое и оз. Бобровое), загрязнение которых увеличивается с глубиной – происходит дренаж загрязнённых подземных вод. Создавшаяся ситуация опасна близким расположением р. Вятка, которая является источником питьевого водоснабжения г. Киров.

По результатам гидробиологического анализа наиболее загрязнённым можно считать участок р. Елховка до впадения в карьер ЗМУ. Выявлено уменьшение количества групп зообентоса, упрощение структурной организации, большинство створов по биотическому индексу Вудивисса характеризуются как грязные.

При оценке экологического состояния компонентов среды пристальное внимание следует обращать на явление стимуляции биологических функций организмов. Поток техногенных веществ даже биогенного характера вводит экосистему в состояние напряжения.

По полученным данным р. Просница, впадающая в р. Вятка, благополучна по экотоксикологическим и биоиндикационным показателям. Однако требуется проведение мониторинга качества воды, так как сверх-

нормативное загрязнение стоков комбината может приводить к ухудшению качества воды на хозяйственно-питьевом водозаборе г. Киров.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-3326.2012.5.

Литература

1. Ревич Б.А. «Горячие точки» химического загрязнения окружающей среды и здоровья населения в городах России // Россия в окружающем мире (Аналитический ежегодник) / Под общ. ред. Н.Н. Марфенина, С.А. Степанова. М.: МНЭПУ, Авант, 2007. С. 108–148.
2. Ашихмина Т.Я. Оценка состояния природного комплекса в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината / Т.Я. Ашихмина, Е.В. Дабах, Г.Я. Кантор, А.П. Лемешко, С.Г. Скугорева, Т.А. Адамович // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 3. С. 18–26.
3. Кирово-Чепецк: стратегия города – развитие бизнеса. Кирово-Чепецк. 2005. 152 с.
4. Кирово-Чепецк. Вчера. Сегодня. Завтра / Под ред. Т.Я. Ашихминой, З.Л. Баскина, С.Ю. Рыловой. Киров: Лобань, 2010. 48 с.
5. Бакаева Е.Н. Гидробионты в оценке качества вод суши / Е.Н. Бакаева, А.Н. Никаноров. М.: Наука, 2006. 239 с.
6. ФР. 1.31.2005.01881 (ред. 2010) Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хозяйственно-питьевых, хозяй-

ственно-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных вод экспресс-методом с применением прибора «Биотестер». ООО «СПЕКТР-М», 2010. 13 с.

7. ФР.1.39.2007.03222 Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. М.: Акварос, 2001. 48 с.
8. Вудивисс Ф. Биотический индекс р. Трент. Макробеспозвоночные и биологическое обследование // Научные основы контроля качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям: Труды Советско-английского семинара. Гидрометеиздат, 1977. С. 132–161.
9. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.
10. ГОСТ 17.1.3.07-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоёмов и водотоков. М.: Изд-во стандартов, 1982. 12 с.
11. Дружинин Г.В. Отчет по результатам комплексной оценки влияния хозяйственной деятельности ОАО КЧХК и прилегающей к нему площади водосбора на режим формирования качества и количества стоков / Г.В. Дружинин, А.П. Лемешко, В.А. Нечаев, С.В. Хитрин. Киров: ООО «Геосервис», 2006. 146 с.
12. Никаноров А.М. Мониторинг качества вод: оценка токсичности / А.М. Никаноров, Т.А. Хоружая, Л.В. Бражникова, А.В. Жулидов. Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 2000. 159 с.



A.S. Olkova, S.G. Skugoreva, N.V. Varaksina, M.A. Tsapleva, T.A. Adamovich

ASSESSMENT OF SURFACE WATERS ON INDUSTRIAL TERRITORIES BY BIOTESTING AND BIOINDICATION

The complex estimation of a condition of superficial water objects around Kirovo-Chepetsk chemical industrial complex (Kirov region) has been carried out. By the

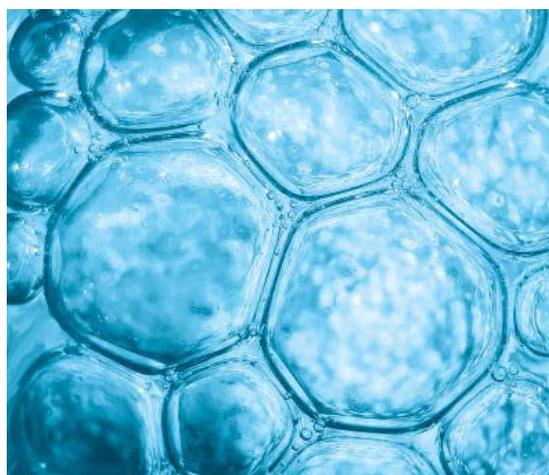
results of biotesting and bioindication their ecological condition have been defined. Theoretical and practical data have been compared.

Key words: biotesting, bioindication, chemically dangerous industry, surface water objects

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД,

содержащих органические комплексообразователи и радионуклиды

Рассмотрены возможности использования метода предварительной очистки жидких радиоактивных отходов от растворенных в воде органических комплексообразователей в электротермохимическом реакторе, действие которого основано на физико-химических процессах, сопровождающих протекание электрического тока через границу раздела фаз, приводящих к химическому превращению опасных соединений в безвредные газы и воду.



Введение

Достаточно давно в отечественной и зарубежной электротермии используют химические реакторы, работа которых основана на физико-химических процессах, сопровождающих протекание электрического тока через границу раздела фаз твердое-жидкое, приводящие к химическому превращению отдельных компонентов проводящей среды. В таких реакторах обычно электроды (катод и анод) пространственно разделены друг от друга прослойкой раствора или расплава электролита. Абсолютное большинство реализуемых на практике электрохимических процессов осуществляются на постоянном токе.

На наш взгляд, не меньший интерес вызывают гетерогенные системы, представляющие собой плотноупакованные слои твердых дисперсных полупроводниковых материалов, погруженных в раствор или расплав электролита. Такие системы, в отличие от классических электрохимических систем, характеризуются наличием большого числа твердых частиц, имеющих тесный контакт друг с другом. Протекание электрического тока в таких системах возможно как через непосредственный контакт твердых поверхностей,

И.А. Гонтар*,
аспирант кафедры
электротермических
и плазмохимических
производств,
ГОУ ВПО Санкт-
Петербургский
государственный
технологический
институт (технический
университет)
(СПбГТИ (ТУ))

К.Б. Козлов,
кандидат технических
наук, доцент кафедры
электротермических
и плазмохимических
производств,
ГОУ ВПО Санкт-
Петербургский
государственный
технологический
институт (технический
университет)

так и от частицы к частице через прослойки жидкой фазы. Тем самым, каждая частица в такой системе может рассматриваться как отдельный электрод. В соответствующих областях химической технологии считается, что процессы, протекающие в таких системах, являются исключительно химическими и инициируются выделением тепла [1]. Возможность прямого преобразования электрической энергии в химическую не рассматривается, что является не вполне корректным. Фактически, электрохимические процессы, протекающие на границах раздела фаз в плотноупакованных матричных гетерогенных средах, являются на данный момент практически не изученными. Весьма незначительное число литературных источников посвящено электрохимическим процессам на переменном токе [2].

На кафедре технологии электротермических и плазмохимических производств СПбГТИ

* Адрес для корреспонденции: ba_lavrov@mail.ru

(ТУ) на протяжении более 10 лет проводятся исследования моделей данных гетерогенных систем. При этом в качестве плотноупакованного твердого материала используются углеродистые материалы различных фракций (антрацит, кокс, древесный уголь, шунгит), а в качестве электропроводной жидкости выступают водные растворы неорганических и органических электролитов.

В процессе исследования подобных модельных систем был получен ряд интересных результатов, имеющих, на наш взгляд, не только научное, но и прикладное значение.

В частности, было показано, что пропускание переменного электрического тока через гетерогенную среду оказывает непосредственное воздействие на интенсивность идущих в ней химических процессов, при этом интенсифицируются реакции, развитие которых затруднено вследствие кинетических ограничений, либо активизируются процессы, протекание которых требует значительно более высоких температур [3-6].

Установлено, что при превышении определенного порогового значения разности потенциалов между отдельными частицами твердой фазы наблюдается интенсивное разложение растворенных в воде неорганических солей (нитрита аммония, нитрата аммония), а также органических соединений (уксусной кислоты, щавелевой кислоты, трилона Б, поверхностно-активных веществ) с образованием газообразных продуктов. При разложении неорганических солей скорость реакции в десятки раз превышает интенсивность процесса термического разложения при той же температуре (до 85 °С) за счет внешнего нагрева гетерогенной среды, либо за счет пропускания переменного тока через гомогенный раствор той же

Б.А. Лавров,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электротермических и плазмохимических производств, ГОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

концентрации. В случае органических соединений, их термическое разложение в водных растворах при столь низких температурах принципиально невозможно [3-6].

Обзор литературных данных показывает, что известен целый ряд явлений, сопровождающих протекание переменного тока через границы раздела фаз твердое-жидкое, каждое из которых при определенных условиях может приводить к наблюдаемому ускорению химических реакций в гетерогенных электропроводных средах:

- ◆ электролиз и электрокатализ на поверхностях твердых частиц [7];
- ◆ перегрев контактных промежутков за счет их высокого электрического сопротивления;
- ◆ возникновение микродуговых разрядов в контактных промежутках, приводящих к локальному кратковременному перегреву реакционной среды [8, 9];
- ◆ электрополяризация молекул и ионов вещества в сверхсильном электрическом поле двойного электрического слоя, приводящая к ослаблению химических связей вплоть до их разрыва [10, 11].

Сложность рассматриваемых гетерогенных систем заключается в том, что каждый из вышеперечисленных процессов может иметь место при определенных условиях, и при изменении управляющих параметров (температуры, напряжения электрического тока, размера частиц твердой фазы, удельной проводимости жидкой и твердой фаз) вклад каждого из этих явлений может меняться.

На данном этапе исследований объяснение механизма влияния переменного электрического тока в гетерогенной среде на протекающие в ней химические и электрохимические реакции не представляется возможным. Существуют также значитель-



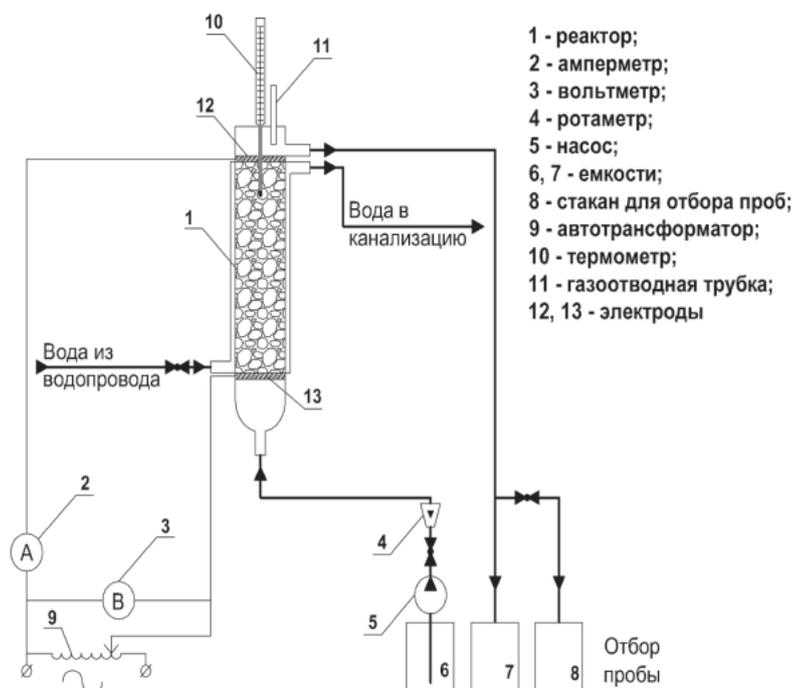


Рис. 1. Схема лабораторного электротермохимического реактора.

ные сложности с математическим описанием этих сложных процессов. Однако нами ведется поиск путей практического применения обнаруженных явлений в конкретных областях химической технологии.

Учитывая, что при пропускании переменного тока через гетерогенную среду в основном протекают процессы деструкции неорганических и органических соединений, растворенных в воде, наиболее перспективным является применение этого явления в практике промышленной водоочистки.

Одной из важнейших проблем последнего времени является очистка жидких радиоактивных отходов (**ЖРО**), в частности, обра-

ботанных дезактивирующих растворов атомных электростанций, образующихся, в основном, после дезактивации оборудования, использования моечных и обмывочных вод санпропускников [12].

Существующие методы утилизации слаборадиоактивных растворов малоэффективны, требуют больших объемов хранилищ или значительных энергозатрат на их переработку, поэтому поиск новых методов очистки подобных жидких отходов является актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

На кафедре технологии электротермохимических и плазмохимических производств совместно с кафедрой радиоэкологии СПбГТИ(ТУ) и ФГУП Научно-исследовательского технологического института им. А.П. Александра (НИТИ им. А.П. Александра) была разработана установка по исследованию химических реакций, протекающих в гетерогенных системах под действием переменного электрического тока. Установка может быть использована на одном из этапов очистки сточных вод для удаления растворимых органических комплексообразователей, препятствующих удалению солей тяжелых металлов существующими методами очистки.

Установка представляет собой электротермохимический реактор в виде колонны из термостойкого стекла с водяной рубашкой для охлаждения (*рис. 1*).

Рабочий объем ячейки 600 мл. В ячейку (1) загружен антрацит фракции 4-7 мм. В нижней и верхней частях ячейки установлены электроды (12, 13), выполненные в виде



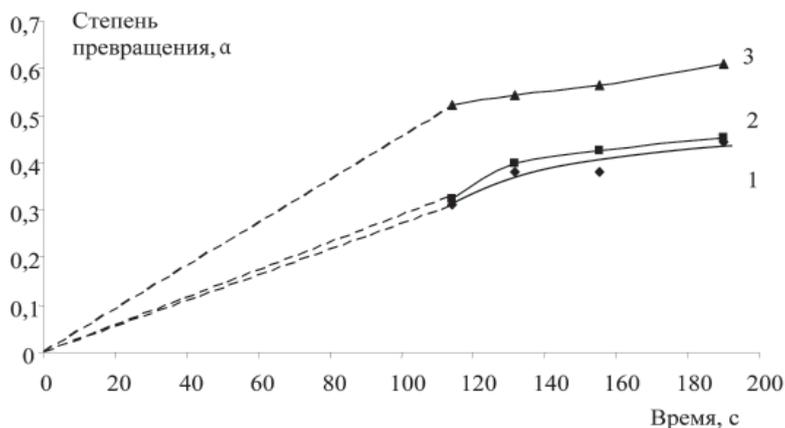


Рис. 2. Зависимость степени разложения растворов щавелевой кислоты от времени пребывания в реакторе при $U=220$ В.

- 1 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °C;
 2 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °C;
 3 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °C.

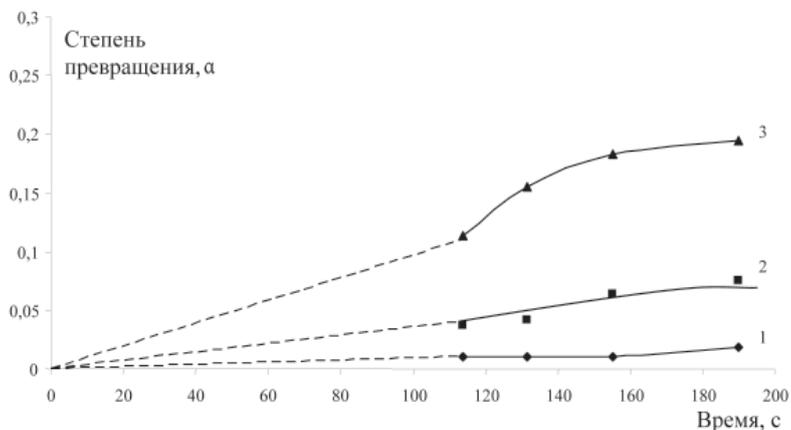


Рис. 3. Зависимость степени разложения растворов оксалата кобальта от времени пребывания в реакторе при $U=220$ В.

- 1 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °C;
 2 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °C;
 3 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °C

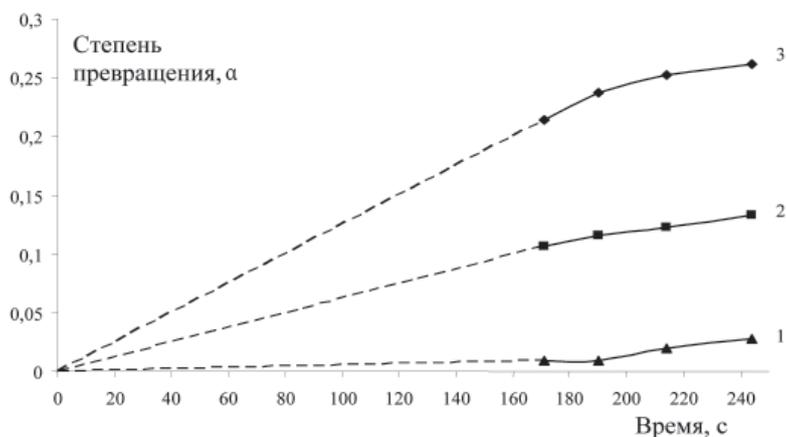


Рис. 4. Зависимость степени превращения растворов оксалата кобальта от времени пребывания в реакторе при $U=210$ В.

- 1 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °C;
 2 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °C;
 3 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °C

сетки из нержавеющей стали, при помощи которых на ячейку подаётся переменный ток промышленной частоты от лабораторного автотрансформатора (9).

Температура реакционной среды, измеряемая ртутным термометром, поддерживается изменением расхода воды в охлаждающей рубашке. Измерение электрических параметров системы (силы тока и напряжения) осуществляется при помощи амперметра (2) и вольтметра (3).

Для исследований условий переработки радиоактивных отходов в качестве базовых компонентов в данной работе были взяты щавелевая кислота, сульфенол и их соединения. Для регулирования удельной проводимости водных растворов в них наряду с органическими комплексообразователями добавлялся фоновый электролит – хлорид натрия, который, как показали ранее выполненные исследования, в условиях работы реактора в химические реакции не вступает.

По опыту переработки ЖРО в НИТИ им. А.П. Александрова определенную сложность представляет их очистка от радиоактивного изотопа ^{60}Co , присутствующего в ЖРО наряду с другими радионуклидами. Предполагается, что основной причиной этого являются органические соединения радионуклида, которые частично проходят через существующие системы очистки. Поэтому наряду с растворами базовых компонентов исследованию подвергали растворы их соединений с кобальтом.

Эксперименты для растворов щавелевой кислоты и растворов с сульфенолом проводили при напряжении 220 В, для растворов оксалата кобальта – при напряжении 220 и 210 В при различных постоянных температурах, зависящих от концентрации фонового электролита в исследуемых растворах: 0,2; 0,6 и 1,0 г/л. Температуры устанавливались, соответственно, 35; 44 и 58 °C.

Все используемые для экспериментов растворы щавелевой кислоты, оксалата кобальта и сульфенола пропускали через реактор с расходами 1,5; 1,3; 1,1 и 0,9 мл/с при постоянной температуре, что соответствует времени пребывания раствора в реакторе 114, 132, 155 и 190 с. После установления заданной температуры при каждом значении расхода отбирали пробы растворов. В отобранных пробах определяли концентрацию щавелевой кислоты методом окислительно-восстановительной перманганометрии, концентрацию кобальта – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, концентрацию оксалатов – методом ионной хроматографии. Концентрацию сульфенола определяли коло-

риметрическим методом, долю общего органического углерода в растворах с сульфолом – с помощью анализатора углерода ТОСwp фирмы Шимадзу.

Результаты и их обсуждение

Для щавелевой кислоты и оксалата кобальта по полученным результатам анализов строили кинетические кривые разложения (рис. 2–4).

Из графиков видно, что при пропускании переменного электрического тока через реакционный объем происходит разложение щавелевой кислоты и оксалата кобальта. С ростом температуры степень превращения возрастает при прочих равных условиях как для щавелевой кислоты, так и для оксалата кобальта.

Применение теоретических основ классической электрохимии для математического описания кинетики разложения химических соединений в гетерогенной среде при протекании переменного электрического тока весьма затруднительно, поскольку в этой системе каждая частица твердой фазы рассматривается как отдельный микроэлектрод, который характеризуется сложной морфологией поверхности, непредсказуемым расположением в пространстве и наличием непосредственных контактов с соседними частицами. В связи с этим не представляется возможным определить такие параметры как площадь поверхности электрода, плотность тока, протекающего через межфазную границу и др. Кроме того, на данный момент отсутствуют достаточные основания считать механизм протекания процессов разложения в данных условиях исключительно электрохимическим. Поэтому для математической обработки полученных результатов нами было принято решение использовать классические уравнения химической кинетики и определять константы скорости реакций разложения, которые в данном случае будут являться функциями не только температуры, но и параметров пропускаемого через систему электрического тока.

Для определения константы скорости было принято допущение, что реакция разложения щавелевой кислоты или оксалата кобальта является гомогенной реакцией 1-го порядка. На основании этого допущения по результатам обработки кинетических кривых были построены зависимости кинетической функции от времени пребывания в реакторе (рис. 5–7), которые могут быть аппроксимированы прямыми линиями.

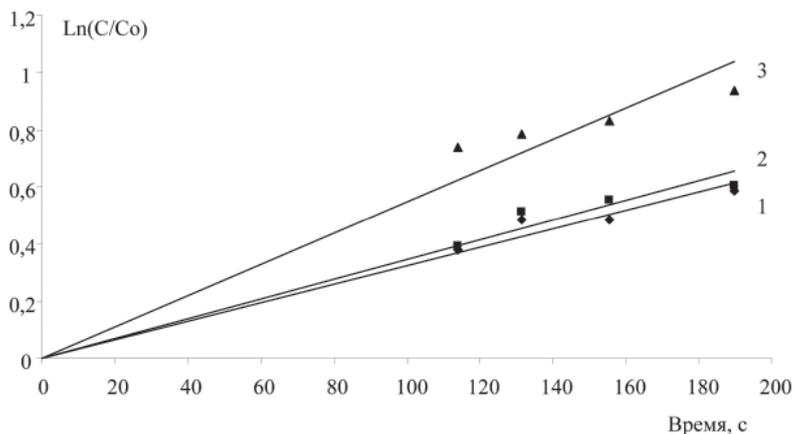


Рис. 5. Определение константы скорости K для реакции разложения щавелевой кислоты при $U=220$ В.

- 1 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
- 2 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
- 3 – $H_2C_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °С.

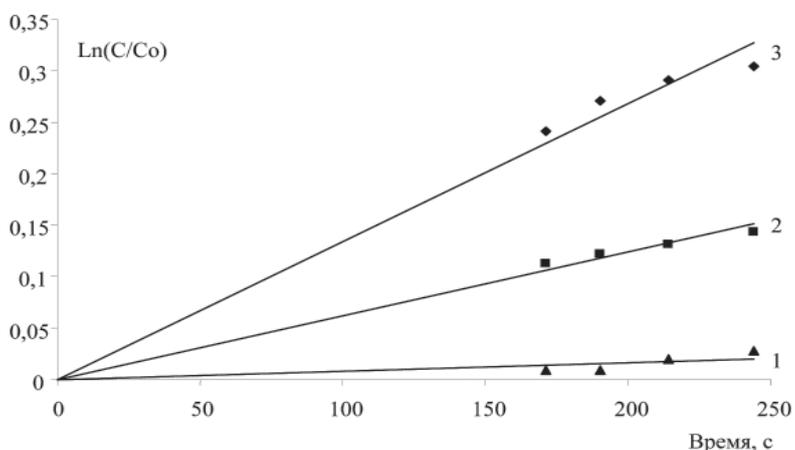


Рис. 6. Определение константы скорости K для реакции разложения оксалата кобальта при $U=220$ В.

- 1 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
- 2 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
- 3 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °С

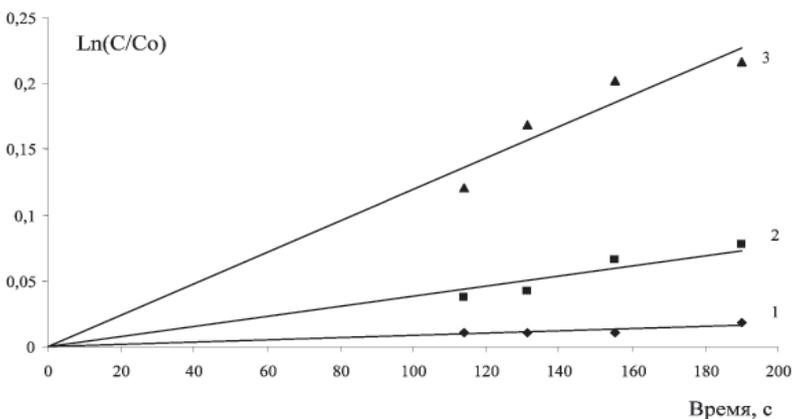


Рис. 7. Определение константы скорости K для реакции разложения оксалата кобальта при $U=210$ В.

- 1 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,2 г/л) при $T=35$ °С;
- 2 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С;
- 3 – $CoC_2O_4 + NaCl$ (1 г/л) при $T=58$ °С.

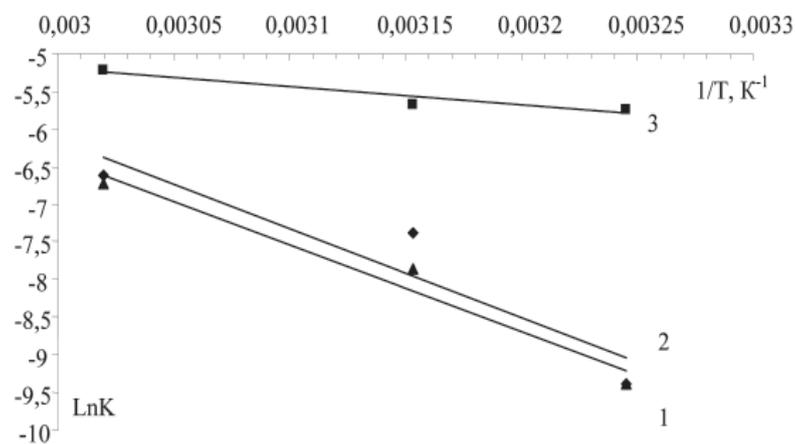


Рис. 8. Определение энергии активации E_a реакций разложения щавелевой кислоты и оксалата кобальта.

- 1 – оксалат кобальта при 220 В;
2 – оксалат кобальта при 210 В;
3 – щавелевая кислота.

Далее, исходя из предположения, что зависимость константы скорости от температуры подчиняется закону Аррениуса, были получены зависимости $\ln K$ от $1/T$ (рис. 8) и по тангенсу угла наклона полученных прямых рассчитаны значения энергии активации реакции разложения щавелевой кислоты и оксалата кобальта.

Результаты расчета константы скорости и энергии активации щавелевой кислоты и оксалата кобальта представлены в табл. 1.

По результатам колориметрического анализа и анализа содержания общего органического углерода построены кинетические кривые реакций разложения растворов сульфанола, представленные на рис. 9, 10.

Из графиков видно, что в процессе обработки происходит разложение сульфанола как чистого, так и в присутствии хлорида кобальта. При этом рост температуры вызывает существенное снижение скорости реакции разложения.

Таблица 1

Константа скорости реакции разложения и энергия активации щавелевой кислоты и оксалата кобальта

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Щавелевая кислота (0,2 г/л)	Константа скорости реакции K, c^{-1} ($U = 220 \text{ В}$)	Энергия активации $E_a, \text{Дж/моль}$	Оксалат кобальта	Константа скорости реакции K, c^{-1}		Энергия активации $E_a, \text{Дж/моль}$	
					$U = 220 \text{ В}$	$U = 210 \text{ В}$	$U = 220 \text{ В}$	$U = 210 \text{ В}$
35	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,2 г/л)	$3,24 \cdot 10^{-3}$	19960	$\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,2 г/л)	$8,33 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	96356	95865
44	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,6 г/л)	$3,46 \cdot 10^{-3}$		$\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (0,6 г/л)	$3,85 \cdot 10^{-4}$	$6,19 \cdot 10^{-4}$		
58	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (1 г/л)	$5,47 \cdot 10^{-3}$		$\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (1 г/л)	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$		

Заключение

Таким образом, нами экспериментально доказано, что в низкотемпературном электротермохимическом реакторе под действием переменного электрического тока протекает разложение щавелевой кислоты, сульфанола и их соединений с кобальтом.

Определены константы скорости химических реакций разложения щавелевой кислоты и оксалата кобальта и их зависимость от температуры при различных напряжениях. Константа скорости реакции разложения оксалата кобальта при температуре 35°C на два порядка ниже, чем щавелевой кислоты, однако существенно зависит от температуры и достигает того же порядка, что и у щавелевой кислоты при среднемаассовой температуре реакционной среды 58°C . При этом константа скорости разложения щавелевой кислоты практически не зависит от температуры.

Экспериментально доказано, что напряжение и температура являются независимыми параметрами, оказывающими влияние на кинетику химических реакций, при этом как степень, так и характер влияния этих факторов для разных соединений различны.

На основании полученных констант скоростей химических реакций рассчитано время, необходимое для практически полного разложения (98 %) растворов щавелевой кислоты и оксалата кобальта. При максимально достигнутых константах скорости реакции оно составляет для щавелевой кислоты 12 мин, для оксалата кобальта – 54 мин.

Энергия активации реакции разложения оксалата кобальта почти в 5 раз превышает энергию активации для щавелевой кислоты, что объясняется значительной прочностью молекул оксалатных комплексов тяжелых металлов, которая предопределяет сложность их переработки существующими методами очистки.

Установлена возможность разложения сульфанола в электротермохимическом реакторе.

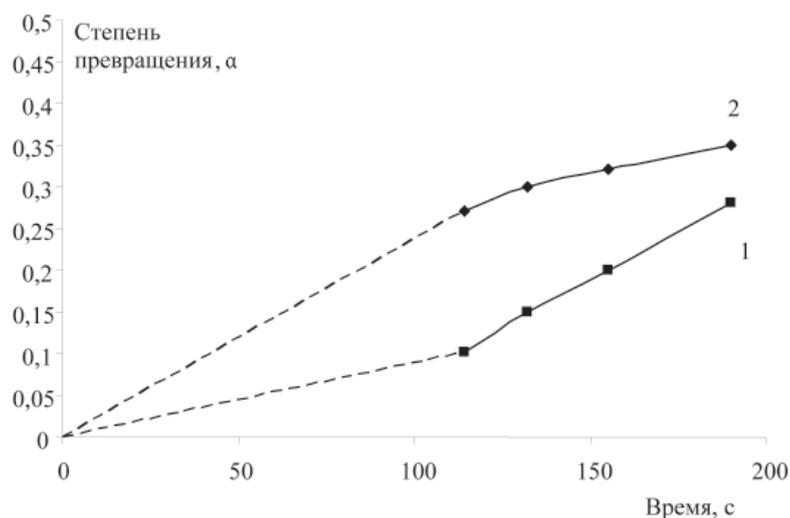


Рис. 9. Зависимость степени превращения растворов сульфенола от времени пребывания в реакторе при $U=220$ В.
 1 – сульфенол (0,65 г/л) + NaCl (0,6 г/л) при $T=45$ °С;
 2 – сульфенол (0,65 г/л) + NaCl (0,2 г/л) при $T=35$ °С.

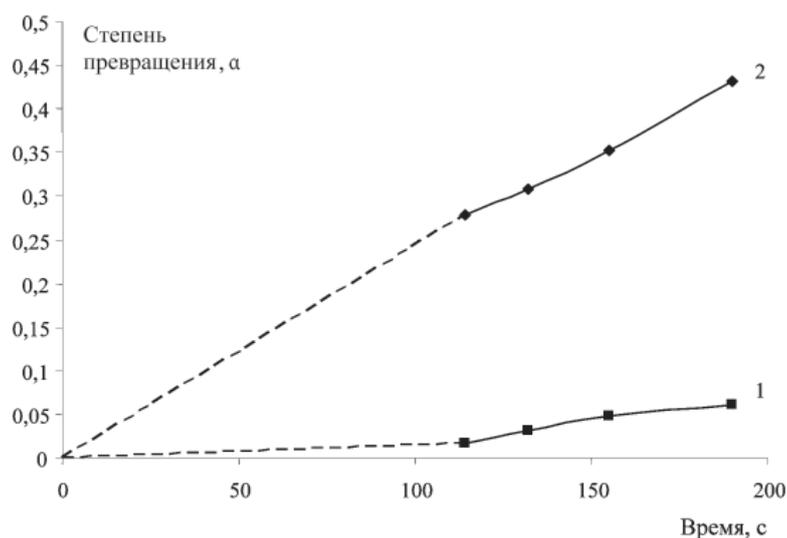


Рис. 10. Зависимость степени превращения растворов сульфенола с хлоридом кобальта от времени пребывания в реакторе при $U=220$ В.
 1 – сульфенол (0,1 г/л) + NaCl (0,6 г/л) + $CoCl_2$ (0,6 г/л) при $T=69$ °С;
 2 – сульфенол (0,1 г/л) + NaCl (0,2 г/л) + $CoCl_2$ (0,6 г/л) при $T=44$ °С.

При этом рост температуры вызывает снижение степени разложения, в отличие от щавелевой кислоты и оксалата кобальта. Этот факт говорит о протекании нескольких параллельных процессов при пропускании тока через гетерогенную среду, каждый из которых может преобладать при определенных значениях температуры. Предположительно одним из таких процессов может являться реакция взаимодействия углеродистого наполнителя с водой, которая, как показали наши более ранние исследования [5], активизируется при температурах реак-

ционной среды более 50 °С и напряжениях выше 180 В.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о перспективности применения метода предварительной очистки ЖРО от растворенных в воде органических комплексообразователей в электротермохимическом реакторе. Разработанный метод очистки ЖРО защищен патентом Российской Федерации [13].

Следует отметить, что в процессе исследований были получены положительные результаты при разложении в водных растворах трилона Б, широко применяемого в энергетике в качестве комплексообразователя для очистки внутренних поверхностей стальных трубопроводов от накипи и ржавчины, а также додецилсульфата натрия, являющегося основным компонентом косметических моющих средств. Это позволяет прогнозировать более широкие возможности применения разработанного метода очистки сточных вод от органических загрязнителей в промышленной практике.

Литература

1. Ершов В.А. Электротермические процессы химической технологии / В.А. Ершов, Я.Б. Данцис, Г.М. Жилов и др. Л.: Химия, 1984. 464 с.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974. 70 с.
3. Козлов К.Б. Структура энергетических потоков в реакционном пространстве руднотермической печи. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2001. 20 с.
4. Козлов К.Б. Химические реакции в гетерогенных системах под действием переменного электрического тока / К.Б. Козлов, Б.А. Лавров, Ю.П. Удалов // ДУГА-200: Докл. науч.-техн. совещания. СПб, 2002. С. 23–31.
5. Козлов К.Б. Низкотемпературные реакции в гетерогенных системах под действием переменного электрического тока / К.Б. Козлов, Б.А. Лавров, Ю.П. Удалов // Электротермия-2004: Докл. науч.-техн. конференции. СПб, 2004. С. 66-70.
6. Потапов Т.Р. Очистка жидких радиоактивных отходов в электротермохимическом реакторе / Т.Р. Потапов, К.Б. Козлов, Б.А. Лавров, Ю.В. Фильчакова, Е.Б. Панкина // Труды Всерос. НТК с междунар. участием «Электротермия-2008». СПб.: Изд. «ВНИИЖ» РАН, 2008. С. 284-296.
7. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
8. Добрянский А.Ф. Разложение углеводородных смесей в дуговом разряде / А.Ф. До-



брянский, А.Д. Кокурин // ЖПХ. 1947. Т. 20. С. 997–1004.

9. Шишаков Н.В. Применение электрической энергии для получения ацетилена из обводненных жидких углеводородов и сырой нефти / Н.В. Шишаков, Ф.М. Топольская // Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах. М.: Наука, 1966. С. 111 – 121.

Ключевые слова:

радиоактивные отходы, сточные воды, органические комплексообразователи, электрический ток, сопротивление, проводимость

10. Майрановский С.Г. Влияние поля электрода на состояние и реакционную способность частиц в приэлектродном пространстве // Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М., 1985. С. 5–24

11. Despic A.R.. Non Faradaic electrocatalysis. Acceleration of ester hydrolysis in the electrochemical double layer / A.R. Despic, D.M. Drazic, M.L. Mihailovich, L.L. Lorenc // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 100. P. 913–925.

12. Давиденко Н.Н. Совершенствование обращения с РАО и ОЯТ / Н.Н. Давиденко, А.А. Резник, В.А. Лебедев // I Междунар. науч.-технич. конф. «Безопасность, эффективность и экономика ядерной энергетики». М.: ВНИИАЭС, 2002. 41 с.

13. Пат. 2330339 РФ / Козлов К.Б., Лавров Б.А., Удалов Ю.П., Доильницын В.А. Способ очистки воды и водных растворов от органических примесей, содержащих металлы и радионуклиды. Заявлено 20.11.2006. Опубликовано 27.07.2008, Бюл.№ 21.

I.A. Gontar, K.B. Kozlov, B.A. Lavrov

HETEROGENEOUS ELECTROCHEMICAL SYSTEMS FOR PURIFICATION OF WATER CONTAMINATED WITH ORGANIC COMPLEXING AGENTS AND RADIONUCLIDES

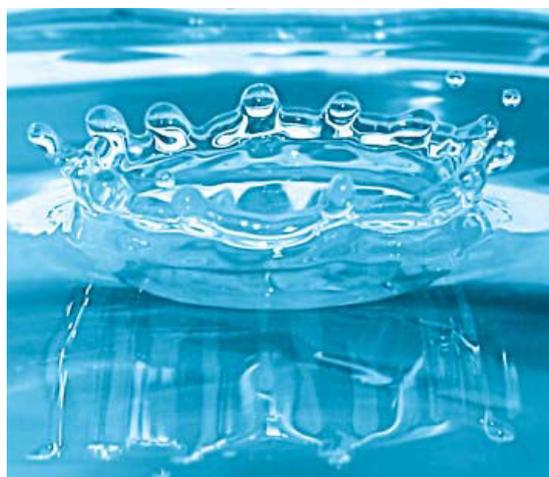
The possibility of purification of liquid radioactive wastes from water dissolved organic complexing agents have been discussed. The process was held in electrochemical reactor, its operation is based on the physico-

chemical processes accompanying the flow of electric current through the phase boundary leading to the chemical transformation of hazardous compounds into harmless gases and water.

Key words: radioactive waste, waste water, organic complexing agents, current flow, resistance, conductivity

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА анаэробной переработки **ОТХОДОВ СТОЧНЫХ ВОД** НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Разработана кинетическая модель процесса анаэробной переработки органосодержащих отходов сточных вод нефтепереработки и методика расчёта ее коэффициентов по экспериментальным данным. Исследованы факторы интенсификации процесса, зависимости коэффициентов кинетической модели от исходного состава отходов и температуры процесса. Выведена формула для расчета времени переработки, обеспечивающего требуемую величину конверсии органического вещества отходов.



Введение

Одним из эффективных биотехнологических методов утилизации органосодержащих отходов сточных вод (СВ) является их анаэробная переработка, в которой используется свойство анаэробных микроорганизмов преобразовывать исходное органическое вещество отходов СВ в биогаз, состоящий, в основном, из метана и диоксида углерода. Технологии анаэробной переработки органосодержащих отходов СВ в настоящее время рассматриваются как перспективная альтернатива не только захоронению и складированию, приводящих к отчуждению территорий, загрязнение атмосферного воздуха, почвы, поверхностных и грунтовых воды, но и аэробной переработке. В отличие от аэробной переработки, анаэробные технологии помимо утилизации отходов промышленных стоков позволяют также отчасти решать энергетические проблемы за счет горючего биогаза. Решение экологических проблем утилизации обеспечивается в том числе и известным свойством анаэробной переработки обеззараживать отходы – в процессе обработки погибают

Л.П. Шевченко*,
старший
преподаватель
инженерно-
технологического
факультета,
Полоцкий
государственный
университет,
Республика Беларусь

О.Е. Шестопалова,
кандидат технических
наук, доцент
радиотехнического
факультета,
Полоцкий
государственный
университет,
Республика Беларусь

патогенные микроорганизмы. Также в анаэробном процессе тяжелые металлы превращаются в нерастворимые в воде сульфиды [1, 2].

Изучение кинетических закономерностей анаэробной переработки необходимо для определения оптимального значения начальной концентрации органического вещества в составе отходов СВ, расчета времени пребывания и габаритов аппарата (метантенка), а также для оценки диффузионных ограничений и требований к перемешиванию. Поиск возможных способов интенсификации процесса анаэробной переработки является важной практической задачей [1-3].

Основная сложность моделирования кинетики периодического процесса анаэробной переработки заключается в его многостадийности, ограничивающей возможность использования классических уравнений

* Адрес для корреспонденции: lpshvchenko@mail.ru



ферментативной кинетики Моно и Михаэлиса-Ментен для формального описания одновременно протекающих стадий, а именно кислотного гидролиза и щелочного сбраживания субстрата – органического вещества в составе отходов. Один из вариантов формального учета единовременности и взаимного влияния процессов кислото- и метанообразования основан на введении в модель кинетики функции субстратного ингибирования. Скорости развития микроорганизмов кислотной и щелочной стадий существенно различаются – первая имеет порядок ч⁻¹, вторая – сут⁻¹. Поэтому скорость реакций преобразования органического вещества отходов на разных этапах осуществления процесса зависит от концентрации продуктов жизнедеятельности микроорганизмов отдельных стадий, что также требует учета в кинетической модели. Помимо названных особенностей следует учитывать сложность контроля концентрации биомассы в обрабатываемых отходах (требуется использование микроскопических методов), а также ее крайне незначительный прирост.

Целью исследования кинетических закономерностей анаэробной переработки органосодержащих отходов промышленных СВ являлось изучение способов интенсификации процесса; разработка методики расчета коэффициентов кинетической модели процесса и времени осуществления процесса, обеспечивающего заданную величину конверсии органического вещества отходов в процессе переработки.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов анаэробной переработки использовались органосодержащие отходы промышленных очистных сооружений нефтеперерабатывающего предприятия, представляющие собой смесь

массы сырого осадка, выводимой из сооружений механической очистки СВ и биомассы (в основном микробной) активного ила, выводимой из сооружений биохимической очистки. Принципиальной особенностью этих отходов является непостоянство их состава и характеристик (влажности, плотности, содержания органического вещества и т.д.), обусловленное производственными факторами, а также различием во времени и условий пребывания отходов на очистных сооружениях. Было установлено, что конверсия органического вещества отходов в процессе переработки зависит от срока хранения на иловых площадках – для отходов с большим сроком хранения конверсия переработки меньше. В качестве альтернативного объекта также исследовалась смесь отходов с растительной добавкой (картофельной кожурой, измельченной до крупности 0,5 мм) в соотношении 1:10 по массе. В качестве базового уравнения для описания кинетики периодического процесса анаэробной переработки было выбрано одно из уравнений модели Герберта, описывающее изменение концентрации органического вещества в процессе переработки. Отказ от описания кинетики процесса по биомассе был обусловлен невозможностью организации достоверного оперативного контроля ее концентрации из-за чрезвычайно малой массы и размеров микроорганизмов, а также их незначительного прироста. Выбранное базовое уравнение имеет вид [4]:

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{K_1 \cdot S}{1 + K_2 \cdot S} + K_3, \quad (1)$$

где S – относительная массовая концентрация органического вещества в составе отходов, грамм органического вещества на грамм вещества отходов, дол. ед.; τ – время, сут; K_1 – коэффициент скорости превращения органического вещества, г/(г·сут); K_2 – коэффициент субстратного ингибирования процесса органическим веществом отходов, г/г; K_3 – коэффициент ингибирования процесса продуктами метаболизма, г/(г·сут).

Рассмотрим предельное состояние анаэробной переработки, соответствующее $\tau \rightarrow \infty$, $S \rightarrow S_\infty = \text{const}$, для которого (1) запишется как:

$$\frac{K_1 \cdot S_\infty}{1 + K_2 \cdot S_\infty} + K_3 = 0, \text{ откуда}$$

$$S_\infty = -\frac{K_3}{K_1 + K_2 \cdot K_3}. \quad (2)$$

Полученное соотношение констант (2) имеет физический смысл предельной концентрации остаточного органического вещества

отходов при времени анаэробной переработки τ , стремящемся к бесконечности.

Проинтегрируем уравнение (1) от 0 до $\tau_{\text{кон}}$, где $\tau_{\text{кон}}$ – время завершения процесса, с учетом, что для $\tau = 0$ $S(\tau) = S_0$, а для $\tau = \tau_{\text{кон}}$ $S(\tau) = S_{\infty}$, где $S_0 = S(0)$ – начальная массовая относительная концентрация органического вещества в составе отходов, дол. ед. Получим:

$$\frac{\tau}{(S_0 - S)} = \frac{1}{b} - \frac{c}{b} \ln \left(\frac{S - S_{\infty}}{S_0 - S_{\infty}} \right)$$

где $c = \frac{1}{K_2} + S_{\infty}$; $b = \frac{K_1}{K_2} + K_3$ (3)

Введя обозначения:

$$x = \frac{\ln \left(\frac{S - S_{\infty}}{S_0 - S_{\infty}} \right)}{S_0 - S}; \quad y = \frac{\tau}{S_0 - S},$$

запишем (3) в виде:

$$y = \frac{1}{b} - \frac{c}{b} x. \quad (4)$$

Расчет x и y по экспериментальным данным анаэробной переработки отходов позволяет построить линейную аппроксимацию зависимости (4) и определить значения коэффициентов c и b . Для расчета первоначально требуется определить значение предельной

остаточной концентрации органического вещества S_{∞} . За начальное приближение к этому значению в анализе результатов экспериментов мы выбирали концентрацию на момент завершения эксперимента (35-е сут). Искомое значение остаточной концентрации органического вещества принималось по соответствию максимуму значения квадрата коэффициента корреляции между экспериментальными и расчетными значениями $S(\tau)$. С учетом найденного S_{∞} , значения коэффициентов K_1 – K_3 могут быть определены из системы уравнений:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{b \cdot c}{c - S_{\infty}} K_2, \\ K_2 = \frac{1}{c - S_{\infty}}, \\ K_3 = \frac{b \cdot S_{\infty}}{c - S_{\infty}}. \end{cases}$$

Экспериментальные и расчетные данные кинетики анаэробной переработки органосодержащих промышленных стоков, полученные для отходов с различным содержанием абсолютно сухого вещества в составе отходов S_0 , дол. ед., и начальной массовой относительной концентрацией органического вещества в составе отходов S_0 , дол. ед., представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные кинетических исследований анаэробной переработки

Тип отходов (параметры $C_0; S_0$)	Экспериментальные данные		Расчетные значения S_{∞} , конверсии органического вещества X и кинетических коэффициентов				
	Температура переработки, °C $\pm 1,5$	Конечная концентрация органического вещества S , дол. ед.	S_{∞} , дол. ед.	X , %	K_1 , г/г·сут	K_2 , г/г	K_3 , г/г·сут.
0,037; 0,0245	23	0,0190	0,0171	22,45	0,0018	-40,47	-9,80E-05
	33	0,0162	0,0161	33,88	0,0296	-30,79	-9,50E-04
	55	0,0153	0,0153	37,55	0,0303	-34,00	-9,60E-04
0,055; 0,0378	23	0,0340	0,0353	10,00	0,0011	-25,23	-3,50E-04
	33	0,0310	0,0319	18,00	0,0059	-23,22	-7,30E-04
	55	0,0296	0,0294	21,60	0,0311	-18,88	-2,01E-03
0,064; 0,0405	55	0,0300	0,0266	26,00	0,0151	-12,74	-6,10E-04
0,081; 0,0517	55	0,0406	0,0389	21,40	0,0330	-5,30	-1,62E-03
0,107; 0,0855	55	0,0534	0,0478	37,50	0,0280	-4,99	-1,76E-03
0,067; 0,0471 (смесь с растительной добавкой)	23	0,0363	0,0373	23,00	0,0483	-11,59	-3,17E-03
	33	0,0320	0,0323	32,00	0,0550	-8,08	-2,28E-03
	55	0,0301	0,0308	36,00	0,1118	-6,90	-4,38E-03

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов экспериментов и моделирования, представленных в *табл. 1*, позволяет утверждать, что к основным факторам интенсификации процесса переработки следует отнести увеличение температуры и использование растительной добавки. Значение коэффициента прямой биохимической реакции K_1 растет с увеличением температуры для всех типов отходов при одновременном снижении субстратного ингибирования (уменьшении по абсолютному значению коэффициента K_2). Использование растительной добавки обеспечивает большую эффективность в снижении субстратного ингибирования, чем температурный фактор – при температурах 23 и 55 °С для отходов с добавкой наблюдалось снижение субстратного ингибирования, соответственно, в 2,2 и 2,7 раза, в то время как аналогичное увеличение температуры на тех же отходах, но без добавки, уменьшило ингибирование лишь на 30 %. Можно утверждать, что добавка легко конвертируемого углеводного субстрата (картофельная кожура) инициирует конверсию трудно утилизируемого органического вещества промышленных отходов, в основном представленного белками, жирами и углеводородами. Необходимо отметить, что результаты расчета коэффициентов кинетической модели, приведенные в *табл. 1*, показывают существенные различия значений коэффициентов кинетической модели, в особенности K_2 и K_3 , для различных типов отходов без растительной добавки. Это объясняется как различным соотношением исходной органики и неорганики в отходах, так и различной природой органики в отходах, что создает дополнительные сложности в проектировании метантенков и выборе технологических режимов переработки промышленных отходов – значения коэффициентов кинетической модели требуют постоянного уточнения. Для дальнейшего исследования был выбран термофильный режим (см. данные *табл. 1* для температуры процесса +55 °С) как обеспечивающий наибольшую интенсивность переработки. Значение S_∞ в термофильном режиме возрастает с ростом начальной концентрации органического вещества и при этом во всех опытах конверсия органического вещества не превышает 40 %. Предел глубины переработки зависит от исходного содержания органического вещества, поскольку часть органики не подвергается анаэробной переработке и требует дополнительных видов обработки для разложения. Наличие остаточной, не перерабатываемой

Ключевые слова:

анаэробная переработка, промышленные сточные воды, органосодержащие отходы

концентрации органического вещества в периодическом анаэробном процессе отмечают авторы [1, 2, 5].

Для отходов очистных сооружений нефтепереработки без растительной добавки значение константы K_1 имеет практически одно и то же значение вне зависимости от исходного содержания органического вещества и его качественных характеристик. По аналогии с кинетикой биокаталитических процессов, где максимальная скорость роста микроорганизмов принимается как константа при максимальном насыщении субстратом [6], прием максимальное значение коэффициента скорости анаэробной переработки при термофильном режиме $K_1 = 0,033$ постоянным для всех типов отходов.

Специфический характер изменения скорости анаэробной переработки на рассматриваемых образцах отходов можно объяснить субстратным ингибированием ферментативных реакций, которые проходят как в области нехватки субстрата (конкурентное ингибирование), так и в области, превышающей значения лимитируемого количества субстрата (неконкурентное ингибирование). Влияние значения коэффициента субстратного ингибирования процесса органическим веществом отходов K_2 на скорость процесса увеличивается с ростом его абсолютного значения, т.е. при низких значениях начальной массовой относительной концентрации органического вещества в составе отходов влияние субстратного ингибирования больше. При высоких значениях концентрации в большей степени начинает сказываться влияние второго слагаемого уравнения (1) – коэффициента ингибирования процесса продуктами метаболизма K_3 , т.к. в результате блокирования продуктами метаболизма доступа микроорганизмов к свежему субстрату происходит снижение скорости анаэробной переработки.

Исследование зависимости коэффициента субстратного ингибирования процесса органическим веществом отходов K_2 от S_0 позволило получить ее аппроксимацию функцией вида:

$$K_2 = -0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \quad (5)$$

Анализ зависимости коэффициента ингибирования процесса продуктами метаболизма K_3 от характеристик обрабатываемых отходов показало наибольшую корреляцию его значения с безразмерной величиной отношения S_0 к C_0 . Как показали наши исследования, эту величину можно использовать в качестве меры «старения» отходов – качественной характеристики органического

вещества, зависящей от срока и условий хранения отходов на очистных сооружениях. Исследование зависимости K_3 от введенной меры «старения» отходов S_0/C_0 и позволило получить аппроксимацию зависимости $K_3(S_0/C_0)$ функцией вида:

$$K_3 = -0,656 \cdot \left(\frac{S_0}{C_0}\right)^3 + 0,089 \cdot \left(\frac{S_0}{C_0}\right)^2 - 0,00029 \cdot \frac{S_0}{C_0} \quad (6)$$

С использованием (5) получим подстановкой в (1) окончательную форму предлагаемой кинетической модели анаэробной переработки органосодержащих промышленных стоков, в которой K_3 определяется с использованием (6):

$$-\frac{dS}{d\tau} = \frac{0,033 \cdot S}{1 - 0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \cdot S} + K_3 \quad (7)$$

Интегрированием (7) получим формулу для расчета время осуществления процесса до заданной величины S конечной концентрации органического вещества в составе отходов, и, следовательно, до заданной величины конверсии:

$$\tau = \int_S^{S_0} \frac{0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \cdot S - 1}{0,033 \cdot S + K_3(1 - 0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \cdot S)} dS \quad (8)$$

Также из модели (7), аналогично выводу уравнения (2), предельная концентрация остаточного органического вещества осадка при бесконечном времени анаэробной переработки S_∞ определяется как:

$$S_\infty = -\frac{K_3}{0,033 - 0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \cdot K_3} \quad (9)$$

С использованием модели уравнений (6) и (9) был осуществлен расчет значений S_∞ и соответствующей предельно возможной конверсии органического вещества для различных типов отходов (см. табл. 2). Как видно, значения S_∞ для термофильного режима переработки, рассчитанные с использовани-

Таблица 2

Результаты расчета по уравнению (9) предельных параметров анаэробной переработки

Тип отходов (параметры $C_0; S_0$)	S_∞ , дол. ед.	Предельная конверсия, %
0,037; 0,0245	0,0157	35,90
0,055; 0,0378	0,0269	28,90
0,064; 0,0405	0,0274	32,20
0,081; 0,0517	0,0346	33,20
0,107; 0,0855	0,0447	47,70

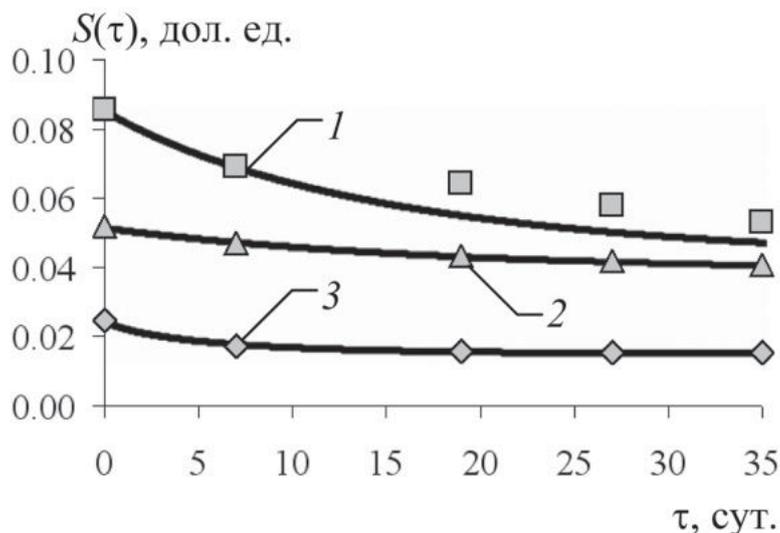


Рис. 1. Экспериментальные данные и модельный расчет зависимостей $S(\tau)$ анаэробной переработки отходов с разными значениями S_0 . 1) $S_0 = 0,0855$; 2) $S_0 = 0,0471$; 3) $S_0 = 0,0245$.

ем (9), практически совпадают со значениями, рассчитанными по экспериментальным данным (см. данные по S_∞ в табл. 1 для температуры процесса $+55^\circ\text{C}$). Выполненный с использованием модели (7) расчет зависимостей $S(\tau)$ для образцов отходов с разными значениями начальной массовой относительной концентрацией органического вещества S_0 также подтвердил удовлетворительную точность предлагаемой модели. На рис. 1 экспериментальные данные изменения концентрации органического вещества в составе осадка в процессе обработки для трех экспериментов показаны условными графическими обозначениями (\square , \triangle и \diamond), а расчетные зависимости $S(\tau)$ – сплошными линиями.

Заключение

Проведенные исследования показали, что для описания кинетики анаэробной переработки органосодержащих отходов промышленных СВ можно использовать модификацию уравнения Герберта, учитывающую зависимость кинетических коэффициентов от индивидуальных характеристик отходов: начальной массовой относительной концентрации органического вещества в составе отходов S_0 и введенной меры «старения» отходов – отношения S_0 к содержанию абсолютно сухого вещества в составе отходов C_0 . Экспериментальные данные и результаты моделирования позволили установить следующее:

- ♦ скорость переработки определяется температурой процесса, исходным составом

и индивидуальными характеристиками конкретного типа отходов;

• глубина переработки ограничивается предельно возможной величиной конверсии органического вещества, которая зависит от индивидуальных характеристик отходов;

• добавление растительных отходов в промышленные существенно увеличивает скорость переработки.

Приведенные результаты подтверждают возможность использования разработанной модели для описания кинетики процесса анаэробной переработки органосодержащих отходов промышленных СВ, в том числе для расчета времени переработки, обеспечивающего предельно возможную или заданную величину конверсии органического вещества отходов.

Литература

1. Андреева Р.А. Комплексная переработка органосодержащих отходов в высококалорийный топливный газ – важное направление решения экологических и энергетических задач республики Беларусь. Обзор. информ. / Р.А. Андреева, Г.Н. Абаев. // Минво. прир. ресур и охр. окр. среды. Минск, 2001. 47 с.

2. Гюнтер Л.И. Метантенки / Л.И. Гюнтер, Л.Л. Гольдфарб. М.: Стройиздат, 1991. 128 с.

3. Андреева Р.А. Роль метаногенной стадии в составе комплексной переработки органосодержащих отходов / Р.А. Андреева, Л.П. Шевченко, Г.Н. Абаев и др. // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Труды междунар. науч.-тех. конф., Минск, 2008. Минск: УО «БГТУ». С.237-240.

4. Шевченко Л.П. Методика расчета кинетических констант анаэробного сбраживания некоторых органосодержащих отходов / Л.П. Шевченко, Р.А. Андреева, Г.Н. Абаев // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер.В. Прикладные науки. 2004. № 12. С. 75-80.

5. Ермоленко О. Дослідження біоконверсії органічної маси шляхом ферментації / О. Ермоленко, Д. Довгенко, Л. Одуд. Электронный ресурс: <http://www.ndipvt.odg.ua/konf/8/18.htm>.

6. Бирюков В.В. Оптимизация периодических процессов микробиологического синтеза / В.В. Бирюков, В.М. Кантере. М.: Наука, 1985. 292 с.



L.P. Shevchenko, O.E. Shestopalova

ANAEROBIC DIGESTION PROCESS OF OIL-PROCESSING WASTE WATERS: MODELING OF KINETICS

The kinetic model for anaerobic digestion process of oil-processing waste waters has been developed. Calculation methods based on experimental data have been presented. Intensification

factors and the process temperature and initial waste composition variations of kinetic model coefficients are represented. The dependence for calculation anaerobic digestion time ensuring

the required waste organic matter conversion has been obtained.

Key words: anaerobic digestion, industrial sewage, organic wastes



БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ НАКОПЛЕНИЯ КАДМИЯ В ОРГАНИЗМЕ РЫБ

Собраны многолетние данные отечественных и зарубежных авторов по изучению накопления и последующего влияния кадмия на организм рыб.

Введение

Проблема высокой токсичности даже незначительных концентраций кадмия для гидробионтов приобретает все большую актуальность в связи с увеличением промышленных стоков в водоемы. В пресных водах концентрация кадмия колеблется от 0,1 до 10 мкг/л, в поверхностных водах, находящихся вблизи промышленных районов, его содержание достигает 50 мкг/л. Следует отметить, что этот элемент в природных водах начали изучать только в конце 70-х годов, так как считалось, что обнаруживаемые в водных объектах следовые количества кадмия не представляют биологической опасности. Но после случаев отравления и смерти людей в результате использования для питья загрязненной кадмием воды и употребления в пищу рыбы (р. Джинтсу; г. Тайам) отношение к этому металлу изменилось [1]. Показано, что он в наибольшей степени накапливается в печени, легких и почках человека и влияет на способность к прогрессированию диабета, гипертонии, остеопороза, лейкемии, развитие сердечнососудистых заболеваний и новообразований [2-6]. В настоящее время ПДК кадмия для водоемов питьевого водоснабжения в России составляет 1 мкг/л, для рыбохозяйственных водоемов – 5 мкг/л. Допустимая концентрация кадмия в рыбопродуктах России – 0,1 мкг/кг [6].

Результаты и их обсуждение

Мировое производство кадмия составляет примерно 21 тыс. т/год. Транспорт, сжигание топлива, суперфосфаты добавляют значительные количества этого элемента в окружающую среду. От 90 до 98 %

Е.А. Флерова*,
кандидат
биологических наук,
заведующая химико-
аналитическим
отделом, доцент
кафедры
биотехнологии,
ФГБОУ ВПО
Ярославская
государственная
сельскохозяйственная
академия

кадмия, поступающего в водные экосистемы, имеет антропогенное происхождение и связано с кислотными осадками [1, 6]. Доминирующей формой миграции металла является растворенная, составляющая 56-100 % от его общего содержания. Привносимый с водным потоком, кадмий может осаждаться в илах в виде органоминеральных комплексов. Поглощаясь из илов, он накапливается в теле бентосных организмов, которые, в свою очередь, являются кормовой базой для многих рыб [7]. Результаты экспериментальных исследований по оценке аккумуляции кадмия в различных органах рыб показали, что по степени накопления кадмия органы располагаются в следующем порядке: почка>печень>жабры. С повышением концентрации кадмия линейно повышаются уровни металлотioneинов в исследуемых органах, их роль в детоксикационных процессах тканеспецифична [8-10]. В опытах с рыбой, которую кормили пищей, содержащей кадмий, также установлено, что наибольшее содержание металла обнаруживается в почках [11, 12].

В природных водоемах рыбы в наибольшей степени подвергаются действию кадмия в период дождевого паводка и снеготаяния, когда происходит его выщелачивание в воду. По способности к его аккумуляции органы и ткани, как и в экспериментальных работах, располагаются в следующем порядке, на который не влияет видовая принадлежность рыб: почка>печень>жабры>скелет>мышцы [6, 13-16].

Показано, что кадмий имеет высокое сродство к SH-группам, содержащимся в протеинах, энзимах и нуклеиновых кислотах, это приводит к его аккумуляции в организме. Поскольку метаболизм кадмия тесно связан с эссенциальными элементами, и особенно цинком, он способен замещать последний во многих жизненно важных ферментативских реакциях, приводя к их разрыву и торможению.

* Адрес для корреспонденции: katarinum@mail.ru

нию. Поэтому кадмий может рассматриваться как антиметаболит цинка. Показано, что накопление цинка может сократить поглощение кадмия и уменьшить его действие на организм, тогда как дефицит цинка, напротив, увеличивает его токсичность [17]. Первичный механизм токсического воздействия кадмия может быть связан с ингибированием переноса кальция протеинами [6].

Кадмий поступает в организм через жабры, в результате чего повреждаются клеточные мембраны, наступает гипертрофия жаберного аппарата, слияние и колбообразные вздутия жаберных лепестков, гиперемия и кровяные стазы, некроз, отеки и расслоением жаберного эпителия. Такие изменения вызывают нарушение содержания ионов магния, натрия и кальция в организме, уменьшают общую диффузионную поверхность жабр, меняют гидродинамику потоков воды, несущих органу кислород [18, 19].

Накапливаясь в организме, металл вызывает ряд отклонений от физиологической нормы рыб. Отмечается изменение поведенческих реакций, снижение темпа роста мальков, уменьшение массы тела, относительной массы селезенки, почек и печени рыб [20-22]. Под его влиянием содержание кальция в крови может резко снижаться, вызывая мышечный тетанус и глубокие респираторные нарушения [23]. Известно, что кадмий нарушает метаболические процессы, ингибируя окислительное фосфорилирование, синтез белков и нуклеиновых кислот, увеличивая содержание гликогена и липидов, снижая активность пероксидазы и щелочной фосфатазы, вызывая серьезные нарушения в мембранном гидролизе нутриентов [24, 25]. Зарегистрированы нарушения в динамике холестерина в тканях, которые могут серьезно повлиять на энергетический статус, синтез стероидных гормонов, андрогенов и эстрогенов, приводящих к нарушению созревания половых продуктов, нереста и выживания рыб [26].

На ранних сроках воздействия кадмием (от 0,03 до 6,14 мг/л) у взрослых особей, как правило, в крови значительно снижается уровень гематокрита и гемоглобина, абсолютное количество эритроцитов, бластных форм клеток, лейкоцитов и содержание общего белка [27-29]. В периферической крови и иммунокомпетентных органах регистрируется лимфопения и нейтрофилия, активизируется выработка антибактериальных соединений, в крови возрастает концентрация глюкозы, аспартатаминотрансферазы, креатинкиназы, лактатдегидрогеназы и фосфора [30-32].

С увеличением срока экспозиции до 30-60 сут (0,75 мг/л) происходит постепенное уве-

Ключевые слова:

кадмий,
аккумуляция,
токсичность,
рыбы

личение абсолютного количества лейкоцитов и уровня иммуноглобулинов в крови, хотя кадмий, как элементарное вещество, не обладает свойствами антигена. Авторы выдвигают две гипотезы: кадмий при попадании в организм выступает в роли гаптена, или металл влияет на белки организма таким образом, что модифицирует их, в результате чего иммунная система организма рыб воспринимает их как чужеродные, реагируя синтезом антител [26, 27, 33].

Снятие токсического воздействия на организм приводит к различным последствиям. Показано, что у карпов через 60 сут происходит восстановление иммуноглобулиновой фракции в крови и абсолютного количества лейкоцитов до уровня, близкого к контролю [26, 28]. Мозамбикская тилapia оказалась более чувствительна к токсиканту, замена кадмия чистой водой явилась для рыб дополнительным стрессом: количественные и качественные изменения в крови и селезенке усилились, все рыбы погибли через 30 сут пребывания в чистой воде [34].

По мнению Короткова и Скульского [35], основное действие кадмия связано с его транспортом через биологические мембраны и блокированием дыхательных процессов в митохондриях. Эти данные подтверждаются ультраструктурными исследованиями других авторов, которые обнаружили под воздействием низких концентраций ионов кадмия деградацию митохондрий в хлоридных клетках жаберного эпителия, гепатоцитах печени и лейкоцитах почек, селезенки и печени рыб [19, 36-38].

Кроме выше описанной гистопатологии, кадмий вызывает гематологические аномалии клеток крови: появление пенистых клеток, вакуолизацию и усиление базофильной зернистости цитоплазмы бластов, эритроцитов и моноцитов, повреждение клеточных мембран, обособление хроматина и вытеснение ядра из клеток [34].

В селезенке уменьшается количество кровеносных синусов, разрушаются зародышевые и мелано-макрофагальные центры. Обнаружены очаги некроза, а также соединительнотканые тяжи, которые обособляют участки разрушенных клеток от формирующихся структурных элементов [21, 40].

В гепатоцитах печени происходит расширение, фрагментация и везикуляция цистерн эндоплазматической сети, образование в их цитоплазме крупных липидных капель с большим содержанием гликогена [41].

В почках кадмий вызывает патологические повреждения как гемопоэтической ткани, так и нефронов. Зарегистрированы патологические изменения лейкоцитов, лизис

содержимого палочковых клеток, смещение и пикноз ядер фрагментация и везикуляция эндоплазматической сети, увеличение числа лизосом, редукция ресничек эпителиоцитов проксимальных канальцев [33, 38, 42-45]. На тканевом уровне – чрезмерное набухание и распад почечных канальцев, редукция собирательных канальцев, некроз компонентов нефрона. В почечных тельцах отмечается утолщение базальной мембраны и пролиферация капилляров клубочка, в результате которой капиллярные петли заполняют всю полость почечной капсулы [38, 42, 44]. В органе встречаются отложения гемосидерина, обширные кровоизлияния, очаги фиброза и некроза кроветворной ткани, а также соединительно-тканые разрастания вокруг погибших клеток кроветворной ткани, канальцев и почечных телец [14, 38, 42, 46]. Гистологические изменения сопровождаются нарушением осмотических и ионрегулирующих функций, концентрационной способности почек, наблюдается изменение объема выделяемой мочи [42, 44].

Заключение

Таким образом, глобальное, прогрессирующие загрязнение воды кадмием является серьезной проблемой современного общества. Поэтому, несмотря на огромное количество исследований, посвященных действию этого металла на водные организмы, оценка состояния рыбных ресурсов, контроль загрязнения воды кадмием на сегодняшний день остаются приоритетными направлениями развития мониторинговых исследований.

Литература

1. Линник П.Н. Кадмий в поверхностных водах; содержание, формы нахождения, токсическое действие / П.Н. Линник, И.В. Искра // Гидробиол. журнал. 1997. Т. 33/ № 6. С. 72-87.
2. Зубаренко А.В. Нефропатії у дітей з підвищеним вмістом свинцю та кадмію в сироватці крові / А.В. Зубаренко, Л.Г. Кравченко, Г.В. Касьяненко // Педіатрія, акушерство та гінекол. 2000. № 6. С. 85.
3. Abe T. Application of path analysis to urinary findings of cadmium-induced renal dysfunction / T. Abe, E. Kobayashi, Y. Okubo, Y. Suwazono, T. Kido, Z.A. Shaikh, K. Nogawa // J. of Environmental, Science and Health. 2001. V. 36, № 1. P. 75-87.
4. Satarug S. Changes in zinc and copper homeostasis in human livers and kidneys associated with exposure to environmental cadmium / S. Satarug, J.R. Baker, P.E.B. Reilly, M.R. Moore, D.J. Williams // Human and Experimental Toxicology. 2001. V. 20, № 4. P. 205-213.
5. Касьяненко Г.В. Вплив солей важких металів на стан серцево-судинної системи у дітей / Г.В. Касьяненко, О.В. Зубаренко, Л. Г. Кравченко // Педіатрія, акушерство та гінекол. № 2. 2000. С. 47.
6. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина М.: Наука, 2006. 261 с.
7. Степанова Н.Ю. Некоторые закономерности распределения микроэлементов между абиотическими и биотическими компонентами Куйбышевского водохранилища / Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова, Е.А. Минакова // Тез. докл. Междун. конф. «Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем», С.-Петербург, 2006. С. 143-144.
8. Dallinger R. The role metallothionein in cadmium accumulation of Arctic char (*Salvelinus alpinus*) from high alpine lakes / R. Dallinger, M. Egg, G. Kцck, R. Hofer // Aquatic Toxicology. 1997. V. 38. P. 47-66.
9. De Smet H. Dynamics of (Cd, Zn)-metallothioneins in gills, liver and kidney of common carp *Cyprinus carpio* during cadmium exposure / H. De Smet, B. De Wachter, R. Lobinski, R. Blust // Aquatic Toxicology. 2001. V. 52. № 3-4. P. 269-281.
10. Panchanathan J.P. Patterns of cadmium accumulation in selected tissues of the catfish *Clarias batrachus* (Linn.) exposed to sublethal concentration of cadmium chloride / J.P. Panchanathan, P.I. Vattapparumbil // Veterinary archive. 2006. V. 76. № 2. P. 167-177.
11. Berntssen M.H.G. Tissue lipid peroxidative responses in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) per fed high levels of dietary copper and cadmium / M.H.G. Berntssen, A-K. Lundebye, K. Hamre // Fish Physiology and Biochemistry. 2000. V. 23, № 1. P. 35-48.
12. Chowdhury M.J. Gastrointestinal uptake and fate of cadmium in rainbow trout acclimated to sublethal dietary cadmium / M.J. Chowdhury, D.G. McDonald, C.M. Wood // Aquatic Toxicology. 2004. V. 69, № 2. P. 149-163.
13. Терентьев П.М. Ответы организмов сига *Coregonus lavaretus* (L) озера Чунозеро (Лапландский биосферный заповедник, Кольский полуостров) на продолжительное воздействие малых доз загрязнения / П.М. Терентьев, Н.А. Кашулин, Л.П. Кудрявцева // Мат. докл. XII конф. Молодых ученых

«Биология внутренних вод: проблемы экологии и биоразнообразия», Борок, 2002. С. 148-149.

14. Кашулин Н.А. Анализ и оценка содержания металлов в органах и тканях рыб в водах бассейна р. Пасвик в 2002 году / Н.А. Кашулин, И.В. Гладышева // Мат. докл. Междун. конф. «Структурно-функциональные особенности биосистем Севера (особи, популяции, сообщества)», Петрозаводск, 2005. Петрозаводск: ПетрГУ, 2005. Ч. 1. С. 162-164.

15. Velcheva I. Content and transfer of cadmium (Cd) in the organism of fresh-water fishes // Acta zoologica Bulgarica. 2002. V.54. № 3. P. 109-114.

16. Filipovic V. Metallothionein and metal levels in cytosol of liver, kidney and brain in relation to growth parameters of *Mullus surmuletus* and *Liza aurata* from the Eastern Adriatic Sea / V. Filipovic, B. Raspor // Water Research. 2003. V. 37. № 13. P. 3253-3262.

17. Brzoska M.M. Interactions between cadmium and zinc in the organism / M.M. Brzoska, J. Moniuszko-Jakoniuk // Food and Chemical Toxicology. 2001. V. 39. P. 967-980.

18. Матей В.Е. Жабры пресноводных костистых рыб: Морфофункциональная организация, адаптация, эволюция. СПб.: Наука, 1996. 204 с.

19. Tao S. Uptake of Cadmium Adsorbed on Particulates by Gills of the Goldfish (*Carassius auratus*) / S. Tao, C. Liu, R. Dawson, A. Long, F. Xu // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2000. V. 47. P.306-313.

20. Заботкина Е.А. Влияние кадмия на структурно-функциональное состояние иммунокомпетентных органов карпа / Е.А. Заботкина, Т.Б. Лапирова // Современные проблемы физиологии и биохимии водных организмов: Мат. докл. Петрозаводск, 2004. С. 46-47.

21. Hansen J.A. The effects of long-term cadmium exposure on the growth and survival of juvenile bull trout (*Salvelinus confluentus*) / J.A. Hansen, P.G. Welsh, J. Lipton, M.J. Suedkamp // Aquatic Toxicol. 2002. V. 58. № 3-4. P. 165-174.

22. Sloman A.K. Cadmium affects the social behavior of a trout of rainbow (*Oncorhynchus mykiss*) / A.K. Sloman, R.G. Skott, Z. Diao, C. Rouleau, M.C. Wood, D.G. McDonald // Aquatic Toxicol. 2003. V. 65. P. 171-185.

23. Fu H. Involvement of cortisol and metallothionein-like proteins in the physiological responses of tilapia (*Oreochromis mossambicus*) to sublethal cadmium stress / H. Fu, O.M. Steinbach, C.J. van der Hamer, D.H. Balm, R.A. Lock // Aquatic Toxicol. 1990. V. 90. № 16. P. 257-269.

24. Коновалов Ю.Д. Связывание кадмия и ртути белками и низкомолекулярными тиоловыми соединениями рыб (обзор) // Гидробиол. журнал. 1993. Т. 29. № 1. С. 42-51.

25. Алиновская Ю.Б. Патологические репаративные процессы в тканях карпа после отравления кадмием / Ю.Б. Алиновская, Д.А. Бедняков // Мат. докл. северокавказской региональной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Перспектива-2001», Нальчик, 2001. С. 4-7.

26. Мурадова Г.Р. Влияние хлорида кадмия на показатели липидного обмена рыб / Г.Р. Мурадова, М.М. Габитов, Б.С. Мусаев, А.И. Рабаданова // Вестник ДГУ. 2006. № 1. С. 94-98.

27. Алиновская Ю. Б. Восстановление некоторых физиологических показателей карпа после отравления ионами кадмия // Тез. докл. Всерос. конф. мол. ученых «Рыбохозяйственная наука на пути в 21 век», Владивосток, 2000. Владивосток: ТИПРО-Центр, 2000. С. 4-6.

28. Валедская О.М. Влияние тяжелых металлов на некоторые показатели иммунитета карпа / О.М. Валедская, М.А. Сайед, В.Ф. Зайцев // Исследования по рыбоводству в регионе Северного Прикаспия. 2001. С. 189-194.

29. Ruparellia S.G. Effect of cadmium on blood of *Tilapia Jreochromis mossambicus* (Peters), during prolonged exposure / S.G. Ruparellia, J. Verma, S.R. Sayed, U.M. Rawae // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1990. V. 45. № 2. P. 305-312.

30. Saxena M.P. Immune responses to *Aeromonas hydrophila* in cat fish (*Heteropneustis fossilis*) exposed to cadmium and hexachlorocyclohexane / M.P. Saxena, K. Gopal, W. Jones, P. Ray // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1992. V. 48. № 2. P. 194-201.

31. Микряков В.Р. Влияние солей некоторых тяжелых металлов на картину белой крови молоди ленского осетра *Acipenser baeri* Brandt / В.Р. Микряков, Т.Б. Лапирова // Вопросы ихтиологии. 1997. Т. 37. № 4. С. 538-542.

32. Drastichova J. The effect of cadmium on haematological and biochemical indices of carp (*Cyprinus carpio* L.) / J. Drastichova, Z. Syobodova, V. Luskova, J. Machova, O. Celechovska, E. Svestkova // Toxicology Letters. 2003. V. 144. P. 174.

33. Крючков В.Н. Изучение механизма нефротоксичности кадмия для рыб / В.Н. Крючков, А.В. Бойко // Мат. докл. Междун. конф., посвященной 105-летию КаспНИРХ «Современные проблемы Каспия Астрахань», Астрахань 2002. Астрахань: КаспНИРХ, 2002: С. 152-155.



34. Степанова В.М. Хроническое действие кадмия на клетки ретикуло-лимфоидной ткани селезенки и периферической крови мозамбикской тилапии / В.М. Степанова, Д.Ф. Павлов, Г.М. Чуйко // Биология внутренних вод. 1998. № 3. С. 68-75.
35. Коротков С.М. Изменение влияния Cd²⁺ на дыхание изолированных митохондрий печени крысы после их преинкубации с Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺ и рутениевым красным / С.М. Коротков, И.А. Скульский // Цитология. 1996. Т. 38. № 4/5. С. 500-510.
36. Балабанова Л.В. Влияние кадмия на ультраструктуру иммунокомпетентных клеток селезенки и почек осетра *Acipenser baeri* Brandt // Биология внутренних вод. 1998. № 2. С. 80-85.
37. Suchada T. Ultrastructural alterations in the liver and kidney of white sea bass, *Lates calcarifer*, in acute and subchronic cadmium exposure / T. Suchada, P. Prayad, C. Kashane, U. Suchart, S. Somphong // Environmental Toxicology. 2004. № 19 (1). P. 11-19.
38. Назарова Е.А. Последовательность морфо-патологических изменений в почках пресноводных костистых рыб при хронической интоксикации солями кадмия // Токсикологический вестник. 2011. № 4. С. 46-51.
39. Beena S. Effect of cadmium and mercury on the hematological parameters of the fish *Cyprinus carpio* L. / S. Beena, S. Viswaranjan // C.A. Sel. Environmental pollution. 1988. № 11. P. 108-113.
40. Лапирова Т.Б. Реакция иммунной системы карпа на действие сублетальной концентрации кадмия / Т.Б. Лапирова, Е.А. Заботкина, Л.В. Балабанова, В.Р. Микряков, Е.А. Назарова, Е.В. Бубенкова // Мат. докл. Всерос. науч.-практич. конф. «Экологические проблемы уникальных природных и антропогенных ландшафтов», Ярославль, 2004. Ярославль: Яросл. гос. ун-т, 2004. С. 229-234.
41. Suchada T. Ultrastructural alterations in the liver and kidney of white sea bass, *Lates calcarifer*, in acute and subchronic cadmium exposure / T. Suchada, P. Prayad, C. Kashane, U. Suchart, S. Somphong // Environmental Toxicology. 2004. № 19 (1). P. 11-19.
42. Фомин И.В. Функциональные изменения в выделительной системе карповых рыб при отравлении кадмием и нефтью // XXI век – перспективы развития рыбохозяйственной науки. 2002. С. 82-85.
43. Гамбарян С.П. Нефротоксическое действие соединений платины, хрома и кадмия на морских костистых рыб / С.П. Гамбарян, Е.А. Лаврова // Журнал эволюционной биохимии и физиологии. 1989. Т. 25. № 6. С. 729-735.
44. Singhal R.N. Cadmium induced changes in the histology of kidneys in common carp, *Cyprinus carpio* (Cyprinidae) / R.N. Singhal, M. Jain // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1997. V. 58. № 3. P. 456-462.
45. Gill T.S. Erythrocytic and leucocytic responses to cadmium poisoning in a freshwater fish, *Puntius conchonus* Ham / T.S. Gill, J.C. Pant // Environmental Research. 1985. V. 36. № 2. P. 327-337.
46. Ray P.K. Immune responses to *Aeromonas hydrophila* in Cat Fish *Heteropomus fossilis* exposed to cadmium and hexachlorocyclohexane // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1992. V. 48, № 2. P. 194-201.



E.A. Flerova

BIOLOGICAL CONSEQUENCES OF CADMIUM ACCUMULATION IN FISH

Long term data from national and foreign experience on the study and the subsequent accumulation of

cadmium effects on the body of fish has been analyzed.

Key words: cadmium accumulation, toxicity, fish

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ У РЫБ САРАТОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Представлены краткие результаты двенадцатилетних исследований нарушений внешней морфологии аборигенных и чужеродных видов рыб в экологических условиях Саратовского водохранилища. Приведены данные по встречаемости морфологических нарушений у массовых видов рыб. Все встреченные аномалии разделены на пять групп, представлено их описание.

Введение

В России преобладающая часть водоёмов подвергается активному антропогенному влиянию. Особенно ярко это воздействие проявилось на рыбном населении р. Волга. В частности, к настоящему времени в Саратовском водохранилище сложилась неблагоприятная ситуация для процессов естественного воспроизводства рыб. Постоянное присутствие в воде различных загрязнителей привело к тому, что тяжёлые металлы (и другие поллютанты) стали не только накапливаться в рыбах [1], но и отмечаются многочисленные аномалии внешнего и внутреннего строения, как у личинок и мальков рыб, так и у взрослых особей данного региона [2, 3].

Качество водной среды является первостепенным фактором, определяющим существование и возможность длительной эксплуатации водных биологических ресурсов. В связи с этим, отправной точкой отсчета для перехода к нормированию допустимого уровня загрязнения водной среды, является интегральная оценка воздействия водных масс на «здоровье» гидробионтов, т.е. оценка современного состояния водных экосистем [4]. В данной ситуации в качестве тестового объекта успешно могут быть использованы рыбы, так как отечественной водной токсикологией накоплен определенный материал по влиянию отдельных веществ на организм рыб.

Проведенные нами ихтиологические исследования [5-8] показали, что качество водных

А.К. Минеев*,
кандидат
биологических наук,
старший научный
сотрудник, ФГБУН
Институт экологии
Волжского бассейна
РАН



масс Волжских водохранилищ находится в неудовлетворительном состоянии и это оказывает отрицательное влияние на рыбные ресурсы.

Основной целью проведенного исследования являлся сравнительный анализ экологического состояния аборигенных видов рыб (на примере карповых) и рыб-вселенцев (на примере бычка-кругляка, бычка-головача, бычка-цуцика, ротана-головешки).

Материалы и методы исследования

Ихтиологические исследования осуществлялись на акватории Саратовского водохранилища в весенне-летний период 1996-2007 гг. Половозрелые особи вылавливались в наиболее загрязнённых участках водоёма при помощи ставных сетей с размером ячеи 30, 35 и 40 мм, а также с использованием мальковой волокуши с ячейей 5 мм. Обследовано 3329 особей девяти видов рыб с применением патолого-морфологического метода.

* Адрес для корреспонденции: mineev7676@mail.ru

Экологическое состояние Саратовского водохранилища

Во время наших исследований, как и на протяжении последних десятилетий, Саратовское водохранилище испытывает значительную антропогенную нагрузку. Так, основной сброс сточных вод от природопользователей Самарской области производится в этот водоём. Только в 1989 г. в Саратовское водохранилище поступило 157 тысяч условных тонн загрязняющих веществ. Из них большая доля приходилась на азот аммонийный – 5,5 тыс. т/год и нефтепродукты – 950 т/г; взвешенные вещества – 280 т/г; ртуть – 113 т/г; фенолы – 10,02 т/г; фосфор – 60,7 т/г [9].

Воды Саратовского водохранилища постоянно содержат различного рода загрязнители. Так в районе устья р. Сок, которая считается одной из наиболее чистых рек Самарской области, в 1995-1996 гг. концентрация фенолов составляла 5-3 ПДК, нефтепродуктов – 2 ПДК, меди – 2 ПДК и сульфатов – 4 ПДК [10].

Воды р. Чапаевка, поступающие в Саратовское водохранилище, постоянно содержат большое количество загрязняющих веществ. В отдельные годы концентрация изомеров гексахлорциклогена (альфа-, бета-, гамма-ГХЦ) выше нормативов в десятки раз. Зафиксированы также значительные превышения концентрации меди – 2-30 ПДК, марганца – 4-18 ПДК, кадмия – 8 ПДК [11]. Район населённого пункта Новый путь, который испытывает непосредственное влияние сильно загрязнённых вод р. Чапаевка, в 1995-1996 гг. являлся наиболее загрязнённым легко окисляемыми органическими веществами (2-3 ПДК), фенолами (5-3 ПДК), фосфором (3-9 ПДК) [11], а концентрация марганца в воде в 1997 г. достигала 11 ПДК [12]. В 1999-2000 гг. в воде р. Чапаевка около г. Чапаевска обнаружены хлорооргани-

ческие пестициды, содержание которых в воде недопустимо, их концентрация в весенний период достигала 37 ПДК [13]. В 2007-2008 гг. ситуация не изменилась – вода Саратовского водохранилища в районе устья р. Чапаевка характеризовалась как 3 А класса качества (загрязнённая вода) и 3 Б класса качества (очень загрязнённая) [14].

Основными загрязняющими веществами, поступающими в Саратовское водохранилище из г. Тольятти, являются легко окисляемые органические вещества, нитритный азот, соединения меди, фенолы. Максимальные концентрации этих веществ в 1999-2000 гг. превышали норму в 2-7 раз. Среднегодовая концентрация соединений меди составляла 7 ПДК, а максимальная – 27 ПДК. Из района г. Самара поступают соединения меди (2-5 ПДК), кадмия (до 2 ПДК), нитритного азота (1-3 ПДК) и соединений цинка (1-2 ПДК) [13, 15].

В последние годы качество воды Саратовского водохранилища не претерпело значительных изменений, и она в среднем характеризуется как «умеренно загрязнённая» 3 класса качества [13, 14]. Сложившаяся экологическая ситуация носит хронический характер, вследствие чего на популяции гидробионтов оказывается постоянный пресс негативных абиотических факторов, что не может не отразиться отрицательно на качественном и количественном состоянии этих популяций.

Результаты и их обсуждение

На протяжении периода исследования у взрослых рыб Саратовского водохранилища нами обнаруживались различные морфологические аномалии и патологии тканей и органов. Внешние проявления различных отклонений в морфологии, как пра-



Таблица 1

Встречаемость аномальных особей среди взрослых рыб разных видов в Саратовском водохранилище

Вид рыб	Количество особей, обследованных за период 1996-2007 гг.,	Количество аномальных особей, обнаруженных за период 1996 – 2007 гг.,	Доля аномальных особей среди каждого вида, %
плотва	739	3	0,41±0,23
лещ	456	4	0,88±0,44
густера	285	2	0,70±0,49
окунь	434	6	1,38±0,56
синец	347	12	3,46±0,98
*бычок-кругляк	418	0	0,00
*бычок-головач	153	0	0,00
*бычок-цуцик	233	1	0,43±0,43
*ротан-головешка	264	0	0,00
Общее количество	3329	28	0,84±0,13

Примечание: «*» – виды рыб, являющиеся в Саратовском водохранилище чужеродными.

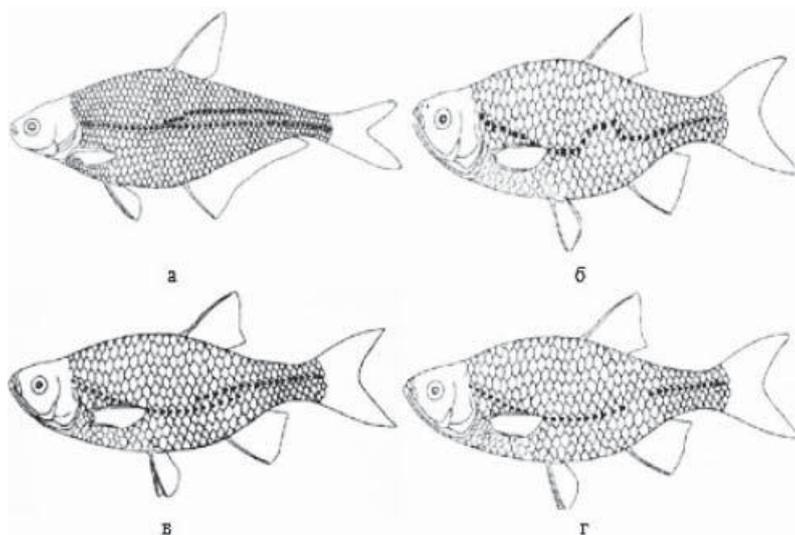


Рис. 1. Нарушения боковой линии: а – синец, вид сбоку боковая линия раздвоена; б – краснопёрка, вид сбоку, боковая линия искривлена; в – краснопёрка, вид сбоку, в боковой линии разрыв с нахлестом; г – краснопёрка, вид сбоку: в боковой линии одиночный разрыв.

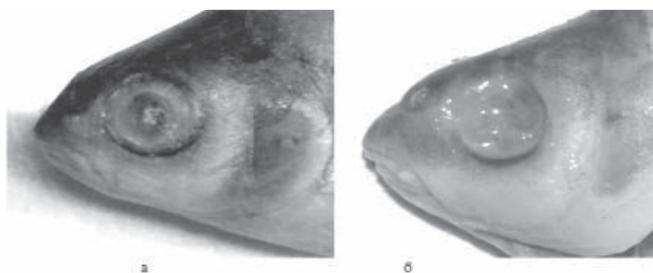


Рис. 2. Нарушения морфологии глаз: а – лещ, вид слева: отсутствие хрусталика в глазном яблоке. На месте хрусталика видна рыхлая непигментированная ткань; б – лещ, вид слева, врожденное полное отсутствие глазного яблока.

вило, не отличаются от таковых у молодых рыб, однако встречаются значительно реже. Так, если у личинок и мальков доля аномальных особей в отдельно взятом районе водоема может составлять до 98,00-100,00 %, а встречаемость какого-либо типа нарушений иногда достигает $87,42 \pm 1,21$ % (пигментомы в области глаз) [5, 8, 16], то у взрослых особей подавляющее количество аномалий встречены единично. Многие разновидности морфологических нарушений, обнаруживаемых у молодых рыб, у взрослых особей не встречаются, так как особи с такими летальными аномалиями элиминируют в личиночном возрасте. К подобным нарушениям относятся такие, например, как общее недоразвитие головы, отсутствие обоих грудных плавников, глаз и т.п.

За время двенадцатилетних исследований (1996-2007 гг.) на акватории Саратовского водохранилища нами неоднократно обнаруживались в уловах взрослые рыбы с теми или иными морфологическими аномалиями, однако не приходится утверждать о какой-либо динамике встречаемости того или иного внешнего отклонения у взрослых особей из-за единичности и нерегулярности находок. Данные по встречаемости наружных морфологических аномалий у различных видов рыб Саратовского водохранилища приведены в табл. 1.

При достаточно представительной выборке взрослых особей общее количество аномальных рыб среди всех обследованных не превышает $0,84 \pm 0,13$ %. Невелика доля уродливых особей и среди отдельных видов рыб; данный показатель колеблется от $0,41 \pm 0,23$ % у плотвы до $3,46 \pm 0,98$ % среди синца. При изучении видов рыб-вселенцев, таких как бычок-кругляк, бычок-головач и головешка-ротан, аномальных особей не обнаружено за весь период исследования.

Тем не менее, необходимо привести описание морфологических аномалий, обнаруженных у рыб в Саратовском водохранилище. Все зафиксированные нами у взрослых рыб нарушения морфологии можно разделить на пять групп:

1 группа – нарушения морфологии боковой линии. К этой группе относятся наиболее часто встречаемые и распространенные нарушения, такие как раздвоения (рис. 1 а), искривления (рис. 1 б), нахлесты (рис. 1 в) и разрывы боковой линии (рис. 1 г), а иногда частичное или её полное отсутствие. Аномалии данной группы особенно часто обнаруживаются у синца.

2 группа – нарушения морфологии глаз. Если среди личинок и мальков рыб доля особей с недоразвитием или отсутствием глазного

яблока достигает иногда 10-15%, то у взрослых рыб аномалии данной группы встречаются единично, независимо от видовой принадлежности особей. За весь период исследования нами обнаружено только две особи с нарушениями морфологии глаз. У леща было зафиксировано общее недоразвитие одного глазного яблока и отсутствие хрусталика в нём (рис. 2а). У второй особи обнаружено врождённое отсутствие одного глаза (рис. 2б).

3 группа – нарушения морфологии плавников. Данные аномалии также встречаются у взрослых рыб достаточно редко и выражаются, как правило, в искривлении лучей плавника, несоответствии числа лучей в плавнике нормальному количеству или общем недоразвитии плавника. У личинок рыб часто наблюдается полное отсутствие одного или нескольких плавников, чаще всего грудных, однако среди взрослых рыб таких особей нами встречено не было.

4 группа – нарушения морфологии челюстей. Морфологические нарушения, относящиеся к этой группе, обнаружены нами только у карповых рыб. Зафиксированы особи с искривлением и недоразвитием верхней челюсти (рис. 3 а), искривлением нижней челюсти (рис. 3 б) и недоразвитием нижней челюсти (рис. 3 в), что приводит к несмыканию ротового отверстия.

5 группа – нарушения морфологии туловища. Эту группу составляют такие аномалии как искривления позвоночника различной степени тяжести и локализации (рис. 4 а, в). Данные нарушения обычно являются следствием недоразвитости и сращения отдельных позвонков (рис. 4 г). У взрослых рыб подобные виды уродств фиксируются чаще, чем аномалии предыдущих групп.

В Саратовском водохранилище основную долю особей (среди рыб с зафиксированными морфологическими дефектами) составляют особи с аномалиями в строении боковой линии – $57,14 \pm 8,49$ %, которые, по всей видимости, не оказывают заметного влияния на их жизнеспособность (табл. 2). В тоже время, такие аномалии как отсутствие глазного яблока, отсутствие брюшного плавника, искривления и недоразвитие челюстей, существенно ограничивающие функциональные возможности организма, встречаются у рыб единично.

Среди рыб, являющихся в Саратовском водохранилище вселенцами (головешка-ротан, бычок-кругляк, бычок-головач и бычок-цуцик), за весь период исследований, встречена только одна особь, имеющая нарушение внешней морфологии (рис. 4 а). Основная масса всех обнаруженных анома-

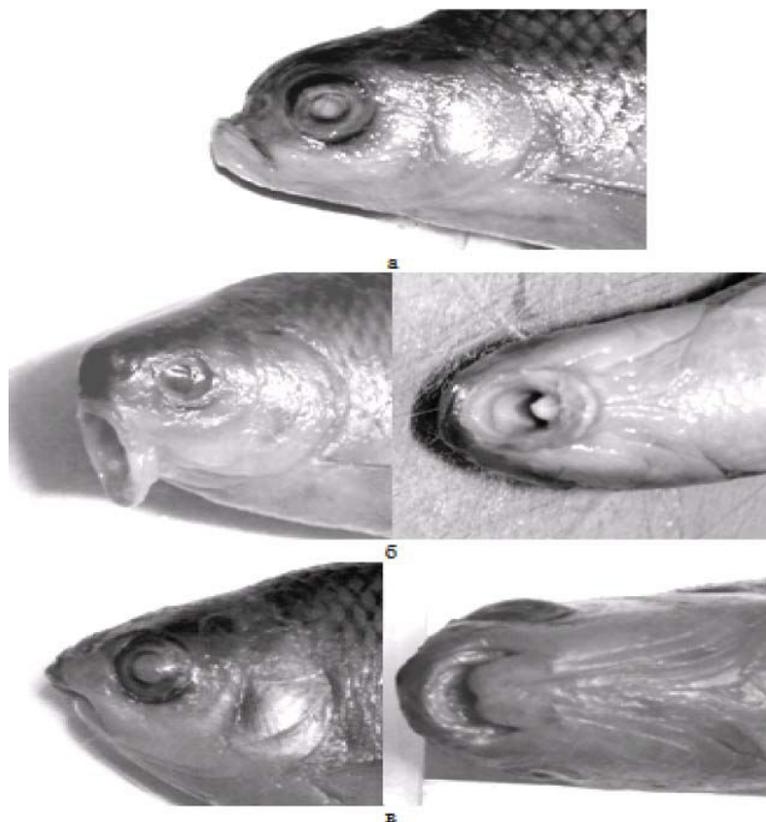


Рис. 3. Нарушения морфологии челюстей: а – плотва, вид слева, искривление и недоразвитие верхней челюсти, в результате чего, голова имеет “мопсовидную” деформацию; б – плотва, вид слева и вид снизу, искривление нижней челюсти, в результате которого не смыкается ротовое отверстие; в – плотва, вид слева и вид снизу, недоразвитие нижней челюсти, в результате чего не смыкается ротовое отверстие.

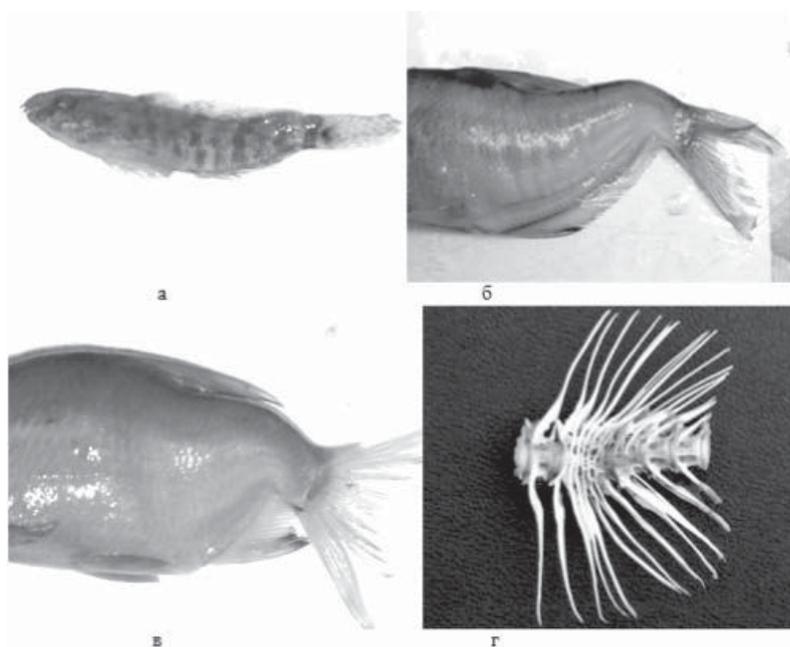


Рис. 4. Искривления позвоночника: а – бычок-цуцик, вид слева, искривление позвоночника в хвостовом отделе тела; б – синец, вид слева, сильное искривление позвоночника в хвостовом отделе тела; в – густера, вид слева, сильное искривление позвоночника в хвостовом отделе тела; г – сращение семи позвонков, пять из которых недоразвиты и деформированы.

Таблица 2

Встречаемость различных типов морфологических аномалий у половозрелых рыб Саратовского водохранилища

Типы морфологических аномалий	Встречаемость особей с отдельным типом аномалии, %
<i>1 группа</i>	57,1±8,4
1. Искривление боковой линии (б. л.) с одной стороны тела	11,4±5,4
2. Искривление б.л. с двух сторон тела	5,7±3,9
3. Раздвоение б. л. с одной стороны тела	5,7±3,9
4. Разрыв б. л. с нахлестом с одной стороны тела	2,8±2,8
5. Разрыв б. л. с нахлестом с двух сторон тела	2,8±2,8
6. Одиночный разрыв б. л. с одной стороны тела	5,7±3,9
7. Одиночный разрыв б. л. с двух сторон тела	2,8±2,8
8. Двойной разрыв б. л. с одной стороны тела	2,8±2,8
9. Двойной разрыв б. л. с двух сторон тела	2,8±2,8
10. Двойная б. л. с одной стороны тела	2,8±2,8
11. Двойная б. л. с двух сторон тела	2,8±2,8
12. Двойная б. л. с двух сторон, одна разорвана внахлест	2,8±2,8
13. Чешуя, снабжённая порой, локализованная вне б. л.	2,8±2,8
14. Чешуя, снабжённая двумя порами	2,8±2,8
<i>2 группа</i>	5,7±3,9
1. Недоразвитие одного глазного яблока	2,8±2,8
2. Отсутствие одного глазного яблока	2,8±2,8
<i>3 группа</i>	17,1±6,4
1. Недоразвитие одного брюшного плавника	5,7±3,9
2. Недоразвитие двух брюшных плавников	2,8±2,8
3. Отсутствие одного брюшного плавника	2,8±2,8
4. Искривление и недоразвитие одного грудного плавника	2,8±2,8
5. Недоразвитие верхней лопасти хвостового плавника	2,8±2,8
<i>4 группа</i>	8,5±4,8
1. Искривление верхней челюсти – “мопсовидная голова”	2,8±2,8
2. Искривление нижней челюсти	2,8±2,8
3. Недоразвитие нижней челюсти	2,8±2,8
<i>5 группа</i>	11,4±5,4
1. Искривление позвоночника	11,4±5,4

лий зафиксирована у карповых рыб, которые являются в Саратовском водохранилище аборигенными.

Заключение

Наличие аномалий у взрослых рыб является следствием воздействия неблагоприятных факторов, оказанных на отдельную особь в период эмбриогенеза и личиночного развития. Так, среди личинок и мальков массовых видов рыб Саратовского водохранилища на протяжении ряда лет постоянно отмечается большое количество особей с разнообразными морфологическими аномалиями [4, 6, 17].

В разных районах Саратовского водохранилища встречаемость аномальных особей может варьировать, но из года в год неизменно остаётся высокой. Как правило, число рыб с нарушениями морфологии тем выше, чем ближе нерестилище находится к населённому пункту и к источнику загрязнения, соответственно. В черте г. Тольятти (полуостров Копылово) доля таких личинок и мальков составляет 32,31±5,8 5%, в районе п. Фёдоровка – 30,90±1,80 %, в черте г. Самара – 34,60±2,68 %, в районе устья р. Чапаевка – от 21,38±4,12 % до 38,30±0,41 %. В редких случаях все 100 % особей являются носителями морфологических нарушений.

За весь период исследования у молоди рыб нами было отмечено 45 типов морфологических аномалий [17]. Количество встречаемых типов аномалий, а также число особей с нарушениями морфологии всегда снижается от более ранних стадий развития (С1, С2) к более поздним (F, G), а до половозрелого состояния доживают единичные экземпляры, поэтому не представляется возможным проследить какую-либо временную или видовую динамику встречаемости разных типов морфологических аномалий у взрослых рыб. Так как у молоди рыб встречаемость различных типов аномалий не зависит от видовой принадлежности [8, 16, 17], то у взрослых особей также не может быть такой зависимости. Так как в условиях Саратовского водохранилища на гидробионтов воздействует целый комплекс поллютантов, которые способны как усиливать, так и нейтрализовать действие друг друга, то невозможно проследить и зависимость возникновения тех или иных нарушений развития от влияния конкретного загрязняющего вещества,

Таким образом, до половозрелого состояния доживают особи, у которых уродства не оказывают заметного влияния на их жизнеспособность.

способность. Факт встречаемости морфологических аномалий у взрослых рыб является одним из доказательств достаточно высокой степени антропогенной нагрузки на экосистему Саратовского водохранилища и Нижней Волги в целом. Однако данные нарушения являются последствием неблагоприятных воздействий, оказанных на отдельную особь в период эмбриогенеза и личиночного развития. Очевидно, что встречаемость взрослых рыб с морфологическими отклонениями не может служить надёжным показателем экологического состояния водоёма в момент вылова таких особей.

Литература

1. Батоян В.В. Микроэлементы в рыбах Куйбышевского водохранилища / В.В. Батоян, В.Н. Сорокин // Экология. 1989. № 6. С. 81-84.
2. Минеев А.К. Встречаемость морфологических аномалий у взрослых рыб Саратовского водохранилища // 7-я Пущинская школа-конференция молодых учёных «Биология – наука XXI века» (Пущино 20 – 24 мая 2003 г.). Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2003. С. 121.
3. Минеев А.К. Морфологический анализ и патологические изменения структуры клеток крови у рыб Саратовского водохранилища // Вопросы ихтиологии. 2007. № 1. С. 93-100.
4. Розенберг Г.С. Опыт экологического нормирования антропогенного воздействия на качество воды (на примере водохранилищ Средней и Нижней Волги) / Г.С. Розенберг., И.А. Евланов, В.А. Селезнёв, А.К. Минеев, А.В., Селезнёва, В.К. Шитиков // Материалы объединённого пленума научного совета ОБН РАН по гидробиологии и ихтио-

Ключевые слова:

антропогенное влияние, загрязняющие вещества, морфологические аномалии, классификация нарушений

логии, Гидробиологического общества РАН и Межведомственной ихтиологической комиссии, 2011. Москва: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 5–29.

5. Евланов И.А. Оценка состояния пресноводных экосистем по морфологическим аномалиям у личинок рыб / И.А. Евланов, А.К. Минеев, Г.С. Розенберг // Методическое пособие. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1999. 38 с.
6. Минеев А.К. Встречаемость аномальных личинок рыб среди молоди Саратовского водохранилища в различных районах водоёма // Материалы междунар. науч. конф. «Ихтиологические исследования на внутренних водоёмах». Саранск: МГУ. 2007. С. 114-116.
7. Минеев А.К. Некоторые гистологические нарушения гонад у головешки-ротана (*Perccottus glenii Dibowski, 1877*) и бычка-кругляка (*Neogobius melanostomus Pallas, 1814*) Саратовского водохранилища // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. № 1. С. 180-186.
8. Минеев А.К. Морфологические аномалии у молоди рыб Саратовского водохранилища в районе Балакавской АЭС // Материалы международной конференции «Проблемы экологии в современном мире в свете учения В.И. Вернадского». Т.2. Тамбов: Изд-во ТГУ. 2010. С. 79-83.
9. Червякова Н.Г. Использование водных ресурсов / Н.Г. Червякова, З.А. Фёдорова // Тез. совещ. Экологическая ситуация в Самарской области: состояние и прогноз 1994. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1994. С. 198.
10. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Самарской области в 1996 году. Вып. 4. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской области / Под ред. В.А. Павловского, Г.С. Розенберга. Самара: Ком. по охране окруж. среды Самарск. обл., 1997. С. 7–12.



11. Выхристюк Л.А. Химический состав воды и донных отложений / Л.А. Выхристюк, О.Е. Варламова, Н.А. Марченко // Экологическое состояние бассейна реки Чапаевка в условиях антропогенного воздействия (Биологическая индикация) / Под ред. Т.Д. Зинченко, Г.С. Розенберга. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1996. С. 65–80.
12. Селезнёв В.А. Содержание марганца в поверхностных водах Самарской области / В.А. Селезнёв, В.А. Цыкало, Т.С. Сергиенко // 10 лет Государственному комитету по охране окружающей среды Самарской обл. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской обл. Вып. 6. / Под ред. В.А. Павловского, Г.С. Розенберга. Самара: Ком. по охране окруж. среды Самарск. обл., 1998. С. 108-116.
13. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Самарской области в 2000 году. Вып. 11. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской области / Под ред. О.Л. Носковой. Самара: Ком. по охране окруж. среды Самарск. обл., 2001. 193 с.
14. Государственный доклад о состоянии окружающей среды и природных ресурсов Самарской области в 2008 г. Вып. 19. / Под ред. Ю.С. Астахова, А.Е. Губернаторова, В.Н. Довбыш и др. Самара: Министерство природопользования, лесного хозяйства и окружающей среды Самарской обл., 2009. 344 с.
15. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Самарской области в 1999 году. Вып. 9. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской области / Под ред. О.Л. Носковой. Самара: Ком. по охране окруж. среды Самарск. обл., 2000. 103 с.
16. Минеев А.К. Гистологическая картина новообразований у молоди рыб Средней и Нижней Волги // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13, Ч. 1. № 5. С. 242 – 248.
17. Минеев А.К. Оценка состояния водоёмов Средней и Нижней Волги по рыбной части сообщества. Автореф. дис. ... к-та биол. наук. Тольятти, 2001. 146 с.



A.K. Mineev

FISH MORPHOLOGICAL ABNORMALITIES OF THE SARATOV RESERVOIR

The results of twelve year studies of irregularities of violations of the external morphology of native and xenogenic fish species in the ecological conditions of the Saratov Reservoir have been studied. The data on the occurrence of

morphological irregularities in the dominant species of fish have been presented. All encountered irregularities are divided into five groups, their description is represented.

Key words: anthropogenic impact, pollutants, morphological irregularities, classification of deviations



РАЗРАБОТКА РЕГИОНАЛЬНОЙ классификации для оценки качества ВОДЫ ВОДОЕМОВ И ВОДОТОКОВ Калининградской области **С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ** ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЗООПЛАНКТОНА

В результате комплексных исследований ряда крупнейших водоемов и водотоков Калининградской области были выявлены наиболее информативные структурные показатели зоопланктона, отражающие изменение органической и биогенной нагрузки на данные водоемы и разработана региональная классификация для водоемов Калининградской области. Согласно структурным показателям зоопланктона качество воды ухудшается, а трофический статус увеличивается в ряду: реки Шешупе и Анграпа → р. Приморская → р. Дейма → р. Неман. Для водоемов озерного типа качество воды ухудшается, а трофический статус увеличивается в ряду: оз. Виштынецкое (олиго-мезотрофное) → Вислинский залив → Правдинское водохранилище → Куршский залив (гиперэвтрофный).

Введение

Возрастающее антропогенное и техногенное воздействие на природу, особо ощутимое во многих регионах Российской Федерации, включая Калининградскую область, ставит задачу разработки концепции устойчивого развития на федеральном и региональном уровне и проведения научных исследований для обеспечения экологической безопасности.

Оценка качества воды водоемов может проводиться с использованием как физико-химических, так биологических методов. С помощью физико-химических методов можно судить о состоянии водоема в данный конкретный момент времени, тогда как при

помощи методов биоиндикации можно учесть влияние всей совокупности факторов на протяжении длительного времени. Таким образом, биологический метод оценки состояния водоема позволяет решить задачи, разрешение которых с помощью физико-химических методов невозможно.

Одним из наиболее удобных сообществ, по показателям которого можно произвести данную оценку, является зоопланктон. Индикаторная роль зоопланктона в процессах загрязнения и эвтрофирования водоемов показана в ряде работ отечественных и зарубежных ученых [1-4]; разработана система показателей этого сообщества, которые могут быть использованы при диагностике трофического статуса водоема [1].

Однако существующая классификация, прежде всего степени эвтрофирования водоемов по показателям зоопланктона, хотя и разрабатывалась на основании данных, полученных по большому числу разнотипных водоемов, не учитывает региональные особенности, важные для создания основы технологии регионального контроля окружающей среды [5]. Традиционные индексы, по которым производится оценка, не равнозначны и на них существенное влияние оказывает географическое положение водоема – например, в более северных водоемах будут встречаться холодолюбивые организмы характерные для олиготрофных вод, и наоборот. Поэтому существует необходимость в разработке классификации непо-

А.С. Семенова*,
кандидат
биологических наук,
научный сотрудник
лаборатории
гидробиологии, ФГУП
«АтлантНИРО»

* Адрес для корреспонденции: a.s.semenowa@rambler.ru

средственно для определенного региона. В настоящее время в связи с увеличением водопотребления в Калининградской области возрастает отведение сточных вод, что приводит к еще большему загрязнению поверхностных водоемов [6]. Однако существующая система мониторинга состояния поверхностных вод в Калининградской области разработана не достаточно и осуществляется во многом только по физико-химическим показателям, гидробиологические показатели практически не рассматриваются.

Целью настоящей работы была разработка региональной классификации водоемов и водотоков Калининградской области по показателям зоопланктона.

Материалы и методы исследования

Исследования зоопланктона проводили в крупнейших водоемах и водотоках Калининградской области [7-9]: реках Неман, Дейма, Анграпа, Шешупе и Приморская, оз. Виштынецкое, Правдинском водохранилище, Куршском и Вислинском заливах в 2007-2010 гг. на протяжении веге-

тационного периода (с марта по ноябрь-декабрь) (табл. 1, 2). Пробы зоопланктона в пелагиали отбирали батометром Ван-Дорна объемом 6 л, в литоральной зоне – ведром. Для концентрации зоопланктона использовали планктонную сеть с размером ячеек 64 мкм. Камеральную обработку проб проводили стандартным методом, биомассу рассчитывали по размерной структуре и численности видов [10].

Для разработки региональной классификации были использованы следующие показатели зоопланктона: показатель трофии (E/O), коэффициент трофии (E), соотношение числа видов *Brachionus* и *Trichocerca* ($Q_{B/T}$), число структурообразующих видов по численности и биомассе (n_N и n_B), отношение численности Cladocera к численности Copepoda ($N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$), биомассы Cyclopoida к биомассе Calanoida (B_{Cycl}/B_{Cal}), соотношение численности и биомассы таксономических групп ($N_{Rot:Clad:Cop}$; $B_{Rot:Clad:Cop}$), средняя численность (N) и биомасса (B), индекс Шеннона, рассчитанный по численности (H_N) и по биомассе (H_B) [1], а также индекс сапробности рассчитанный по методу Пантле и Бука в модификации Сладечека [11, 12].

Таблица 1

Краткая характеристика изученных рек.

Река	Характеристика реки	Длина, км	Площадь бассейна, км ²	Глубина, м	Скорость течения, м/с	Расход воды, м ³ /с
Неман	большая	937(115)	98200	1,5-4,0	0,5-1,0	678,0
Шешупе	средняя	308(62)	6120	0,4-3,5	0,2-0,7	33,2
Анграпа	малая	172(120)	3960	0,2-3,0	0,2-0,6	14,5
Дейма	малая	37	337,5	2,0-4,0	0,1-0,5	-
Приморская	самая малая	15	126	0,2-1,5	0,1-0,3	-

Примечания: «-» – нет данных

Таблица 2

Краткая характеристика изученных экосистем озерного типа

Водоем	Средняя (максимальная) глубина, м	Площадь, км ²	Объем воды, км ³	Прозрачность, м	Трофический статус
Озеро Виштынецкое	15-20 (54)	17,89 (12,39)	0,29	6-8	олиготрофное с переходом в мезотрофную стадию
Правдинское водохранилище	3-7 (13)	2,8	-	-	гиперэвтрофное
Вислинский залив	2,7 (5,2)	838 (496)	2,3 (1,5)	0,45-1,1	эвтрофный с переходом в гиперэвтрофную стадию
Куршский залив	3,8 (5,6)	1584 (1202)	6,2	0,2-0,95	гиперэвтрофный

Примечания: «-» – нет данных; в скобках указана длина (для рек), либо площадь (для водоемов озерного типа) объектов исследования, находящихся на территории Калининградской области.



Результаты и их обсуждение

Несмотря на то, что изучение зоопланктона производили на протяжении всего вегетационного периода, для сравнения и подробного анализа были использованы данные по количественному развитию зоопланктона в летний период, так как именно в это время во всех изученных водоемах зоопланктон достигал своего максимального развития, и был представлен максимальным числом видов и таксономических групп.

Реки

В изученных реках в летний период было встречено от 10 до 21 вида (табл. 3), большая их часть принадлежала к типу Rotifera. Число структурообразующих видов по численности и биомассе было минимально (4-6), что характерно для мезо-эвтрофных вод [1]. В реках Шешупе и Анграпа наблюдался сходный комплекс доминирующих видов, в который входили *Rotaria neptunia*, *Chydorus sphaericus*, младшие возрастные стадии Cyclopoida. Кроме того, в р. Шешупе массового развития достигал *Mesocyclops leuckarti*, а в р. Анграпа – *Brachionus calyciflorus*. В р. Приморская доминировали *Lecane luna*, *Trichocerca capucina*, *Chydorus sphaericus*, *Eubosmina coregoni*, *Acanthocyclops vernalis* и младшие возрастные стадии Cyclopoida. В р. Дейма в состав комплекса доминирующих видов входили *Brachionus angularis*, *B. calyciflorus*, *Keratella cochlearis tecta*, *Trichocerca capucina*, младшие возрастные стадии Cyclopoida. В р. Неман по численности доминировали *Brachionus calyciflorus*, *B. quadridentatus*, *B. urceus*, *Euchlanis dilatata*, *E. triquetra* и науплии Cyclopoida, по биомассе – *Diaphanosoma mongolianum*, *Chydorus sphaericus*, *Paracyclops fimbriatus* и молодь Cyclopoida. Ряд видов, таких как *Keratella cochlearis tecta*, виды рода *Brachionus*, *Chydorus sphaericus*, *Eubosmina coregoni*, относятся к видам-индикаторам эвтрофных условий [1]. Эти виды были наиболее представлены в зоопланктоне рек Дейма и Неман.

Увеличение количественных показателей Rotifera и Cladocera и уменьшение численности и биомассы Copepoda в пресноводных водоемах закономерно происходит с повышением уровня трофии и поэтому может служить его индикатором [1]. В реках Анграпа, Неман и Дейма по численности доминировали коловратки (Rotifera), в р. Шешупе – Cladocera, в р. Приморская доля Rotifera, Cladocera и Copepoda в численности зоопланктона была примерно равной. По биомассе в реках Анграпа и Дейма, также

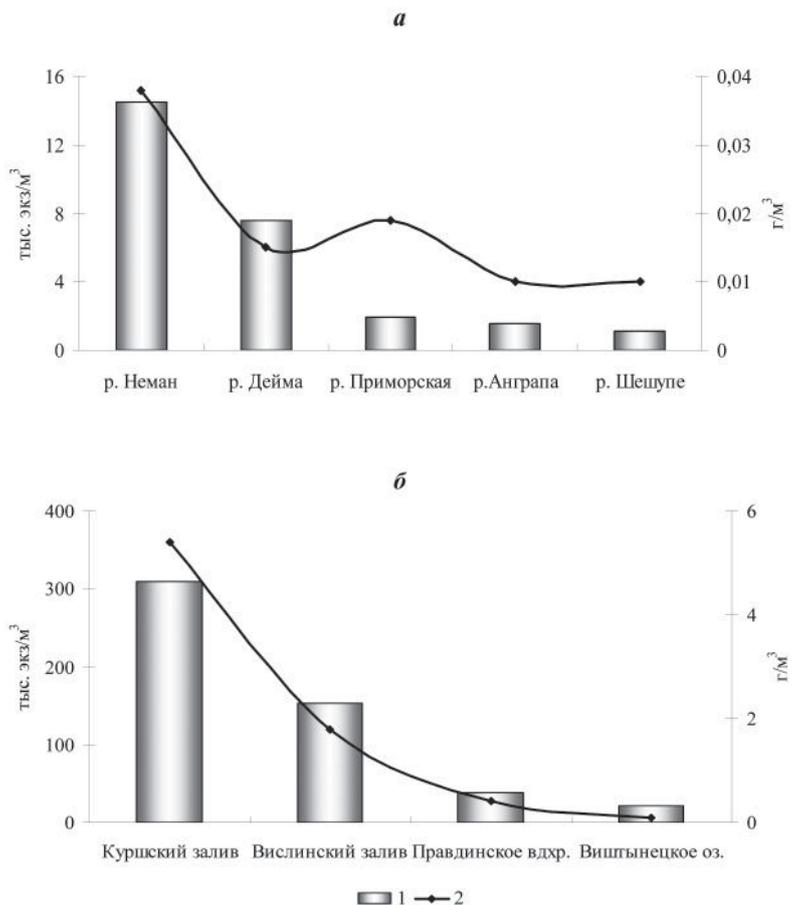


Рис. 1. Численность (1) и биомасса (2) зоопланктона в реках (а) и водоемах озерного типа (б) Калининградской области.

как и по численности, доминировали Rotifera, в р. Шешупе – Cladocera; в реках Приморская и Неман по биомассе доминировали ракообразные (Cladocera и Copepoda).

Минимальные численность и биомасса зоопланктона наблюдались в реках Шешупе и Анграпа, в реках Приморская и Дейма они были значительно выше, а максимальных значений достигали в р. Неман (рис. 1 а).

По разным структурным показателям зоопланктона воды рек Калининградской области можно отнести к разным трофическим типам (табл. 3). По показателю трофии, коэффициенту трофии и индексу Шеннона воды р. Шешупе можно охарактеризовать как эвтрофные, по индексу $Q_{B/T}$ и соотношению $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$ – как мезотрофные, а по биомассе зоопланктона – как олиготрофные. По показателю и коэффициенту трофии воды р. Анграпа можно охарактеризовать как эвтрофные, по индексу $Q_{B/T}$ и индексу Шеннона – как мезотрофные, а по биомассе зоопланктона и соотношению $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$ – как олиготрофные. По значениям биомассы, индексу $Q_{B/T}$ и индексу Шеннона воды р. Приморская можно отнести к олиготрофным, по соотношению $N_{Cladocera}/$

Таблица 3

Показатели зоопланктона исследованных рек Калининградской области

Показатель	Река				
	Шешупе	Анграпа	Приморская	Дейма	Неман
Число видов	12	10	13	21	18
Е/О	2 (Э)	3 (Э)	3 (Э)	8 (ГЭ)	9 (ГЭ)
Е	1,8 (Э)	1,6 (Э)	2,7 (Э)	12,9 (ГЭ)	16,7 (ГЭ)
$Q_{B/T}$	1 (М)	1 (М)	0 (О)	3 (Э)	3 (Э)
V_{Cycl}/V_{Cal}	-	-	22,73(Э)	4,47(Э)	-
$N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$	1,88 (М)	0,39 (О)	0,93 (М)	0,33 (О)	0,23 (О)
H_N , бит	1,73 (Э)	2,40 (М)	2,68 (О)	2,45 (М)	2,38 (М)
N, тыс. экз/м ³	1,11	1,55	1,90	7,60	14,50
B, г/м ³	0,006 (О)	0,008 (О)	0,019 (О)	0,015 (О)	0,038 (О)
Индекс сапробности	1,76	2,25	1,48	2,07	1,82

Примечания: О – олиготрофный, М – мезотрофный, Э – эвтрофный, ГЭ – гиперэвтрофный, «-» – нет данных

$N_{Copepoda}$ – к мезотрофным, а по показателю и коэффициенту трофии и соотношению V_{Cycl}/V_{Cal} – к эвтрофным водам. По показателю и коэффициенту трофии воды р. Дейма можно охарактеризовать как гиперэвтрофные, по индексу $Q_{B/T}$ – как эвтрофные, по индексу Шеннона – как мезотрофные, а по соотношению $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$ и биомассе зоопланктона – как олиготрофные. По показателю и коэффициенту трофии воды р. Неман можно охарактеризовать как гиперэвтрофные, по индексу $Q_{B/T}$ и соотношению V_{Cycl}/V_{Cal} – как эвтрофные, по индексу Шеннона – как мезотрофные, а по соотношению $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$ и биомассе зоопланктона – как олиготрофные.

По показателю сапробности воды всех изученных рек можно охарактеризовать как β-мезосапробные или умеренно загрязненные (табл. 3).

В целом для рек можно сказать, что применительно к ним существующая трофическая классификация вод не всегда адекватна и по разным структурным показателям зоопланктона качество воды рек и их трофический статус не всегда можно определить однозначно. Это, прежде всего, связано с особенностями гидрологического режима рек, в которых при высоких скоростях течения зачастую в достаточной степени могут развиваться не все группы зоопланктона. Так, в очень в небольшом количестве в реках, как правило, представлены ветвистоусые ракообразные и практически отсутствуют Calanoida, что делает неадекватной оценку по соотношениям $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$ и V_{Cycl}/V_{Cal} . Также невелико и количествен-

ное развитие зоопланктона, что приводит к тому, что численность и биомасса зоопланктона в реках находится на очень низком уровне, характерном для олиготрофных водоемов. Не всегда адекватно можно оценить трофический статус и качество воды в реках и по индексу Шеннона из-за того, что в реках можно наблюдать ситуацию, когда ни один из видов не достигает высокого количественного развития, соответственно, велика выравненность в зоопланктонном сообществе, из-за чего индекс Шеннона может достигать достаточно высоких значений. Также могут быть не совсем адекватны и другие структурные показатели зоопланктона. Так, индекс сапробности не всегда выявляет различия в состоянии исследованных водотоков и иногда неадекватно отражает степень загрязнения рек. Это может быть следствием того, что этот индекс хорошо отражает сапробность водоемов, принадлежащих к самым крайним точкам шкалы – гиперэвтрофным или олиготрофным, в большинстве же водоемов обитают как виды-индикаторы эвтрофности, так и виды-индикаторы олиготрофности, так что средний индекс сапробности оказывается не слишком информативным.

Как нам представляется, в связи с такой неоднозначностью в оценке трофического состояния и качества воды в реках, нужно не только пытаться анализировать все показатели в совокупности, но и сравнивать между собой показатели по разным рекам, которые получены в один и тот же временной промежуток, для того, чтобы произвести более адекватную оценку.

Исходя из этого, качество воды ухудшается, а трофический статус увеличивается в ряду: реки Шешупе и Анграпа → р. Приморская → р. Дейма → р. Неман.

Если рассматривать реки по их величине, то очевидно, что качество воды ухудшается в более крупных реках в связи с тем, что происходит накопление загрязняющих веществ. Р. Неман протекает через территорию трех государств – Белоруссии, Литвы и Российской Федерации, на всем протяжении в реку поступают промышленные и хозяйственно-бытовые стоки, что приводит к тому, что р. Неман является наиболее загрязненной и имеет высокий трофический статус [8, 9]. В другие реки также поступают как хозяйственно-бытовые стоки, так и смывы с полей, что ведет их загрязнению и эвтрофированию [7-9, 13]. В целом все изученные реки находятся в неблагоприятном состоянии, при этом наиболее загрязнены и эвтрофированы реки Дейма и Неман, что подтверждается большинством показателей зоопланктона.

Водоемы озерного типа

Виштынецкое озеро. Зоопланктон открытой части оз. Виштынецкое в летний период был представлен 32 видами, характерными для этого водоема [14]. Наибольшее число видов принадлежало к типу Rotifera и н/отр Cladocera. Массового развития достигали *Asplanchna herricki*, *Conochilus hippocrepis*, *Kellicottia longispina*, *Daphnia longispina*, *Eubosmina longispina*, *Mesocyclops leuckarti*, *Eudiaptomus graciloides*, *Heterocope appendiculata* и *Cyclops scutifer*. В прибрежной зоне

Ключевые слова:

зоопланктон,
оценка качества
воды,
Калининградская
область,
региональная
классификация

Виштынецкого озера в районе истока р. Писса в летний период по сравнению с открытой частью в составе комплекса доминирующих видов не были отмечены такие пелагические виды, как *D. longispina*, *E. longispina*, *H. appendiculata*, *C. scutifer* и в него вошли прибрежно-зарослевые виды *Eurycercus lamellatus* и *Alonella excisa*, а также *Thermocyclops oithonoides*.

По численности и биомассе доминировали веслоногие ракообразные (Copepoda), суммарная численность и биомасса зоопланктона в прибрежной и открытой зонах были близки и составляли в среднем 21 тыс. экз/м³ и 0,092 г/м³, соответственно.

По всем структурным показателям зоопланктона открытую часть Виштынецкого озера можно оценить как олиготрофную, прибрежную зону Виштынецкого озера по коэффициенту трофии и соотношению V_{Cycl}/V_{Cal} как мезотрофную, по остальным показателям – как олиготрофную. По показателю сапробности как открытую, так и прибрежную части Виштынецкого озера можно охарактеризовать как олигосапробные или чистые (табл. 4).

Вислинский залив. Зоопланктон Вислинского залива в летний период был представлен 35 видами, наибольшее число видов относилось к типу Rotifera. В открытой части по численности и биомассе доминировали *Brachionus angularis*, *B. quadridentatus*, *Filinia longiseta*, *Diaphanosoma mongolianum*, *Eurytemora affinis*, *Acartia tonsa* и науплии Copepoda. В прибрежной зоне наблюдалось доминирование одного вида *Eurytemora affinis* как по численности,

Таблица 4

Показатели зоопланктона исследованных водоемов Калининградской области

Показатель	Виштынецкое озеро		Вислинский залив		Правдинское вдхр.	Куршский залив	
	открытая часть	прибрежная зона	открытая часть	прибрежная зона		открытая часть	прибрежная зона
Е/О	0,3 (О)	0,5 (О)	5 (ГЭ)	6 (ГЭ)	9 (ГЭ)	8 (ГЭ)	12 (ГЭ)
Е	0,2 (О)	0,4 (М)	3,4 (Э)	10,0 (ГЭ)	9,1 (ГЭ)	6,3 (ГЭ)	18,4 (ГЭ)
Q _{B/T}	0 (О)	0 (О)	2 (Э)	2 (Э)	2 (Э)	1 (Э)	6 (Э)
V_{Cycl}/V_{Cal}	0,39 (О)	0,53 (М)	0,04 (О)	0,01 (О)	18,60 (Э)	2,00 (Э)	12,89 (Э)
$N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$	0,04 (О)	0,06 (О)	0,28 (О)	0,01 (О)	2,43 (Э)	0,97 (М)	1,05 (М)
H _N , бит	3,37 (О)	2,80 (О)	1,97 (Э)	1,33 (Э)	2,35 (М)	2,18 (М)	0,21 (ГЭ)
N, тыс. экз/м ³	20,8	21,47	123	24	78,7	370	160,0
B, г/м ³	0,093 (О)	0,092 (О)	1,100 (М)	0,417 (О)	0,210 (О)	3,499 (М)	1,560 (М)
n _N	14 (О)	13 (О)	6 (Э)	5 (Э)	5 (Э)	6 (Э)	4 (Э)
n _B	10 (О)	11 (О)	4 (Э)	2 (Э)	4 (Э)	5 (Э)	5 (Э)
Индекс сапробности	1,28	1,31	1,60	2,05	1,90	1,54	1,64

Примечание: обозначения те же, что и в табл. 3.

так и по биомассе. По численности и биомассе, как в прибрежной, так и в открытой части водоема доминировали веслоногие ракообразные (Copepoda). Суммарная численность и биомасса зоопланктона в прибрежной зоне составляли 24 тыс. экз/м³ и 0,417 г/м³, соответственно, а в открытой части они были в 2-5 раз выше – 123 тыс. экз/м³ и 1,10 г/м³.

По показателю и коэффициенту трофии Вислинский залив можно оценить как гиперэвтрофный, по индексу $Q_{B/T}$ и индексу Шеннона – как эвтрофный, по соотношениям V_{Cycl}/V_{Cal} и $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$ – как олиготрофный. По биомассе зоопланктона прибрежную зону можно оценить как олиготрофную, а открытую часть – как мезотрофную. По показателю сапробности воды Вислинского залива можно охарактеризовать как β-мезосапробные или умеренно загрязненные (табл. 4).

Правдинское водохранилище. Зоопланктон Правдинского водохранилища в районе Правдинской ГЭС-3 был представлен 25 видами, характерными для этого водоема [15, 16], доминировали коловратки (Rotifera). По численности преобладали *Asplanchna priodonta*, *Brachionus angularis*, *Brachionus calyciflorus*, *Keratella cochlearis*, *Keratella quadrata*, *Mesocyclops leuckarti* и науплии Cyclopoida, по биомассе – *Bosmina longirostris*, *Daphnia cucullata* и *Diaphanosoma brachyurum*. По численности наблюдалось доминирование веслоногих ракообразных (Copepoda) и коловраток (Rotifera), по биомассе – ветвистоусых ракообразных (Cladocera). Суммарная численность и биомасса зоопланктона составляли 78,7 тыс. экз/м³ и 0,210 г/м³, соответственно.

По показателю и коэффициенту трофии Правдинское водохранилище можно оценить как гиперэвтрофное, по индексу $Q_{B/T}$ и соотношениям V_{Cycl}/V_{Cal} и $N_{Cladocera}/$

$N_{Copepoda}$ – как эвтрофное, по индексу Шеннона – как мезотрофное, а по биомассе зоопланктона – как олиготрофное. По показателю сапробности воды Правдинского водохранилища можно охарактеризовать как β-мезосапробные или умеренно загрязненные.

Куршский залив. Зоопланктон Куршского залива был представлен 40 видами, наибольшее число видов принадлежало к типу Rotifera. Комплекс доминирующих видов был сходен в прибрежной и открытой частях водоема, по численности и биомассе доминировали *Keratella cochlearis tecta*, *Pompholyx sulcata*, *Diaphanosoma mongolianum*, *Chydorus sphaericus*, *Eubosmina coregoni*, *Mesocyclops leuckarti* и науплии Copepoda. По численности доминировали ракообразные (Cladocera и Copepoda), по биомассе ветвистоусые ракообразные (Cladocera). Суммарная численность и биомасса зоопланктона в прибрежной зоне составляли 160 тыс. экз/м³ и 1,56 г/м³, соответственно, а в открытой части они были более чем в 2 раза выше – 370 тыс. экз/м³ и 3,50 г/м³. Видовой состав, соотношение таксономических групп и количественные показатели зоопланктона были характерны для этого водоема [17].

По показателю и коэффициенту трофии Куршский залив можно оценить как гиперэвтрофный, по индексу $Q_{B/T}$ и соотношению V_{Cycl}/V_{Cal} – как эвтрофный, по индексу Шеннона, соотношению $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$ и биомассе зоопланктона – как мезотрофный. По показателю сапробности воды Куршского залива можно охарактеризовать как β-мезосапробные или умеренно загрязненные. При этом структурные показатели зоопланктона, по которым производится оценка трофического статуса водоема, принимали более высокие значения в прибрежной зоне залива, где индекс Шеннона был



характерен для водоемов с экстремальными экологическими условиями (табл. 4).

Таким образом, существующая трофическая классификация достаточно хорошо отражает состояние озерных экосистем, водохранилищ, пресноводных лиманов и до некоторой степени солоноватоводных лиманов. Глубоководное олиготрофное оз. Виштынецкое является таковым по всем структурным показателям зоопланктона. Трофический статус Вислинского залива, по-видимому, переходный между эвтрофным и гиперэвтрофным, для этого водоема в связи с его солоноватоводностью ряд структурных показателей зоопланктона, таких как V_{Cycl}/V_{Cal} и $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$, не отражают его трофического состояния. Это происходит из-за того, что в этом водоеме велика доля веслоногих ракообразных, что сказывается на значениях этих индексов. Также не вполне адекватной является и оценка по показателю биомассы. Правдинское водохранилище по структурным показателям зоопланктона является гиперэвтрофным водоемом, то, что по биомассе зоопланктона этот водоем можно по существующей трофической классификации отнести к олиготрофным водам связано с массовым развитием коловраток, имеющих малые размеры и низкую биомассу, что является характерным для гиперэвтрофных водоемов [1]. Однако стоит отметить, что происходит возрастание численности и биомассы зоопланктона от оз. Виштынецкое до Куршского залива, что в целом согласуется с трофической классификацией (рис. 1 б). Куршский залив также является гиперэвтрофным водоемом, однако по сравнению с Правдинским водохранилищем трофический статус его более высок, так как значения показателя и коэффициента трофии и индекса $Q_{В/Т}$ принимают в этом водоеме максимальные значения по сравне-

нию со всеми наблюдавшимися в других водоемах Калининградской области. Но и для Куршского залива ряд структурных показателей зоопланктона не дают адекватной оценки его трофического статуса, это такие показатели как соотношение $N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$, индекс Шеннона и биомасса зоопланктона. Некоторые несоответствия показателей зоопланктона с трофическим статусом Куршского залива могут быть связаны с тем, что в период массового развития токсичных синезеленых водорослей ряд видов и таксономических групп зоопланктона погибают [18, 19], что приводит к нехарактерному изменению структурных показателей зоопланктона.

Индекс сапробности также адекватен не для всех изученных водоемов, он применим для олиго-мезотрофного оз. Виштынецкое, однако не отражает состояние гиперэвтрофного Куршского залива.

При сравнении показателей зоопланктона в прибрежной и открытой зонах изученных водоемов можно сказать, что трофический статус литоральной зоны был выше (табл. 4), что свидетельствует о возрастании биогенной и органической нагрузки при движении от центральной к литоральной зоне.

Согласно структурным показателям зоопланктона для водоемов озерного типа качество воды ухудшается, а трофический статус увеличивается в ряду: оз. Виштынецкое → Вислинский залив → Правдинское водохранилище → Куршский залив.

Полученные данные по состоянию водоемов озерного типа хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными другими авторами по гидрохимическим и гидробиологическим показателям [7-9, 16, 20, 21], согласно которым оз. Виштынецкое можно оценить как водоем, имеющий наименьший трофический статус – переходный от олиготрофного





к мезотрофному, а Куршский залив, наоборот, как гиперэвтрофный водоем (табл. 2), что подтверждается и большинством структурных показателей зоопланктона.

Заключение

В 2007-2010 гг. были проведены комплексные исследования ряда крупнейших водоемов и водотоков Калининградской области, был изучен зоопланктон рек Неман, Дейма, Анграпа, Шешупе и Приморская, оз. Виштынецкое, Правдинского водохранилища, Куршского и Вислинского заливов. В результате по показателям зоопланктона был определен трофический статус этих водоемов, а также выявлены наиболее информативные структурные показатели зоопланктона, отражающие изменение органической и биогенной нагрузки на данные водоемы, разработана региональная классификация для водоемов Калининградской области.

Отдельно оценивались реки и водоемы озерного типа вследствие существенных различий в их гидрологическом и гидрохимическом режиме, отражающихся на структуре зоопланктонного сообщества. Согласно структурным показателям зоопланктона качество воды ухудшается, а трофический статус увеличивается в ряду: реки Шешупе и Анграпа → р. Приморская → р. Дейма → р. Неман. Для водоемов озерного типа качество воды ухудшается, а трофический статус увеличивается в ряду: оз. Виштынецкое (олиго-мезотрофное) → Вислинский залив → Правдинское водохранилище → Куршский залив (гиперэвтрофный).

К наиболее информативным показателям, отражающим трофический статус и качество воды исследованных водоемов, относятся

показатель и коэффициент трофии, менее информативны такие показатели, как отношение числа видов р. *Brachionus* к числу видов р. *Trichocerca* ($Q_{B/T}$), отношение биомассы Cyclopoida к биомассе Calanoida (B_{Cycl}/B_{Cal}), число структурообразующих видов по численности и биомассе, численность зоопланктона, биомасса зоопланктона за летний период. Еще менее информативны и зачастую неоднозначны такие показатели, как отношение численности Cladocera к численности Copepoda ($N_{Cladocera}/N_{Copepoda}$) и индекс Шеннона по численности и биомассе. Однако они хорошо отражают различия между отдельными участками в пределах одного водоема и увеличение биогенной и органической нагрузки при движении от центральной части к литорали. Поэтому при экологическом мониторинге лучше использовать все вышеназванные показатели для наиболее полной и научно обоснованной оценки состояния исследуемых водоемов.

Литература

1. Андроникова И.Н. Структурно-функциональная организация зоопланктона озерных экосистем разных трофических типов. СПб.: Наука, 1996. 189 с.
2. Крылов А.В. Зоопланктон равнинных малых рек. М.: Наука, 2005. 263 с.
3. Haberman J. On characteristics reflecting the trophic state of large and shallow Estonian lakes (L. Peipsi, L. Võrtsjärv) / J. Haberman, R. Laugaste // Hydrobiologia. 2003. V. 506-509. №. 1-3. P. 737-744.
4. Paturej E. The relationship between the zooplankton structure of some coastal lakes and their trophic states // The Bulletin of the Sea Fisheries Institute. 2005. V. 166. №. 3. P. 79-93.
5. Левич А.П. Теоретические и методические основы технологии регионального контроля природной среды по данным экологического мониторинга / А.П. Левич, Н.Г. Булгаков, В.Н. Максимов. М.: НИИ-Природа, 2004. 273 с.
6. Саускан В.И. Состояние и тенденции изменения экологической ситуации в Калининградской области // Известия КГТУ. Калининград, 2008. № 14. С. 15-22.
7. Водоемы Калининградской области. Оценка экологического состояния / Проект TACIS ENVRUS 9803 Экологический мониторинг и управление водными ресурсами Калининградской области. Калининград, 2002. 66 с.
8. Географический атлас Калининградской области / под ред. В.В. Орленок. Калининград: Изд-во КГУ; ЦНИТ, 2002. 276 с.
9. Рыбохозяйственный кадастр трансграничных водоемов России (Калининградская

область) и Литвы. Калининград: Изд-во «ИП Мишуткина», 2008. 200 с.

10. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция. / Под ред. Г.Г. Винберга Л.: ГосНИОРХ, ЗИН АН СССР. 1984. 33 с.

11. Pantle R. Die biologische Überwachung der Gewässer und die Darstellung der Ergebnisse. Gas- und Wasserbach / R. Pantle, H. Buck. 1955. 96(18). 604 p.

12. Sladeček V. System of water quality from the biological point of view // Arch. Hydrobiol. 1973. V. 7. 218 p.

13. Берникова Т. А. Экологическая оценка рек Нельмы и Приморской / Т.А. Берникова В.А. Шкицкий, М.Н. Шibaева, В.Е. Рябой // Материалы Международной науч.-техн. конф., посвященная 70-летию основания КГТУ, Ч. 1. Калининград: КГТУ, 2000. С.167-168.

14. Мордухай-Болтовская Э.Д. Зоопланктон и зообентос озера Виштынецкого / Э.Д. Мордухай-Болтовская, П.И. Иванов, И.П. Машинец // Труды КТИ, 1971. Вып. 26. С. 38-53.

15. Цыбалева Г.А. Зоопланктон и зообентос Правдинского водохранилища (по данным 1979 г.) // Состояние кормовой базы и пита-

ние рыб во внутренних водоемах. Сб. научн. Тр. КТИ. Вып. 173. 1981. С. 56-63.

16. Чечко В.А. Обследование состояния вод и рекомендации по пространственной сети мониторинга реки Лавы (Калининградская область) / В.А. Чечко, А.Ф. Кулешов, Н.Г. Кудрявцев // Ученые записки РГО. Калининград: КГУ, 2003. С. 1А1-1А16.

17. Семенова А.С. Изменения зоопланктона Куршского залива в период «гиперцветения» воды // Поволжский экологический журнал. 2010. № 1. С. 86-93.

18. Семенова А.С. Доля мертвых особей в зоопланктоне Куршского залива как показатель качества воды // Вода: химия и экология. 2010. № 6. С.2-7.

19. Семенова А.С. Изменение показателей зоопланктона Куршского залива в период «гиперцветения» синезеленых водорослей// Вода: химия и экология. 2009. № 9. С.2-6.

20. Орленок В.В. Виштынецкое озеро: природа, история, экология / В.В. Орленок, Г.М. Барина, П.П. Кучерявый, Г.Л. Ульяшев. Калининград: Изд-во КГУ, 2001. 212 с.

21. Александров С.В. Первичная продукция планктона в лагунах Балтийского моря (Вислинский и Куршский заливы). Калининград: АтлантНИРО, 2010. 228 с.



A.S. Semenova

WATER QUALITY ASSESSMENT OF PONDS AND STREAMS OF KALININGRAD REGION BY ZOOPLANKTON INDICATORS

A complex research of the largest reservoirs and streams of the Kaliningrad region has been carried out. The most informative structural indices of zooplankton, reflecting changes in the organic and nutrient loading of water bodies have been developed as well as regional classification has been created.

According to the structural parameters of zooplankton water quality is deteriorating, and trophic status increases in the line rivers Sheshupe and Angrapa → river Primorskaya → river Deyma → river Neman. The same situation is observed for lake-type reservoirs: lake Vyshtynetsкое (oligo-

mesotrophic) → Vislinskiy lagoon → Pravdinskoe reservoir → Kurshskiy lagoon (hypereutrophic).

Key words: zooplankton, water-quality assessment, Kaliningrad region, regional classification

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

автомобильных расходных жидкостей ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ ГЛИНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Изучена кинетика адсорбции во внутридиффузионной области жидких расходных автомобильных материалов глинистыми поглотителями и влияние на нее некоторых технологических параметров: природы адсорбента, исходной концентрации адсорбтива, температуры и pH очищаемой среды и др.

Введение

Среди физико-химических методов очистки сточных вод от нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) лучший эффект дает сорбция на углях. Наиболее широкое распространение получили дорогостоящие и дефицитные синтетические активные угли, обладающие высокой стоимостью, что делает углеадсорбционные технологические процессы извлечения данных токсикантов низкорентабельными.

В связи с этим одной из приоритетных современных задач по защите окружающей среды является замена используемых для очистки воды дорогостоящих синтетических веществ дешевыми природными материалами. В условиях Гвинейской республики, занимающей первое место в мире по запасам высокосортных бокситов и различных глин, как показали статические эксперименты последние могут с успехом применяться для этих целей [1].

Наряду с равновесными характеристиками адсорбента важнейшую роль при изучении технологических процессов играет кинетика адсорбции, которая рассматривает вопросы диффузии адсорбата в единичных гранулах адсорбента и скорости отработки адсорбционной емкости этих гранул. Одной из актуальных проблем кинетики адсорбции является выяснение связи между структурой адсорбентов и скоростью адсорбции различных веществ. На форму кинетической кри-

вой оказывает влияние ряд факторов: нелинейность изотермы адсорбции, температура, зависимость коэффициента диффузии от концентрации, характер пористой структуры адсорбента и др. Ниже будет рассмотрено влияние отдельных параметров на кинетику поглощения неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) и некоторых смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), а также определены эффективные коэффициенты диффузии, дающие представление о видах массопереноса адсорбатов в гранулах адсорбентов.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на модельных водных растворах с концентрацией от 0 до 0,5, 1,0 и 1,5 г/л соответственно моторного масла для легкового автотранспорта марки G-5, силиконовой технической жидкости фирмы Shell, содержащей до 99 % диметилсиликоната натрия (ДМСН) и НПАВ в виде моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля (МАФЭП), являющегося основным компонентом ($\geq 99\%$) моющего средства для автомобилей, производимого той же фирмой. Подробная характеристика перечисленных токсикантов приведена в работе [1].

В качестве адсорбентов были использованы природные гвинейские глинистые земли: бокситы месторождения Дьан-Дьан и глина месторождения Канкан. Альтернативным типом поглотителей были протестированы мелкодисперсные твердые отходы, образующиеся при производстве красного кирпича на

С.А. Ануров*,
профессор кафедры
технологии
неорганических
веществ, ФГБОУ
ВПО Российский
химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

Т.В. Анурова,
кандидат технических
наук, доцент кафедры
технологии защиты
биосферы, ФГБОУ
ВПО Российский
химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

* Адрес для корреспонденции: anurovs@mail.ru

основе локальных глин методом спекания при 1000 °С. Физико-химические и текстурные параметры исследуемых поглотителей также приведены в работе [1, 2].

Эксперименты проводили на динамической установке со стационарным слоем поглотителя, подробно описанной в монографии [3]. Для перевода процесса адсорбции примесей в область внутренней диффузии и исключения влияния скорости подвода вещества к внешней поверхности гранул необходимо обеспечить определенную скорость движения жидкой фазы в аппарате при прохождении ее через неподвижный слой поглотителя. В связи с этим для определения минимальной скорости подачи водных растворов, исключающей внешедиффузионное торможение массопереносу, были поставлены предварительные опыты по изучению кинетики извлечения адсорбтивов исследуемыми сорбентами при постоянных концентрациях растворов, постоянной температуре, равной 30 °С и разных, последовательно увеличивающихся скоростях потока. В качестве примера подобной информации на рис. 1 представлены кинетические кривые извлечения из его водного раствора с концентрацией 1,0 г/л глиной в диапазоне объемных скоростей жидкой фазы 0,1-0,25 см³/(см²•мин), что эквивалентно линейным скоростям потока от 0,001 до 0,025 м/мин. Как свидетельствуют экспериментальные результаты в данном конкретном случае минимальной скоростью движения жидкости, при которой влияние подвода вещества на скорость отработки адсорбционной емкости гранул адсорбента практически исключается, является 0,16 см³/(см²•мин). Дальнейшее ее повышение не приводит к изменению формы кинетических кривых.

Что касается других систем, то за исключением систем «G-5 – кирпичный бой» и «ДМСН – боксит», у которых наложение кинетических кривых начинается уже при скоростях движения раствора 0,14 см³/(см²•мин), минимальной скоростью жидкости в адсорбере, устраняющей влияние внешней диффузии, является также 0,16 см³/(см²•мин). Учитывая полученные результаты все дальнейшие эксперименты по изучению адсорбционных свойств глинистых материалов были проведены при объемной скорости движения жидкости через слой поглотителя равной 0,16 см³/(см²•мин), что позволяло перевести процесс во внутридиффузионную область.

Рис. 2 иллюстрирует влияние природы поглотителей на скорость адсорбции моторного масла. Характер сорбции остальных органических соединений примерно одинаков.

Б. Секу,
кандидат технических наук, стажер кафедры технологии неорганических веществ, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

С.М. Алуи,
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ, Конакрийский университет им. Гамалы Абдель Насера (Республика Гвинея)

Анализ опытных данных свидетельствует, что природа поглотителей оказывает определенное, но, как будет показано ниже, не решающее влияние на кинетику поглощения адсорбтивов глинистыми материалами. Во всех случаях кинетика процесса довольно высока – равновесные концентрации достигаются в течение 0,5-1,0 ч. В дальнейшем массы адсорбированных соединений практически не изменяются в течение 24 ч. Наибольшая скорость адсорбции наблюдается в первые 5 – 10 мин.

Так же как и в случае равновесной адсорбции, увеличение движущей силы процесса во всех системах «адсорбтив – адсорбент» приводит к увеличению скорости поглощения углеводов. Тем не менее, характер изменения кинетических кривых адсорбции СОЖ при повышении их содержания в растворе по сравнению со скоростью сорбции МАФЭП различен, что, несомненно, связано с особенностями строения конкретных

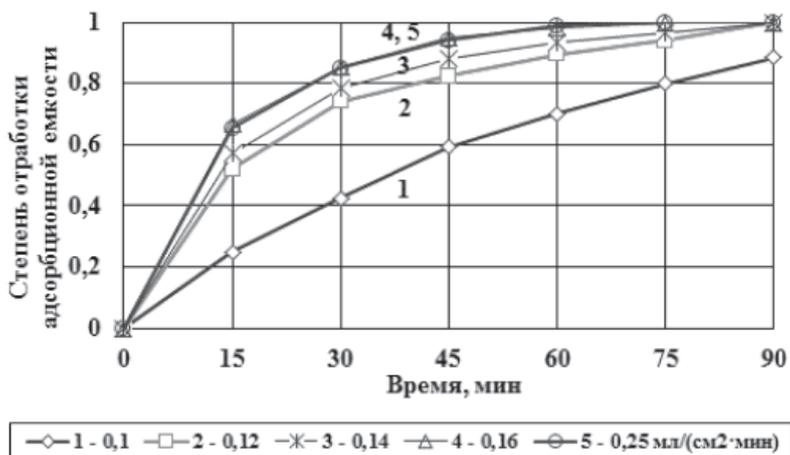


Рис. 1. Влияние скорости движения жидкой фазы на кинетику адсорбции моющего средства глиной.

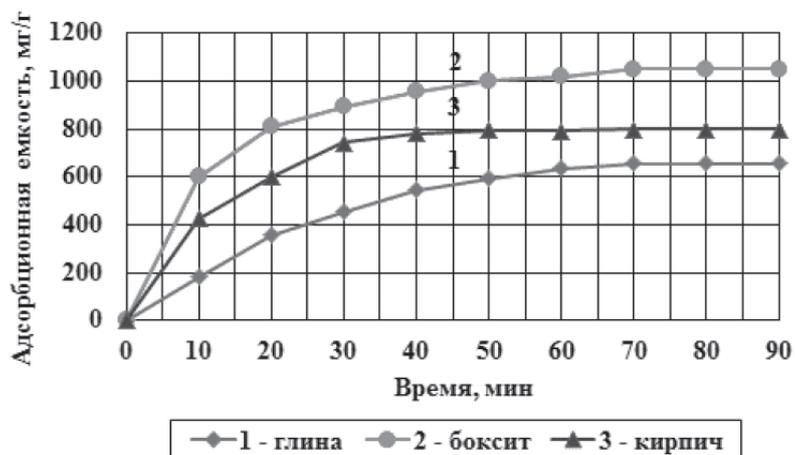


Рис. 2. Влияние природы глинистых материалов на скорость адсорбции масла G-5 (CG-5=0,5 г/л, 30 °С).

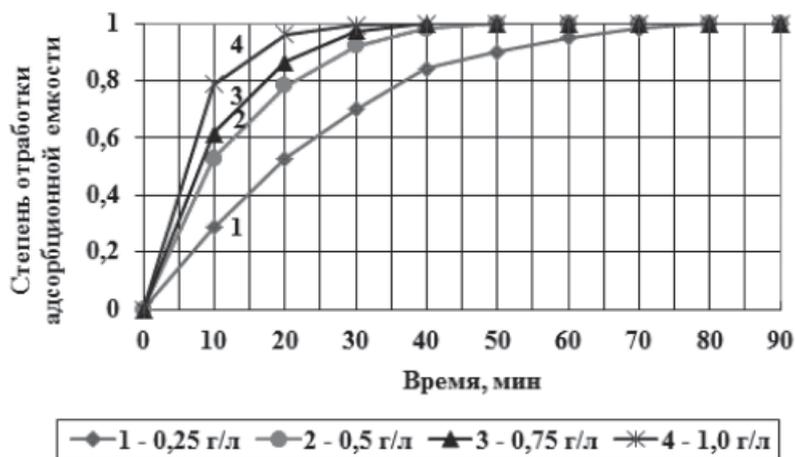


Рис. 3. Влияние исходной концентрации ДМСН на скорость адсорбции кирпичным боем, $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

адсорбтивов и теми физико-химическими явлениями, которые протекают в отдельных системах.

В качестве примера влияния концентрации поглощаемого вещества на скорость адсорбции СОЖ на рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции ДМСН кирпичным боем при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в координатах $\gamma=f(\tau)$ при $C_0=\text{const}$. Во всех остальных исследуемых системах данной категории адсорбтивов характер изменения кривых аналогичен представленным, а именно, с увеличением продолжительности процесса наблюдается повышение степени отработки адсорбционной емкости глинистых материалов, интенсивность которой увеличивается с повышением концентрации C_0 . То есть кинетические кривые располагаются одна над другой по мере увеличения исходной концентрации целевого компонента в растворе. Учитывая, что данные адсорбтивы гидрофобны, неполярны, а первичная пористость минеральных адсорбентов мало развита и представлена каналами с размером 0,37-0,64 нм [4], можно считать, что первичные поры поглотителей практически недоступны для крупных молекул углеводородов, и, следовательно, их адсорбция протекает во вторичной пористости, образованной зазорами между контактирующими частицами. Таким образом, анализ кинетических кривых данной группы адсорбтивов позволяет сделать вывод о том, что их поглощение глинистыми адсорбентами происходит по единому механизму, аналогичному адсорбции на непористой поверхности и практически не зависит от объема пор адсорбентов.

При анализе влияния исходной концентрации адсорбтива в водной фазе на кинетику сорбции НПАВ исследуемыми поглотителями обращает на себя внимание тот факт, что

кривая адсорбции целевого компонента из раствора с концентрацией 0,05 г/л расположена выше остальных кривых сорбции из растворов с более высокими C_0 . Отдавая отчет, что адсорбция МАФЭП протекает во вторичной пористости адсорбентов, можно сделать вывод, что механизм его поглощения из молекулярных и мицеллярных растворов различен. Более мелкие по сравнению с мицеллами молекулы эфира свободнее и с большей скоростью проникают в поры сорбентов, о чем и свидетельствуют экспериментальные данные – скорость отработки половины адсорбционной емкости боксита наступает через 5 мин.

При обработке мицеллярных растворов (растворов с концентрацией $> 0,15\text{ г/л}$) наблюдается определенная закономерность – с увеличением исходной концентрации адсорбтива скорость адсорбции увеличивается, тем не менее, она ниже скорости поглощения НПАВ из молекулярных растворов. Данный феномен находит свое объяснение в том, что более крупные сферические, либо пластинчатые агрегаты труднее проникают в структуру гранул адсорбентов, но, учитывая законы адсорбции, скорость отработки их адсорбционной емкости в данной области увеличивается с ростом исходной концентрации растворов. Так, степень отработки половины адсорбционной емкости боксита при сорбции МАФЭП из растворов с концентрациями 0,5; 1,0; 1,5 г/л достигается через 10, 8 и 6 мин соответственно после начала адсорбции.

Исследование влияния температуры на кинетику адсорбции автомобильных расходных материалов глинистыми поглотителями было проведено в диапазоне температур 30-60 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 10 $^{\circ}\text{C}$. Во всех изученных системах, в качестве примера которых на рис. 4 пред-

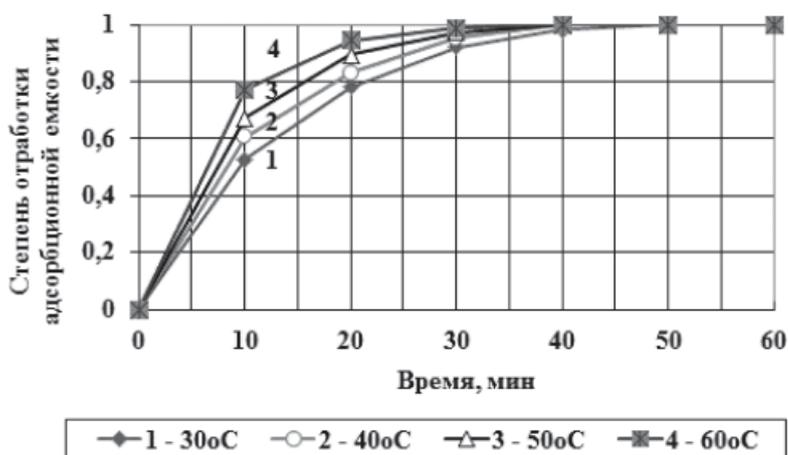


Рис. 4. Влияние температуры на скорость поглощения ДМСН бокситом.

ставлены кинетические кривые адсорбции силикона бокситом при его концентрации в исходном растворе 0,5 г/л, увеличение температуры процесса приводит к определенному снижению скорости поглощения адсорбтива. Это явление характерно для физической связи адсорбатов с адсорбентами, когда скорость адсорбции понижается с увеличением температуры. Хемосорбция возможна и при высоких температурах [3].

Проникновение адсорбата вглубь зерна адсорбента – процесс диффузионный и характеризуется коэффициентом диффузии (количеством вещества, диффундирующего в единицу времени через 1 см² поверхности при градиенте концентрации, равном единице). Ввиду сложности математической модели внутридиффузионной кинетики адсорбции для нелинейных изотерм в инженерной практике эффективный коэффициент диффузии вещества в порах адсорбентов, как правило, определяют при фиксированной степени отработки адсорбционной емкости, например $\gamma=0,5$, в соответствие с уравнением вида [3, 5]:

$$D=(K \cdot R^2)/(\pi^2 \cdot \tau_{0,5}) \quad (1)$$

где

r – радиус гранулы адсорбента, равный 0,3 см;
 K – коэффициент, зависящий от формы гранул, равный 0,308 для сферы;

$\tau_{0,5}$ – время полуотработки адсорбционной емкости, определяемое из экспериментальных кинетических кривых в координатах $\gamma=a/a_m=f(\tau)$.

Найденное таким образом значение является в известной степени формальной величиной, поскольку не учитывает большинства факторов, влияющих на массоперенос. Тем не менее, получаемая информация дает представление о его видах в порах адсорбентов.

Рассчитанные на основании экспериментальных кинетических кривых значения эффективных коэффициентов диффузии исследуемых адсорбтивов в гранулах глинистых материалов при фиксированных исходных концентрациях поглощаемых веществ и их зависимость от температуры приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие заключения. Прежде всего, необходимо отметить, что величина D определяется как природой адсорбтива, так и природой адсорбента. С другой стороны, для каждой конкретной системы «адсорбтив – адсорбент» с повышением температуры наблюдается увеличение эффективных коэффициентов диффузии, а, следовательно, интенсивности переноса. В общем случае это увеличение в интервале 30-60 °С находится в

весьма узком диапазоне и не превышает 1,35 раза. По всей видимости, это явление может быть объяснено тем, что в области малых температур основную роль в процессе переноса адсорбата в пористом пространстве глинистых адсорбентов, согласно данным работы [3], играет поверхностная диффузия. При повышении температуры адсорбционная способность и градиент концентрации в адсорбированной фазе уменьшаются. Поэтому роль поверхностной диффузии в общей скорости переноса вещества падает. В этих условиях основным видом переноса является молекулярная диффузия адсорбата, которая активируется с увеличением температуры. При этом коэффициент молекулярной диффузии и температура связаны уравнением [3]:

$$D \sim T_{0,5} \quad (2)$$

Проведенные расчеты свидетельствуют, что зависимость коэффициентов диффузии от температуры практически во всех исследуемых системах в координатах уравнения (2) аппроксимируется линейными зависимостями, что является лишним подтверждением того, что в случае поглощения НПАВ и СОЖ минеральными сорбентами основным видом переноса является молекулярная диффузия адсорбата.

Влияние водородного показателя растворов на кинетику поглощения СОЖ и моющих средств прямо противоположно. Анализ представленных на рис. 5.1 данных показывает, что при увеличении pH обрабатываемых растворов скорость поглощения масел снижается. Так, например, при адсорбции силиконата натрия бокситом из его щелоч-

Таблица 1

Влияние температуры и природы адсорбтива на эффективные коэффициенты диффузии

№	Адсорбент	Коэффициент диффузии·10 ⁶ , см ² /с			
		30 °С	40 °С	50 °С	60 °С
Моторное масло G-5, C ₀ =0,5 г/л					
1	Глина	1,56	1,91	2,09	2,15
2	Боксит	5,85	6,24	6,69	7,13
3	Кирпич	3,12	3,35	3,80	4,05
Диметилсиликонат натрия, C ₀ =0,5 г/л					
1	Глина	4,68	4,98	5,19	5,32
2	Боксит	5,21	5,75	6,24	6,67
3	Кирпич	5,80	6,11	6,338	6,81
Моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля, C ₀ =1 г/л					
1	Глина	3,60	3,85	4,07	4,26
2	Боксит	5,20	6,22	6,15	6,45
3	Кирпич	5,85	6,22	6,47	6,97



ного раствора ($\text{pH}=10$) с концентрацией целевого компонента $0,5 \text{ г/л}$ при температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$ время полуотработки адсорбционной емкости поглотителя составляет $7,5$ мин (кривая 3), тогда как из нейтрального раствора при прочих равных условиях – 10 мин (кривая 2). Снижение водородного показателя до 2 приводит к дальнейшему снижению скорости адсорбции – $\tau_{0,5}=15$ мин (кривая 1).

Что касается скорости поглощения МАФЭП, то можно констатировать, что с понижением водородного показателя последняя увеличивается. Экспериментальные данные свидетельствуют, что достижение степени полуотработки адсорбционной емкости боксита по данному адсорбтиву при концентрациях ионов водорода в исходных растворах, 10, 7 и 2 составляет, соответственно, 13, 10 и 8 мин (рис. 5.2).

Последний этап настоящей работы был посвящен исследованию кинетики адсорбции целевых компонентов из бинарных раство-

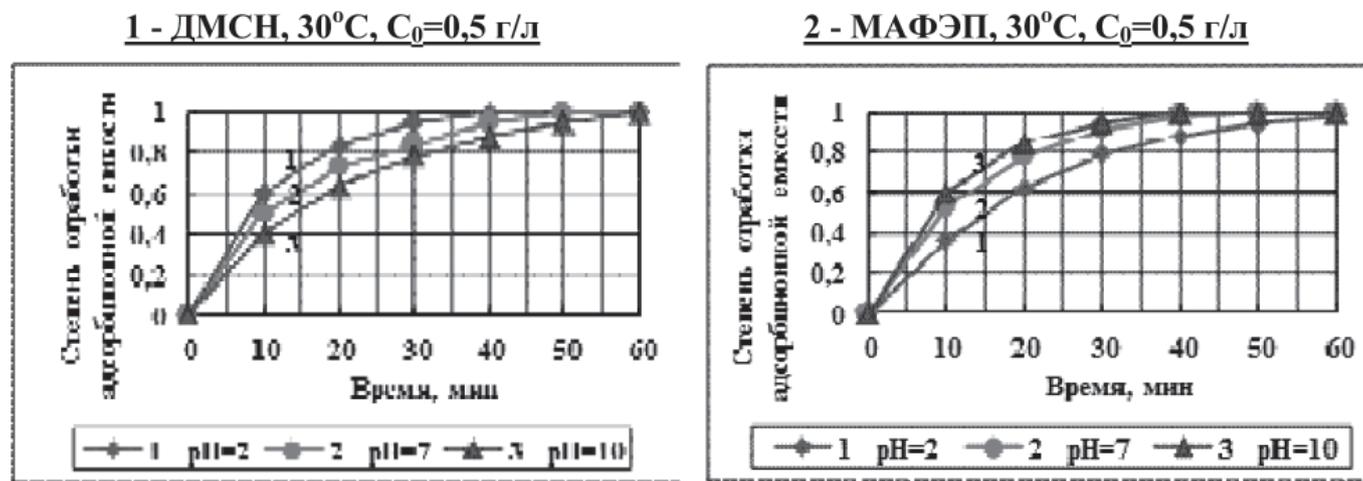
ров, т.е. растворов содержащих одновременно СОЖ и НПАВ.

Адсорбция смазочно-охлаждающих жидкостей в присутствии МАФЭП

Учитывая результаты, полученные при изучении статистики адсорбции, исследование влияния присутствия НПАВ на скорость адсорбции СОЖ глинистыми адсорбентами было проведено при концентрациях моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля $0,05$ и $0,5 \text{ г/л}$, соответствующих его присутствию в растворе в молекулярном и мицеллярном состояниях. Исходное содержание масла и силикона в жидкой фазе, а также температура процесса во всех случаях были одинаковы, и составляли $0,5 \text{ г/л}$ и $30 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Экспериментальные результаты показали, что присутствие и концентрация моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля оказывает существенное влияние на кинетику поглощения диметилсиликоната натрия. При низких концентрациях НПАВ, не превышающих критическая константа мицеллообразования (ККМ), скорость процесса увеличивается. Так, например, при концентрации МАФЭП равной $0,05 \text{ г/л}$ время полуотработки адсорбционной емкости глины по силикону снижается примерно на 25% (с 10 до $7,5$ мин) по сравнению с его адсорбцией из индивидуальных растворов. И, наоборот, при высоких концентрациях адсорбтива ($0,5 \text{ г/л}$) $\tau_{0,5}$ возрастает до 15 мин, т.е. на $\sim 50 \%$. Данное явление, несомненно, связано со строением растворов, из которых происходит адсорбция СОЖ, и солюбилизацией последних в поверхностно-активном веществе. При низких концентрациях НПАВ в растворе и их предпочтительной сорбцией глини-

Рис. 5. Влияние водородного показателя на кинетику адсорбции диметилсиликоната натрия и НПАВ бокситом.



тыми материалами происходит гидрофобизация поверхности адсорбентов, что приводит как к увеличению количества сорбированной СОЖ, так и возрастанию скорости его поглощения. При концентрациях моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля значительно превышающих ККМ на поверхности адсорбентов сорбируются агрегаты НПАВ, гидрофилизующие поверхность поглотителей, что сказывается на уменьшении количества сорбируемого целевого компонента и скорости его адсорбции.

Адсорбция моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля в присутствии СОЖ

Полученные экспериментальные данные по адсорбции НПАВ из бинарных систем, содержащих кроме целевого компонента примесь в виде моторного масла G-5, позволяют констатировать, что присутствие последнего снижает не только адсорбционную емкость глинистых поглотителей, но и скорость поглощения адсорбтива по сравнению с таковыми из его индивидуальных растворов.

Так, $\tau_{0,5}$ при адсорбции моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля из водной среды составляет 7,5 мин. В присутствии масла G-5 эта величина возрастает до 10 и

Ключевые слова:

сточные воды, адсорбция, глинистые материалы.

12,5 мин при содержании последнего в бинарном растворе 0,1 и 0,5 г/л, соответственно. Механизм данного явления был обсужден нами выше, и связан с гидрофобизацией поверхности мицелл НПАВ в результате солюбилизации в них гидрофобного масла.

Литература

1. Бангура С. Разработка адсорбционной технологии очистки сточных вод от смазочно-охлаждающих жидкостей и моющих средств минеральными поглотителями: Дис. ...канд. техн. наук. М., 2007. 184 с.
2. Ятгара Б. Минеральные адсорбенты из природного гвинейского сырья. Дис. канд. техн. наук. М., 2002. 149 с.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
4. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. К.: Наукова думка, 1988. 248 с.
5. Лукин В.Д. Циклические адсорбционные процессы: Теория и расчет. / В.Д. Лукин, А.В. Новосельский. Л.: Химия, 1989. 256 с.



S.A. Anurov, T.V. Anurova, B. Seku, S.M. Alui

ADSORPTION KINETICS OF AUTOMOBILE FLUIDS FROM WATER BY CLAY MATERIALS

Adsorption kinetics of the inner diffusive area of automobile fluids by clay adsorption materials has been studied. The influence of some technological parameters

such as nature of the adsorbent, initial concentration of the adsorbent, temperature and pH have been analyzed.

Key words: waste water, adsorption, clay materials

Особенности КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ **СТОЧНЫХ ВОД** молочной промышленности с использованием ФИЛЬТРАЦИОННОГО ОСАДКА СВЕКЛОСАХАРНОГО производства

Экспериментально обосновано применение в качестве сорбента в процессе реагентной очистки сточных вод молокозаводов фильтрационного осадка свеклосахарного производства после его соответствующей подготовки. Проведен анализ факторов, влияющих на эффективность данного метода. Установлена связь между физико-химическими особенностями загрязнений, присутствующих в сточной воде, и процессами, происходящими при реагентной очистке. Проведенные исследования позволяют расширить область утилизации фильтрационного осадка.

Введение

Пищевая промышленность является одним из самых крупных потребителей пресной воды, а сточные воды (СВ) относятся к числу наиболее загрязненных. СВ предприятий молочной промышленности содержат значительное количество органических загрязнителей (белки, жиры, углеводы). Их состав зависит от профиля и производительности предприятия, особенностей технологического процесса. Эти воды, сброшенные без надлежащей очистки в водоемы, могут привести к массовой гибели гидробионтов, что обусловлено уменьшением количества растворенного кислорода, расходуемого на окисление органических компонентов.

В настоящее время к одной из приоритетных задач в области защиты окружающей среды относится поиск эффективных и экологически безопасных технологий очистки СВ. Перспективным направлением является технология, основанная на использовании сорбентов. Очевидно, что наиболее перспективно их изготавливать из местных бытовых или

промышленных отходов, в результате чего одновременно будут решаться вопросы переработки и утилизации образующихся отходов производства и потребления [1].

Авторами статьи предлагается использовать фильтрационный осадок свеклосахарного производства после соответствующей подготовки в качестве сорбента в процессе очистки СВ молокозаводов.

Материалы и методы исследования

Сахарные заводы Российской Федерации ежегодно перерабатывают 25–26 млн. т сахарной свеклы, и кроме основной продукции – сахара, получают около 24–24,5 млн. т вторичных ресурсов в виде свекловичного жома – 21–22 млн. т, мелассы – 1,1–1,2 млн. т и фильтрационного осадка – 2,5 млн. т, который утилизируется в меньшем объеме, чем остальные виды образующихся вторичных ресурсов. Утилизацию фильтрационного осадка осуществляют, в основном, внесением в почву для нейтрализации и улучшения структуры почв, использованием для производства местных строительных и асфальтобетонных материалов, а также для укрепления грунтов при строительстве автомобильных дорог и т.п.

Фильтрационный осадок образуется при взаимодействии несахаров диффузионного сока с известью и диоксидом углерода в количестве 10...12 % к массе перерабатываемой свеклы и содержит 75...80 % CaCO_3 и 20...25 % органических и минеральных несахаров, в том числе азотистых и безазотистых органических соединений (белки, пектиновые

С.Б. Зуева*,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Инженерная экология и техногенная безопасность», ФГБОУ ВПО Воронежский государственный инженерный университет технологий

* Адрес для корреспонденции: sveta@zz.vrn.ru

вещества, кальциевые соли щавелевой, лимонной, яблочной и других кислот, сапонин, минеральные вещества и др.) [2, 3].

В ходе проведенных исследований и на основании литературных данных определены физико-механические свойства фильтрационного осадка (табл. 1).

Установлено [4], что фильтрационный осадок, обожженный при температуре 580-600 °С в течение 30 мин, можно использовать в качестве сорбента, т.к. в этих условиях содержащиеся в нем органические вещества не сгорают до конечных продуктов, а подвергаются обугливаю. В результате образуется тонкодисперсный порошок черного цвета, состоящий из частиц CaCO₃, покрытых углеродными частицами



Обожженный осадок обладает свойствами сорбента и коагулянта одновременно, т.к. CaO является сильным электролитом, вызывающим коагуляцию коллоидных систем. Очистку по взвешенным веществам можно объяснить протеканием сорбционно-коагуляционных процессов.

Результаты экспериментов показывают принципиальную возможность использования обожженного фильтрационного осадка для очистки СВ молочной промышленности совместно с традиционными коагулянтами и флокулянтами.

При использовании в качестве коагулянтов солей алюминия и железа в результате реакции гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды железа и алюминия, которые сорбируют на развитой хлопьевидной поверхности взвешенные, мелкодисперсные и коллоидные вещества и при благоприятных гидродинамических условиях оседают на дно отстойника, образуя осадок [5, 6].

Эффективность реагентного способа очистки СВ, в частности с использованием коагулянтов, можно повысить, установив более строгий контроль за расходом реагентов, параметрами перемешивания, а также физико-химическими характеристиками загрязняющих веществ (их размера и заряда, характеризуемого ζ-потенциалом).

С целью изучения процесса коагуляционной очистки СВ молокозавода был проведен ряд экспериментов по определению ζ-потенциала и размера образующихся агломератов в зависимости от дозы и вида реагента. В СВ добавляли 10, 20, 30 мкл/дм³ 10 % раствора сульфата алюминия и флокулянта «АКВА-АУРАТ™30», 0,05 г/дм³ сорбента, полученного при обжиге фильтрационного осадка, и проводили перемешивание с помощью про-

И.Н. Матющенко,
старший
преподаватель
кафедры «Инженерная
экология и техногенная
безопасность», ФГБОУ
ВПО Воронежский
государственный
университет
инженерных
технологий

Е.О. Ноздрин,
студент, ФГБОУ ВПО
Воронежский
государственный
университет
инженерных
технологий

пеллерной мешалки при разной продолжительности и скорости перемешивания. Через 90 мин отстаивания в пробах измеряли содержание взвешенных веществ, жира, хлоридов, размер образующихся хлопьев и величину ζ-потенциала.

Результаты измерения ζ-потенциала и размера образующихся хлопьев в СВ представлены в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты эксперимента, добавление в СВ сульфата алюминия способствовало увеличению плотности, интенсивности формирования крупных конгломератов и соответствующему увеличению размеров образующихся частиц. Микроко-

Таблица 1

Свойства фильтрационного осадка

Наименование показателя	Величина
Влажность после вакуум-фильтра, %	50..65
Истинная плотность, кг/м ³	2200..2750
Насыпная плотность, кг/м ³	600...1300
Зерновой состав, %, по массе не менее:	
мельче 1,25 мм	100
мельче 0,315 мм	94
мельче 0,071 мм	72
Удельная поверхность частиц, м ² /кг	750
Угол естественного откоса, °	50..60
Коэффициент внутреннего трения	0,56
внешнего трения	0,53

Таблица 2

Влияние дозы и вида реагента на процесс коагуляции взвешенных веществ в сточной воде

Реагент	ζ-потенциала, мВ	Размер хлопьев, мкм
Исходная сточная вода	-15,9	3,54
Сточная вода + Al ₂ (SO ₄) ₃	100 мкл/100 см ³	-9,4
	300 мкл/100 см ³	-2,6
	500 мкл/100 см ³	2,47
Сточная вода + «АКВА-АУРАТ™30»	50 мкл/100 см ³	-8
	100 мкл/100 см ³	-5,24
	400 мкл/100 см ³	10,2
Сорбент	0,5 г/100 см ³	-17,7
Сточная вода + Al ₂ (SO ₄) ₃ + сорбент	100 мкл/100 см ³	-8,45
Сточная вода + «АКВА-АУРАТ™30» + сорбент	100 мкл/100 см ³	-2,27

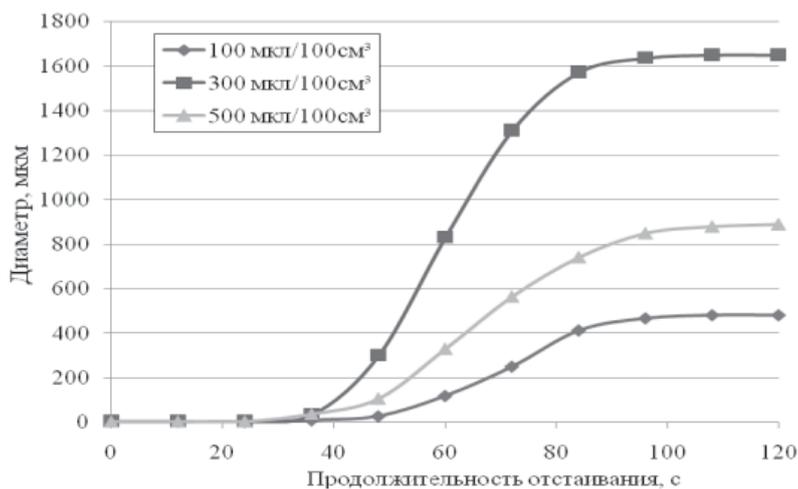


Рис. 1. Кинетика коагуляции частиц дисперсной фазы сточной воды молокозавода в зависимости от дозы сульфата алюминия.

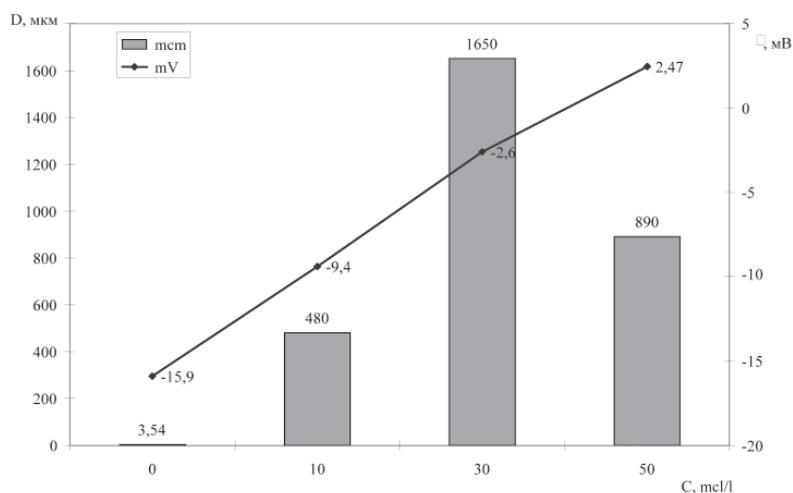


Рис. 2. Влияние дозы сульфата алюминия на ζ-потенциал и размер образующихся хлопьев.

пирование проб СВ показало, что при введении в СВ молочного завода коагулянта в дозе 100 мкл/100 см³ средний диаметр образовавшихся хлопьев составил 480 мкм, тогда как введение 300 мкл/см³ коагулянта способствовало увеличению частиц до 1650 мкм. Последующее увеличение дозы коагулянта, продолжительности и интенсивности перемешивания приводило к разрыхлению конгломератов и фрагментированию с последующим образованием более мелких частиц (890 мкм). Максимальная скорость седиментации наблюдалась при введении 300 мкл/см³ сульфата алюминия. Кинетика роста хлопьев представлена на рис. 1.

Результаты измерения величины ζ-потенциала образующихся в результате коагуляции хлопьев представлены на рис. 2. При величине ζ-потенциала, близкой к нулю, коагуляция проходит с максимальной интенсивностью (размер образующихся хлопьев максимален), состояние коллоидной сис-

темы в этом случае близко к изоэлектрическому.

Для повышения эффективности очистки СВ от растворенных примесей и увеличения скорости осаждения проведены эксперименты по изучению совместного использования сульфата алюминия и сорбента, полученного из отхода сахарной промышленности.

Результаты исследований показали, что средний диаметр частиц полученного сорбента составил 505 нм, а величина ζ-потенциала его поверхности в дистиллированной воде – 17,7 мВ. При совместном добавлении фильтрационного осадка и коагулянта (дозой 100 мкл/100 см³) ζ-потенциал СВ изменяется до -8,45 мВ (рис. 3, 4).

Заключение

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

При введении коагулянта максимальный эффект очистки СВ по таким показателям, как содержание взвешенных веществ, жиров, хлоридов соответствует изоэлектрической точке, при которой ζ-потенциал образующихся хлопьев близок к нулю.

Совместное использование сорбента и сульфата алюминия (предварительное введение в СВ сорбента, а затем сульфата алюминия) позволяет повысить величину ζ-потенциала и эффект очистки практически в два раза. Частицы сорбента играют роль дополнительных центров конденсации продуктов гидролиза, что способствует ускорению коагуляции, утяжеляются хлопья коагулированной взвеси, увеличивается их гидравлическая

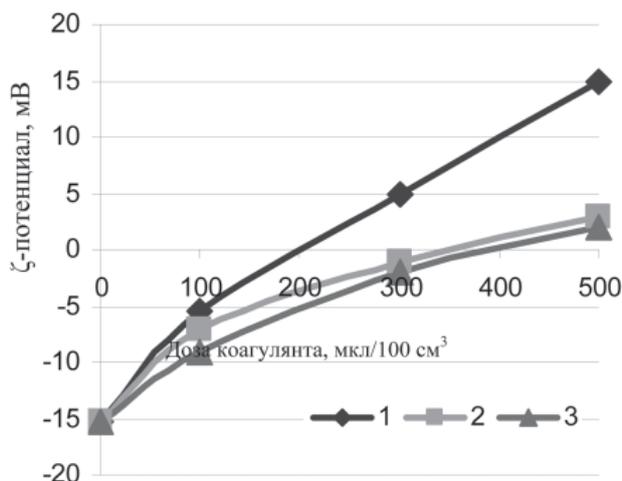


Рис. 3. Влияние добавления фильтрационного осадка на величину ζ-потенциала: 1 – сточная вода + 10 %-й $Al_2(SO_4)_3$; 2 – сточная вода + фильтрационный осадок (0,05 г/дм³) + 10 %-й $Al_2(SO_4)_3$; 3 – сточная вода + фильтрационный осадок (0,05 г/дм³) + 10 %-й «АКВА-АУРАТ™30».

крупность. С другой стороны, из СВ сорбируются растворенные примеси, повышается степень очистки и облегчаются условия коагуляции.

Как показали результаты экспериментов, при совместном использовании предлагаемого сорбента и флокулянта скорость осаждения увеличивается в 8-10 раз за счет утяжеления хлопьев. Образуется более плотный осадок, объем которого в 1,5–2 раза меньше, чем объем осадка, образующегося при осаждении хлопьев при добавлении только флокулянта.

Таким образом, проведенные исследования иллюстрируют процесс коагуляции частиц дисперсной фазы и позволяют расширить область утилизации фильтрационного осадка свеклосахарного производства.

Литература

1. Завьялов В.С. Сорбционная емкость материалов по отношению к нефтепродуктам // Экология и промышленность России. 2006. № 8. С. 7-9.
2. Савостина О.А. Отходы сахарного производства / О.А. Савостина, Е.Б. Крицкая // Успехи современного естествознания. 2008. № 7. С. 137-139
3. Кирейчева Л.В. Отходы сахарного производства и их использование в сельском хозяйстве / Л.В. Кирейчева, А.А. Славянский, Л.Н. Пузанова // Сахар. 2009. № 10. С. 48-49.
4. Свергузова Ж.А. Использование дефеката при очистке сточных вод молокоперерабатывающих заводов и автозаправочных станций / Ж.А. Свергузова, А.М. Благодырева // Экология и промышленность России. 2008. № 6. С. 10-13.

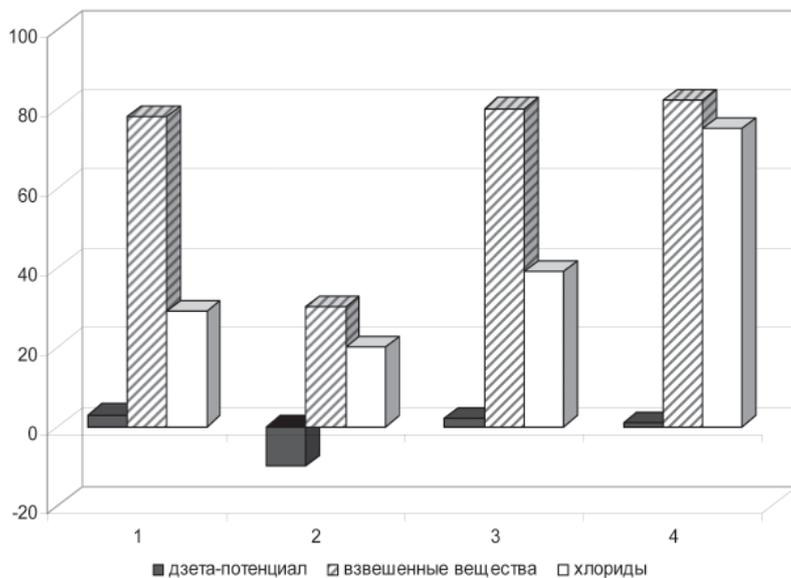


Рис. 4. Влияние способа введения коагулянта и сорбента на величину ζ -потенциала и эффект очистки сточной воды: 1 – сточная вода + 30 мкл 10 %-ого $Al_2(SO_4)_3$; 2 – сточная вода + сорбент ($0,05 \text{ г/дм}^3$); 3 – суспензия (сорбент ($0,05 \text{ г/дм}^3$) + 30 мкл 10 %-ого $Al_2(SO_4)_3$) + сточная вода; 4 – сточная вода + сорбент ($0,05 \text{ г/дм}^3$) + 30 мкл 10 %-ого $Al_2(SO_4)_3$

Ключевые слова:

молочная промышленность, сточные воды, методы очистки сточных вод, фильтрационный осадок свеклосахарного производства

5. Кульский Л.А. Физико-химические основы очистки воды коагуляцией / Л.А. Кульский, А.М. Когановский, И.Т. Гороновский, М.А. Шевченко. Киев: Издательство АН УССР, 1950. 108 с.
6. Дикаревский В.С. Отведение и очистка производственных сточных вод / В.С. Дикаревский, А.М. Курганов, А.П. Нечаев, М.И. Алексеев. М.: Стройиздат, 2006. 224 с.

S.V. Zueva, I.N. Matyushchenko, E.O. Nozdrina

COAGULATION WASTEWATER TREATMENT OF DAIRY INDUSTRY USING FILTER SEDIMENTS OF SUGAR BEET PRODUCTION

Filter sediments of sugar beet production after special treatment were used as sorbents in reagent treatment of dairy industry. The factor influence on the process has been carried out. The dependence between

physical-chemical characteristics of contaminants present in waste water and the processes occurring in the reagent purification has been found. The studies can extend the area where filter sediments might be implemented.

Key words: dairy industry, waste water, waste water treatment methods, filter sediments of sugar beet production

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ДОПИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНАМИ, ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ СВИНЦА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Исследованы поверхностно-чувствительные свойства сенсорных элементов на основе тонких пленок сульфида свинца, допированных галогенами (хлор, бром и йод), к ионам свинца в водных растворах в концентрационных пределах $1.5 \cdot 10^{-8} - 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Показано влияние галогенов аммония в составе реакционной смеси на структуру и морфологию пленок, а также на их отклик к ионам свинца в модельных растворах. Показана воспроизводимость результатов анализа для нескольких циклов измерения-релаксация датчика, а также оценен дрейф разности потенциалов электродной пары (сенсорный элемент – стандартный хлорсеребряный электрод сравнения) во времени.



Введение

Промышленные стоки, содержащие даже минимальные количества солей меди, цинка, свинца, никеля и других металлов, губительно действуют на биопroduкцию природных вод, а также, в конечном итоге, на человека [1].

Для определения количественного и качественного состава загрязнителей в водной среде применяются различные биологические, физико-химические, химические и электрохимические методы. Приоритетными требованиями при выборе метода являются быстрота, высокая точность, дешевизна и простота аппаратного оформления необходимых измерений. Наиболее востребованными являются ионселективные электроды, отвечающие требованиям, предъявляемым к экспресс-анализу, и находящие все большее применение в аналитической практике [2]. Коммерческие ионселективные электроды

И.В. Зарубин*, аспирант химико-технологического факультета, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Л.Н. Маскаева, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

для ионов свинца имеют предел обнаружения до 10^{-6} моль/л [3].

Особый интерес к экспресс-определению ионов тяжелых металлов представляют тонкопленочные сенсорные элементы, материалом чувствительных элементов которых являются сульфиды и селениды металлов [2]. Учитывая малую толщину слоев, они характеризуются высокой чувствительностью параметров к поверхностным процессам. Принцип их работы основан на изменении проводимости, потенциала, заряда или емкости в результате взаимодействия чувствительного элемента с определяемым компонентом. Как правило, электрохимической реакции при этом не протекает.

Одним из наиболее перспективных методов получения халькогенидных тонких пленок является химическое осаждение из водных

* Адрес для корреспонденции: ivan-carevich85@mail.ru

сред. Метод универсален, прост в исполнении, позволяет получать высокую однородность наносимых пленок. В процессе химического синтеза возможно легирование слоя различными добавками [4].

Целью данной работы являлось исследование возможности применения сенсорных элементов на основе пленок сульфида свинца, допированных галогенами, для определения содержания ионов свинца в водных средах.

Материалы и методы исследования

Объектами исследований являлись тонкие пленки сульфида свинца, допированные галогенами, полученные из цитратно-аммиачной системы, и сенсорные элементы на их основе. Для синтеза пленок сульфида свинца использовались следующие химические реактивы: ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ (хч); цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5 H_2O$ (хч); водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ (чда); тиомочевина CSN_2H_4 (хч); хлорид, бромид и йодид аммония (NH_4Cl (хч), NH_4I (хч), NH_4Br (хч)). В качестве материала подложек для осаждения пленок использовался ситалл марки СТ-50-1.

Порядок сливания реагентов для приготовления рабочего раствора был строго фиксирован. Необходимость этого вызвана тем, что процесс осаждения сульфидов является гетерогенным и скорость его зависит от начальных условий образования новой фазы. Вначале в реактор вносят расчетный объем соли свинца, затем при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем цитрата натрия. Далее добавляют растворы аммиака, галогенидов аммония и тиомочевины.

Синтез пленок осуществлялся в реакторах из молибденового стекла объемом 60 мл. После приготовления реакционной смеси в нее сразу же погружали подложку, закрепленную во фторопластовое приспособление. Подложку в реактор устанавливали рабочей поверхностью вниз под углом 15-20°, реактор плотно закрывали и ставили в термостат.

Таблица 1

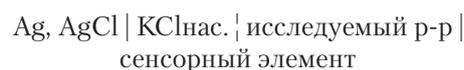
Концентрация модельных растворов соли свинца

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
$[Pb(CH_3COO)_2]$, моль/л	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$-\lg C_{Pb^{2+}} (pC_{Pb^{2+}})$	7,8	6,8	5,8	4,8	3,8	2,8	1,8

В.Ф. Марков,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО
Уральский
федеральный
университет имени
первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Н.В. Замаева,
аспирант химико-
технологического
факультета, ФГАОУ
ВПО Уральский
федеральный
университет имени
первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Осаждение проводили при температуре 80 °С с точностью поддержания температуры $\pm 0,01$ °С. Время осаждения пленок составляло 90 мин. На основе пленок были изготовлены экспериментальные сенсорные элементы с размером 4×12 мм. На элементе формировался омический контакт с помощью электрохимически нанесенного никеля, к которому припаивали медный проводник. Место спая и граница между пленкой и никелем были изолированы слоем парафина. Модельные растворы соли свинца были приготовлены методом последовательного разбавления исходного 0,1 М раствора $Pb(CH_3COO)_2$. Концентрация свинца в модельных растворах находилась в диапазоне от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (табл. 1). В качестве отклика сенсорных элементов к ионам свинца измерялось значение разности потенциалов между ним и электродом сравнения, в качестве которого служил стандартный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ. Значение разности потенциалов электродной пары измерялось универсальным мультиметром В7-62. Измерения проводили в электрохимической ячейке вида:



Непосредственно перед проведением измерений сенсорные элементы выдерживались в дистиллированной воде в течение 30 мин при температуре окружающей среды. Разность потенциалов между сенсорным элементом и электродом сравнения измерялась через определенные промежутки времени до установления постоянного значения с точностью ± 1 мВ.

Результаты и их обсуждение

Для изготовления сенсорных элементов использовались пленки сульфида свинца, полученные из реакционных смесей с различным содержанием хлорида, бромиды или йодида аммония. Как показали рентгеновские исследования и элементный анализ полученных пленок, все они имеют кубичес-

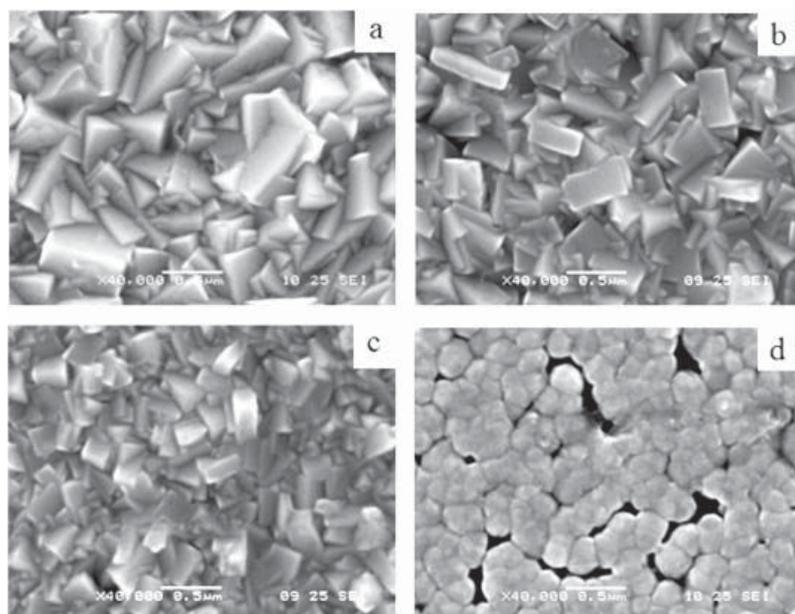


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, полученных без добавок в реакционную смесь NH₄G (а), в присутствии 0,2 моль/л NH₄Cl (b), NH₄Br (с), NH₄I (d).

кую структуры типа В1 и содержат в своем составе от 0,2 до 2,7 ат. % галогенид-ионов. Толщины пленок в зависимости от условий синтеза составляет 300–700 нм. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения пленок сульфида свинца из цитратно-аммиачной системы, полученных в отсутствие добавок аммонийных солей (а) и с введением в раствор хлорида (b), бромид (с) и йодида (d) аммония. Эти добавки, как видно, оказывают существенное влияние на архитектуру пленок и размеры формирующих их кристаллитов. Общей тенденцией

Таблица 2

Типы сенсорных элементов на основе пленок PbS, осажденных в присутствии различных легирующих добавок, и разность величин отклика к ионам свинца между максимальной и минимальной концентрацией в диапазоне $1,5 \cdot 10^{-8}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Обозначение сенсорных элементов	Вид и количество добавки, введенной в реакционную смесь при синтезе пленки	Разность величин отклика сенсорного элемента между максимальной и минимальной концентрацией в диапазоне $1,5 \cdot 10^{-8}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л [Pb ²⁺], мВ
Д 11 – 1/1 (контр.)	–	63
Д 11 – 2/3 (Cl)	0,05 М NH ₄ Cl	21
Д 11 – 3/1 (Cl)	0,1 М NH ₄ Cl	53
Д 11 – 4/2 (Cl)	0,2 М NH ₄ Cl	41
Д 11 – 5/1 (Br)	0,05 М NH ₄ Br	32
Д 11 – 6/2 (Br)	0,1 М NH ₄ Br	100
Д 11 – 7/2 (Br)	0,2 М NH ₄ Br	77
Д 11 – 8/3 (I)	0,05 М NH ₄ I	92
Д 11 – 9/3 (I)	0,1 М NH ₄ I	97
Д 11 – 10/1 (I)	0,2 М NH ₄ I	116

при этом является уменьшение от NH₄Cl к NH₄I размеров микрокристаллов с постепенным изменением их формы – от выраженного кубического габитуса для NH₄Cl до зернисто-шарообразной формы для NH₄I. Средний размер кристаллитов по результатам электронно-микроскопических исследований изменяется от 260 нм для пленок, осажденных из растворов, не содержащих галогенидных солей, до 170, 120, 40 нм для слоев, полученных в присутствии, соответственно, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I.

На первом этапе исследований проводились оценочные опыты по выявлению сенсоров с максимальным откликом во всем концентрационном ряду модельных растворов, содержащих соль свинца. Основные типы сенсорных элементов, изготовленных на основе пленок, осажденных в присутствии различных добавок соли аммония, и их отклик представлены в табл. 2.

Из анализа данных, приведенных в табл. 2, следует, что вид и количество добавки поразному влияет на разность величин отклика сенсорного элемента. Например, при добавках хлорида и бромид аммония в реакционную смесь при синтезе пленки максимальное значение величины разности отклика достигалось при [NH₄Cl]([NH₄Br]) = 0,1 М. При допировании йодом максимальный отклик соответствовал добавке [NH₄I] = 0,2 М. Для дальнейших исследований наряду с контрольным сенсорным элементом Д 11 – 1/1 были отобраны Д 11 – 3/1 (Cl), Д 11 – 6/2 (Br), Д 11 – 10/1 (I).

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости отклика выбранных сенсорных элементов.

Из рис. 2 видно, что разность потенциалов датчиков, изготовленных из пленки сульфида свинца (а) и из пленки, допированной хлоридом аммония (b), снижается с уменьшением концентрации определяемого иона.

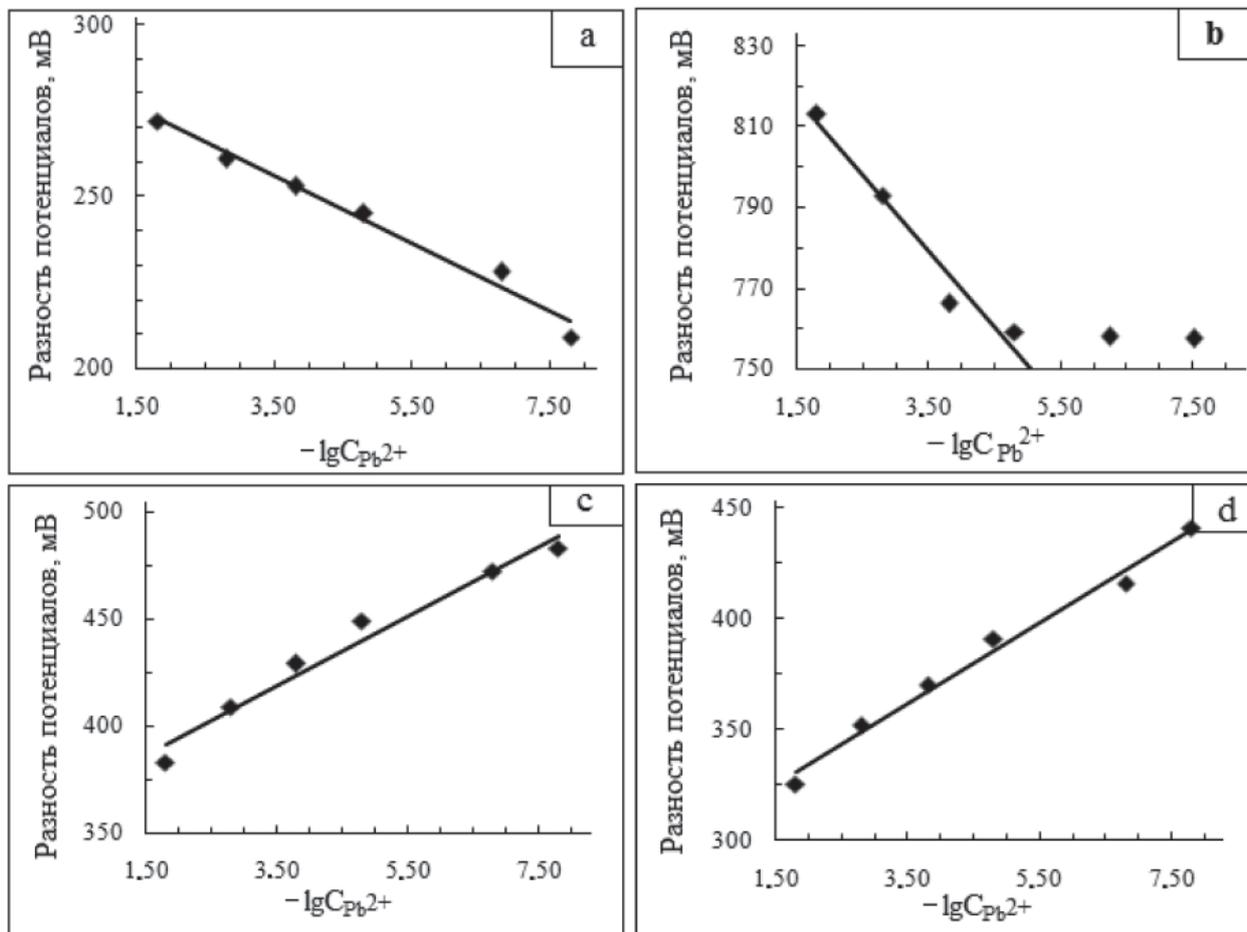


Рис. 2. Концентрационные зависимости отклика сенсорных элементов на основе пленок PbS, допированных галогенами: а – Д 11 – 1/1 (контрол. опыт); б – Д 11 – 3/1 (Cl); с – Д 11 – 6/2 (Br); д – Д 11 – 10/1 (I).

И наоборот, разность потенциалов сенсорных элементов из пленок, допированных бромидом аммония (с) и йодидом аммония (д), растет с увеличением концентрации иона свинца. Это, по-видимому, обусловлено различным знаком заряда поверхности сенсорного элемента. Датчик, полученный из

пленки с добавкой хлорида аммония (б) имеет отклик только в пределе концентраций от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л Pb^{2+} . Также очевидно, что датчики Д 11 – 6/2 (Br) и Д 11 – 10/1 (I) имеют наибольший отклик во всем концентрационном ряду модельных растворов. Чувствительность для представленных сенсорных элементов (угловой коэффициент электродных функций) равна: Д 11 – 1/1 (контр.) – 8 мВ/рPb²⁺; Д 11 – 3/1 (Cl) – 27 мВ/рPb²⁺; Д 11 – 6/2 (Br) – 20 мВ/рPb²⁺; Д 11 – 10/1 (I) – 23 мВ/рPb²⁺.





Следующим этапом работы было исследование воспроизводимости результатов и оценка дрейфа потенциала сенсорного элемента во времени. Для определения воспроизводимости был выбран датчик, полученный из пленки сульфида свинца, допированной бромидом аммония. Было проведено три цикла. Цикл заключался в измерении разности потенциалов во всем концентрационном ряду модельных растворов. После каждого цикла датчик помещали в дистиллированную воду на 30 мин, затем сушили при комнатной температуре до полного удаления влаги с чувствительной поверхности и снова проводили измерения. Начальные значения разности потенциала во всех трех циклах отличаются, но характер кривизны графиков аналогичен (рис. 3).

Исследуемые датчики обладали малым временем установления потенциала и минимальным дрейфом электродных потенциалов во времени (рис. 4). Статистическая обработка результатов измерений показала, что дрейф потенциала в течение нескольких суток не превышает ± 3 мВ.

Ионную чувствительность сенсоров на основе сульфида свинца можно объяснить с использованием следующей модели. При нахождении сенсорного элемента в дистиллированной воде некоторая часть ионов Pb^{2+} переходит из твердой фазы в раствор и концентрируется на границе раздела фаз «полупроводник-раствор», вследствие чего поверхность накапливает отрицательный заряд, сформированный избыточным количеством ионов S^{2-} . При помещении сенсорного элемента в модельный раствор этот отрицательный заряд частично будет компенсироваться ионами свинца и другими катионами из раствора, например ионами K^+ , что неизбежно приведет к изменению потенциала. На рис. 5 приведена упрощенная модель граничной поверхности электрода. а) в дистиллированной воде; б) в модельном растворе.

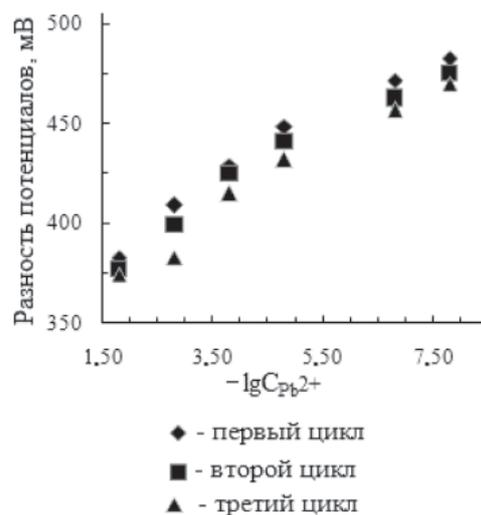


Рис. 3. Изменение разности потенциалов электродной пары от концентрации ионов свинца в трех циклах измерений.

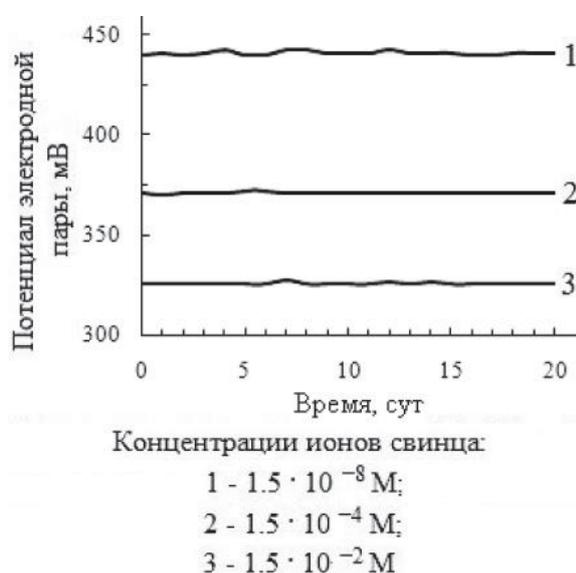


Рис. 4. Зависимость разности потенциалов электродной пары от времени выдержки в растворах соли свинца.

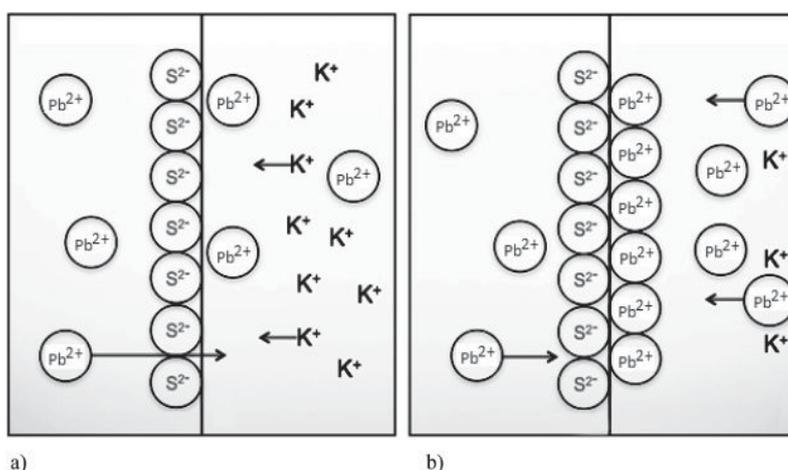


Рис. 5. Модель граничной поверхности электрода. а) в дистиллированной воде; б) в модельном растворе.

Заключение

Проведены исследования сенсорных свойств гидрохимически осажденных пленок сульфида свинца к ионам Pb^{2+} , полученных с использованием сенсibiliзирующих добавок галогенидов аммония.

Установлено, что наиболее чувствительными к ионам свинца в растворе являются пленки PbS , полученные из реакционной смеси, допированной иодидом аммония.

Показано влияние размера микрокристаллитов (удельной поверхности) на отклик датчиков, полученных из пленок с добавками галогенидов аммония.

Исследованы воспроизводимость и дрейф разности потенциала электродной пары.

Показано, что исследованные сенсорные элементы на основе PbS могут быть перспективны для определения ионов свинца в водных растворах с пределом обнаружения до 10^{-8} моль/л.

Ключевые слова:

тонкие пленки,
сульфид свинца,
галогены,
ион-селективные
электроды,
количественный
анализ

Литература

1. Коронкевич Н.И. Антропогенные воздействия на водные ресурсы России и сопредельных государств в конце XX столетия / Под ред. Коронкевич Н.И., Зайцева И.С. М.: Наука, 2003. 367 с.
2. Айвазов А.А. Современное состояние и перспективы развития толстопленочных датчиков / А.А. Айвазов, В.И. Тимошенко, А.С. Кузин // Зарубежная электронная техника. 1991. № 7. С. 36-47.
3. Цингарелли Р.Д. Твердофазные электроды, селективные к ионам свинца и кадмия / Р.Д. Цингарелли, И.П. Николенко, А.Ф. Радченко, С.П. Чуков // Журнал аналитической химии. 1986. № 3. С. 449-452.
4. Марков В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.



I.V. Zarubin, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, N.V. Zamaraeva

THIN FILMS OF LEAD SULFIDE DOPED WITH HALOGENS TO CONTROL THE CONTENT OF LEAD IONS IN AQUEOUS MEDIA

Surface-sensitive properties of the sensor elements based on thin films of lead sulfide doped with halogens (chlorine, bromine and iodine) to lead ions in aqueous solutions in the concentration range $1.5 \cdot 10^{-8} - 1.5 \cdot 10^{-2}$ mol / l have been investigated. The influence of

ammonium halogens in reaction mixture, structure and morphology of the films well as their response to the ions of lead were investigated. Reproducibility of the results were shown for several cycles for relaxation probe, as well as for the estimated drift of the electrode

potential difference of the pair (sensing element - a standard silver chloride electrode).

Key words: thin films, lead sulfide, halogens, ion-selective electrodes, quantitative analysis

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ в условиях ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

**Представлены результаты исследования процесса
деструкции тиоцианатов пероксидом водорода
в кавитационном реакторе струйного типа.**

Введение

В последние годы возрастает интерес к комбинированным окислительным физико-химическим процессам, протекающим в условиях кавитации [1]. Применение акустических, гидродинамических и теплофизических эффектов кавитации является перспективным для усовершенствования и интенсификации технологических процессов в различных отраслях производства и в медицине, а также для обработки промышленных сточных и оборотных вод [2]. Имеется достаточно много данных по использованию кавитации для инициирования, либо активации радикально-цепных реакций окисления биорезистентных поллютантов органической природы [3]. Однако практически отсутствуют работы по изучению роли кавитации в процессах окисления нелетучих неорганических серосодержащих соединений – тиоцианатов.

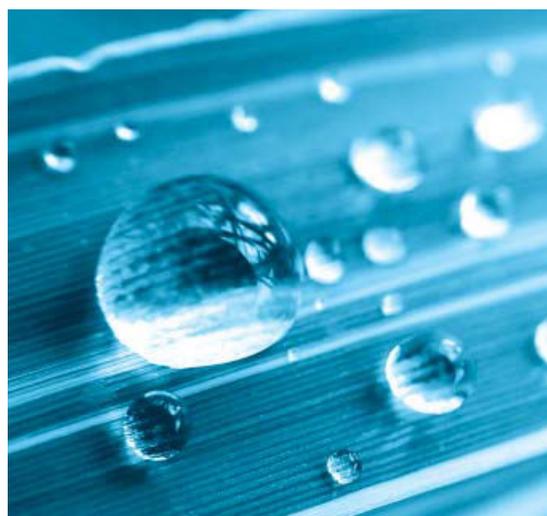
Традиционно тиоцианаты присутствуют в сточных и оборотных водах гальванических цехов, газогенераторных станций, коксохимических производств, предприятий цветной и черной металлургии, а также предприятий по добыче и переработке рудного золота. Например, в процессах выщелачивания золота тиоцианаты (SCN^-) образуются при взаимодействии цианидов (CN^-) с сульфидами, присутствующими в технологических растворах при переработке упорных руд, что приводит к повышению удельного расхода цианида на единицу продукции и негативному влиянию на процессы сорбционного выщелачивания золота [4]. Все процессы при переработке золотосодержащих концен-

Б. А. Цыбикова*,

кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории инженерной экологии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН)

С. Л. Будаев,

аспирант лаборатории инженерной экологии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН)



тратов являются водоемкими, при этом образуется большое количество высокотоксичных сточных и оборотных вод. Следует отметить, что тиоцианаты кроме токсичности для аквасистем отличает устойчивость к разложению большинством методов, используемых для эффективного обезвреживания цианидов.

Имеются немногочисленные данные по обезвреживанию цианидсодержащих растворов с использованием акустической кавитации [5,6]. Авторами установлено, что в результате действия кавитации генерируется пероксид водорода и создаются условия для эффективного окисления цианидов.

Целью данной работы являлось исследование процесса каталитической деструкции тиоцианатов пероксидом водорода в условиях низконапорной гидродинамической кавитации.

* Адрес для корреспонденции: belegmats@binm.bscnet.ru

Материалы и методы исследования

Окислительную деструкцию тиоцианатов в водных растворах осуществляли с использованием системы Раффа ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$) в условиях низконапорной гидродинамической кавитации (НГДК) в проточном реакторе струйного типа. Объектами исследования являлись модельные растворы тиоцианатов с концентрацией SCN^- -ионов 0,86–17,2 ммоль/л. В качестве катализатора использовали соль железа (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для корректировки реакции среды использовали 0,1 н HCl . Окисление проводили при значениях $\text{pH} < 3,0$. Концентрацию тиоцианат-ионов в растворе контролировали спектрофотометрическим методом на приборе КФК-3-01 [7]. Концентрацию ионов железа определяли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [8]. Концентрацию пероксида водорода определяли титриметрическим методом с перманганатом калия [9]. Для контроля значений pH и температуры среды использовали иономер pH 150 МИ [10].

Исследования проводили на экспериментальной установке [11] с термостатированием (20 ± 2 °С), состоящей из усреднителя, генератора кавитации и вертикального многоступенчатого насоса Grundfos CRNE1-15 со встроенным частотным преобразователем (рис. 1). Эксперименты проводили в циркуляционном режиме (объем обрабатываемого раствора 12 л) при давлении гидродинамического потока 1,0–5,0 атм.

В качестве генератора гидродинамической кавитации струйного типа использовали форсунки двух типов – коническую и тороидальную (рис. 2). Во втором случае генератор гидродинамических колебаний представляет собой корпус с входным и выходным коническими соплами и кавитационной камерой с расположенным в ней элементом вторичной кавитации; последний выполнен в виде кольца, размещенного радиально к ее оси в проточке (т.е. работа устройства создается за счет дополнительного снижения давления при обтекании препятствия).

Результаты проведенных ранее расчетов [12] свидетельствуют о преимуществах использования форсунок с диаметром входного сопла 4 мм, т.к. критическое давление, т.е. давление протекающей через форсунку жидкости, при котором возникает собственно кавитация, минимально, а производительность устройства максимальна. Эксперименты в данной работе проводились с использованием форсунок с диаметром входного сопла 4 мм. Сравнительные

А. А. Батоева,
кандидат технических наук, доцент, заведующая лабораторией инженерной экологии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН)

эксперименты в статическом режиме проводились в стеклянном реакторе объемом 200 мл с барботированием воздуха.

Результаты и их обсуждение

При изучении влияния кавитации на процесс окисления тиоцианатов необходимо, прежде всего, учитывать влияние конструктивных особенностей реактора низконапорной гидродинамической кавитации. В данном случае геометрия форсунки при гидродинамической кавитации существенно влияет на окисление тиоцианатов. Сравнительные эксперименты по окислительной деструкции тиоцианат-ионов при найденных ранее в статическом реакторе с перемешиванием оптимальных мольных соотношениях, равных $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}] = 3:1:0,2$ [13] и значениях кислотности среды

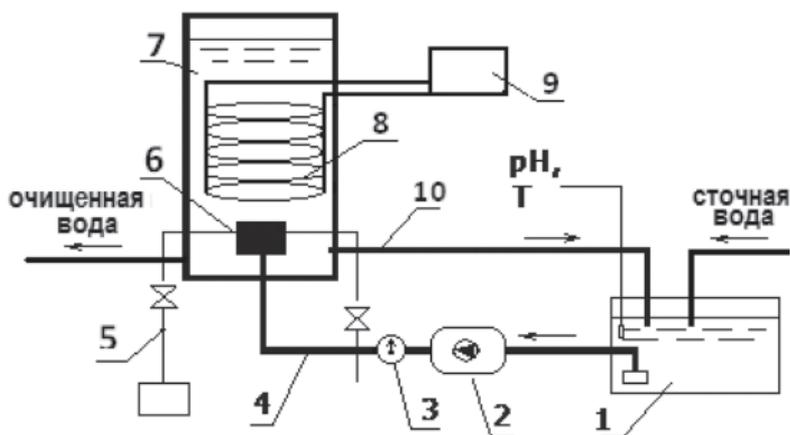


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – усреднитель; 2 – насос CRNE 1-15; 3 – манометр; 4 – подающая линия; 5 – подача окислителя; 6 – генератор; 7 – реакционная зона аппарата; 8 – холодильник; 9 – термостат ТЖ ТС-12; 10 – циркуляционный контур.

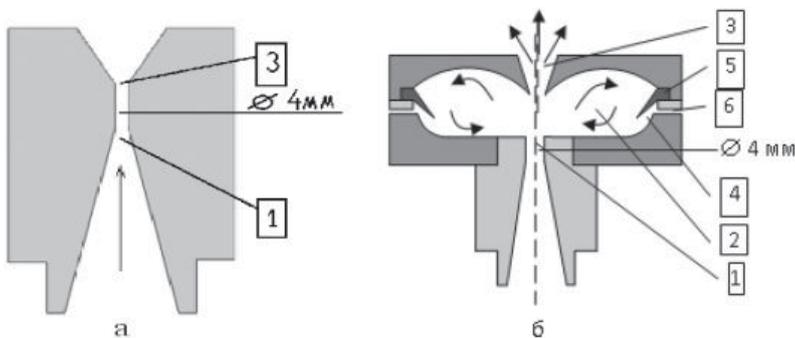


Рис. 2. Схема генераторов кавитации: а) коническая, б) тороидальная. 1 – входное сопло, 2 – кавитационная камера, 3 – выходное сопло, 4 – ниша в виде проточки, 5 – кольцо, 6 – отверстия для подачи воздуха (газа) или жидкости.

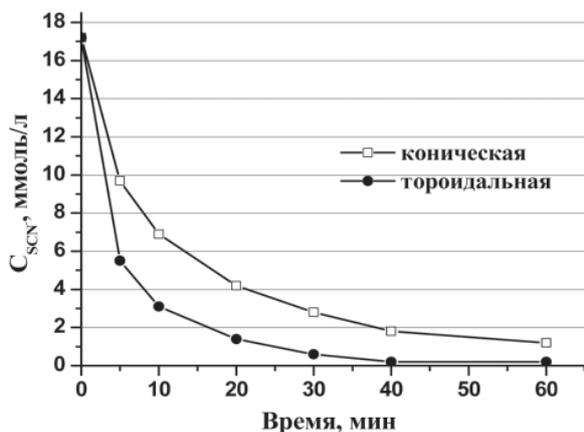


Рис. 3. Каталитическая деструкция тиоцианат-ионов в реакторе НГДК в зависимости от типа форсунки. $P=2,5$ атм, $d=4$ мм.

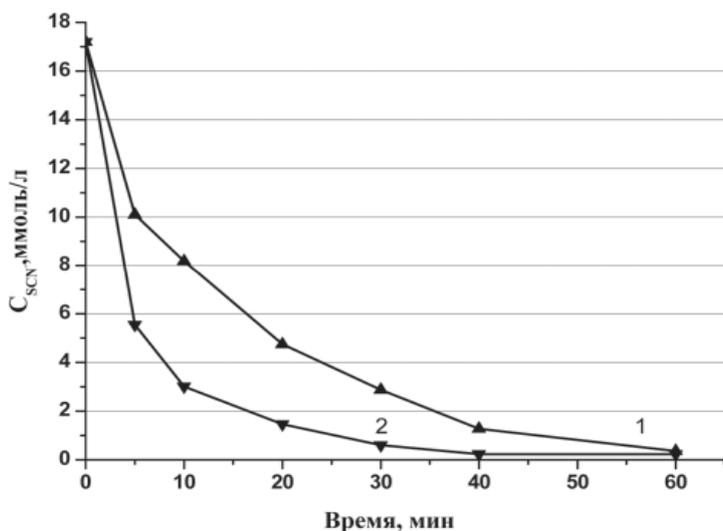
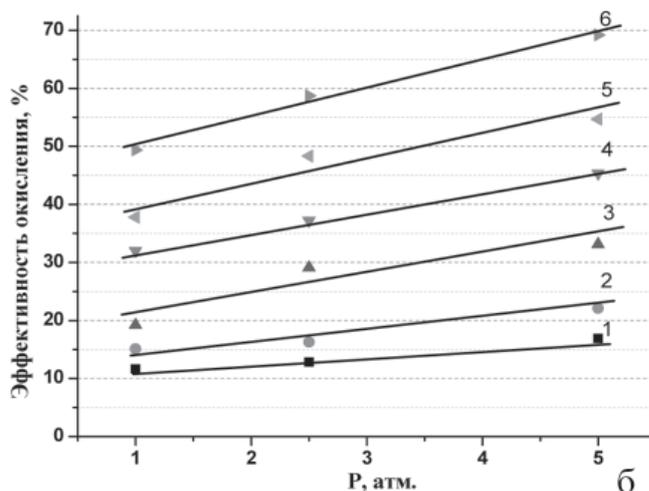
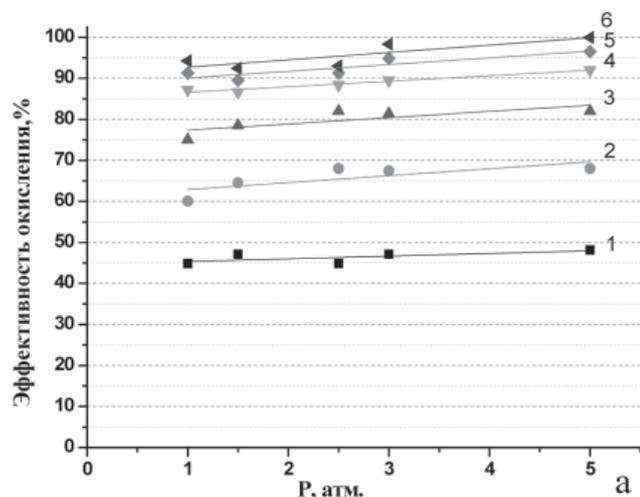


Рис. 4. Каталитическая деструкция тиоцианат-ионов в различных условиях: 1 – в статическом режиме в стеклянном реакторе с перемешиванием, 2 – в кавитационном режиме в реакторе НГДК. $C_0(\text{SCN}^-)=17,2$ ммоль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}] = 3:1:0,2$, $P=2,5$ атм.

Рис. 5. Эффективность окисления тиоцианатов в кавитаторе в зависимости от давления (P).

$C_0(\text{SCN}^-)=17,2$ ммоль/л, а – $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=3:1:0,2$; б – $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=3:1:0,05$; б: 1 – через 5 мин, 2 – 10 мин, 3 – 20 мин, 4 – 30 мин, 5 – 40 мин, 6 – 60 мин.



2,8, в реакторе НГДК с использованием разных типов форсунок показали, что в случае с тороидальной форсункой наблюдается не только увеличение начальной скорости окисления тиоцианатов в 1,5 раза, но и практически полная деструкция тиоцианатов (рис. 3). Это объясняется тем, что при применении тороидальной форсунки количество жидкости, попадающей в кавитационную камеру из-за смещения оси входного сопла, приводит к косоструйности внутри камеры, что увеличивает длину контакта транзитной струи с водоворотными областями, увеличивая силу трения, закручивающую жидкость в полости генератора, и, как следствие, приводит к снижению числа кавитации [12]. Дальнейшие эксперименты проводили с использованием тороидальной форсунки.

Экспериментально установлено, что кавитационное воздействие позволяет существенно интенсифицировать процесс окисления тиоцианат-ионов при осуществлении комбинированного метода (система Раффа + кавитация) (рис. 4), значение начальной скорости реакции окисления тиоцианат-ионов составляет 2,34 ммоль/л·мин, а в сравнительном эксперименте в статическом режиме – 1,44 ммоль/л·мин.

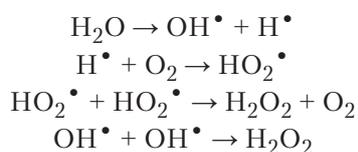
Гидродинамическую кавитацию принято характеризовать безразмерным параметром – числом кавитации σ , обратно пропорциональным связанному со скоростью течения жидкости, которая, в свою очередь, напрямую зависит от давления. Увеличение рабочего давления приводит к снижению числа σ , а значит к развитию кавитации (табл. 1) и интенсификации процесса окисления (рис. 5). Известно, что в водных растворах кавитация сопровождается образованием, ростом и схлопыванием кавитационных пузырей. Под воздействием эффектов кавитации в жидкости образуются локальные области с высо-

Таблица 1

Рассчитанные значения чисел кавитации

P, атм.	Q, л/мин	v, м/сек	σ
0,9	10,71	14,21	0,982
1,1	11,20	14,85	0,899
1,5	12,55	16,64	0,716
2,5	15,43	20,46	0,474
2,9	16,30	21,62	0,424
3,2	16,97	22,57	0,391
5,0	20,04	26,52	0,281

кими значениями температур и давлений, в которых и образуются высокорекреационные частицы, в том числе гидроксильные OH^\bullet радикалы, которые далее рекомбинируют с образованием пероксида водорода [14, 15]:



Действительно, нами зафиксировано прямое окисление тиоцианатов в кавитирующем потоке. Однако процесс протекает достаточно медленно, степень деструкции исходного вещества достигает лишь 6,7 % после 60 мин обработки (рис. 6). В сравнительном эксперименте с кавитацией в присутствии ионов Fe^{3+} деструкция SCN^- составила $\approx 10\%$. Эти данные свидетельствуют о том, что интенсифицирующие факторы и эффекты влияния гидродинамического кавитационного поля на водные растворы нельзя объяснять лишь кавитационным перемешиванием воды и воздуха, т.е. интенсификацией массообменных процессов, и подтверждают наличие химических превращений при кавитационной активации, что вполне согласуется с литературными данными [16].

Кроме того, нами установлено, что на эффективность деструкции SCN^- в большей мере влияет концентрация пероксида водорода, добавленного в тиоцианатсодержащий раствор (рис. 7). Так, при кавитационной обработке при давлении 2,5 атм и при исходном соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]=4,5:1$ уже через 20 мин наблюдается практически полная деструкция.

Однако при меньших концентрациях тиоцианат-ионов (0,86 ммоль/л) наблюдаются другие зависимости (табл. 2). Сравнение полученных данных в статическом реакторе и в реакторе НГДК при давлении 2,5 атм и различных исходных концентрациях ионов железа показало, что в условиях развитой

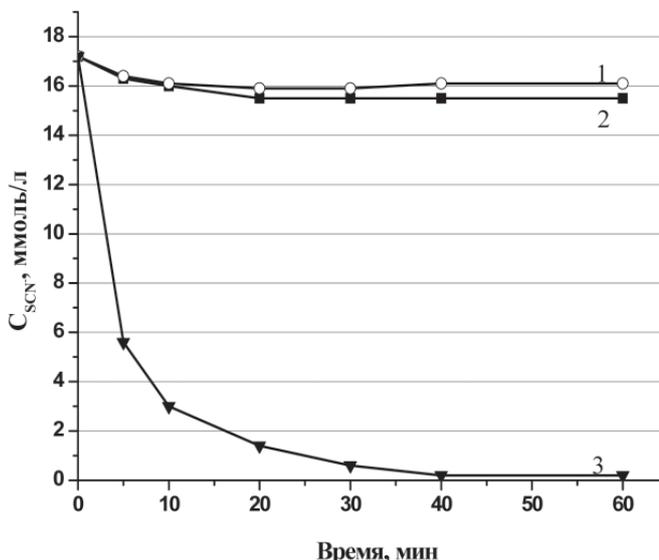


Рис. 6. Окисление тиоцианат-ионов $C_0(\text{SCN}^-)=17,2$ ммоль/л в кавитационном поле ($P=2,5$ атм) при различных условиях: 1 – без добавления реактивов, 2 – в присутствии ионов Fe^{3+} ($[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=1:0,2$), 3 – $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=3:1:0,2$.

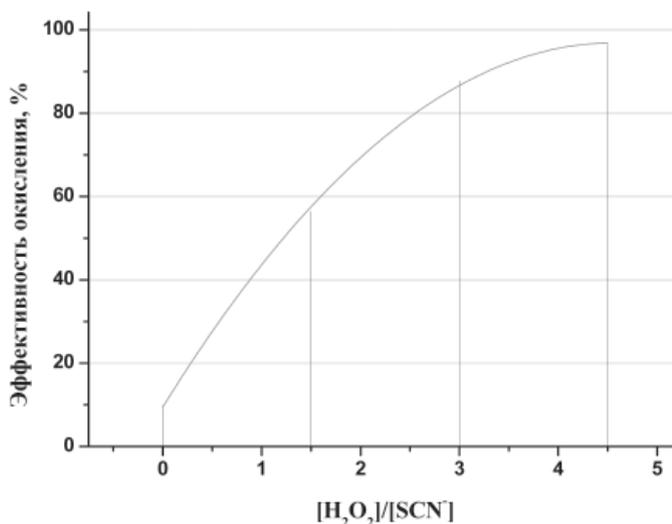


Рис. 7. Окисление тиоцианат-ионов в кавитационном поле в зависимости от концентрации пероксида водорода. $C_0(\text{SCN}^-)=17,2$ ммоль/л, $[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=1:0,2$, $P=2,5$ атм.

Таблица 2

Начальная скорость реакции окисления и степень деструкции тиоцианат-ионов в различных условиях

Начальные условия	В статическом режиме в стеклянном реакторе		В кавитационном режиме в реакторе НГДК		
	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$
$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	1:0,2	1:0,4	1:0,2	1:0,4	1:0,4
P, атм	д.о.-	д.о.-	2,5	2,5	5,0
W ₀ , ммоль/л·мин	0,032	0,056	0,046	0,064	0,072
Эффективность деструкции, %	45,0	81,4	48,8	85,0	99,7

Примечание: $C_0(\text{SCN}^-)=0,86$ ммоль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]=3:1$, время обработки 80 мин. д.о. – давление отсутствует.

кавитации также наблюдается ускорение в 1,14-1,44 раза, однако разница в значениях эффективностей деструкции даже через 80 мин составляет лишь 3-4 %. При этом установлено, что эффективность процесса деструкции в данном концентрационном диапазоне в значительной степени зависит от исходного мольного соотношения $[\text{SCN}^-]$: $[\text{Fe}^{3+}]$ – увеличение концентрации ионов железа в два раза приводит к ускорению процесса и возрастанию эффективности деструкции SCN^- в $\approx 1,8$ раза. Повышение же рабочего давления до 5,0 атм при мольном соотношении $[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=1:0,4$ значительно интенсифицирует процесс, наблюдается почти полная деструкция тиоцианатов (99,7 %).

Заключение

Впервые рассмотрена возможность использования низконапорной гидродинамической кавитации для окисления нелетучих неорганических соединений – тиоцианатов. Установлено, что при осуществлении комбинированного метода окисления (система Раффа + кавитация), кавитационное воздействие позволяет значительно интенсифицировать процесс каталитического окисления тиоцианатов. Нами зафиксировано прямое окисление тиоцианатов в кавитирующем потоке, что можно считать косвенным доказательством образования гидроксильных радикалов и пероксида водорода. Полученные результаты свидетельствуют о том, что интенсифицирующие факторы и эффекты влияния гидродинамического кавитационного поля на водные растворы нельзя объяснить лишь

Ключевые слова:

тиоцианаты,
сточные воды,
окисление,
гидродинамическая
кавитация

кавитационным перемешиванием воды и воздуха, т.е. интенсификацией массообменных процессов, и подтверждают наличие химических превращений при кавитационной активации. Кроме того, установлено, что на эффективность деструкции SCN^- в кавитационном поле в большей мере влияет концентрация пероксида водорода, добавленного в тиоцианатсодержащий раствор и при меньших концентрациях (до 50 мг/л) эффективность процесса деструкции в значительной степени зависит от исходной концентрации ионов Fe^{3+} .

Кроме того, установлено, что эффективность кавитационного воздействия и, как следствие, степень окислительной деструкции во многом определяется конструктивными особенностями генераторов и установок.

Литература

1. Arrojo S. A theoretical study of hydrodynamic cavitation /Arrojo S., Benito Y. // Ultrasonic Sonochemistry. 2008. V. 15. P. 203–211.
2. Gogate P. R. Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes // Adv. Environ. Res. 2002. V. 6. P. 335-358.
3. Chakinala A.G. Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process / Chakinala A.G., Gogate P. R., Burgess A.E., Bremer D.H. // Ultrasonic Sonochemistry. 2008. V. 15. № 1. P. 49-54.
4. Совмен В.К. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера / В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый. Новосибирск: Наука, 2007. 144 с.



5. Iordache I. Sonochemical Enhancement of Cyanide Ion Degradation from Wastewater in the Presence of Hydrogen Peroxide / Iordache I., Nechita M.T., Aelenei N, Rosca I., Apostolescu G., Pertonariu M. // Polish Journal of Environmental Studies. 2003. V. 12. № 6. P. 735-737.
6. Yazici E.A. Generation of hydrogen peroxide and removal of cyanide from solutions using ultrasonic waves / Yazici E.A., Devenci H., Alp J., Uslu T // J. Desalination. 2007. V. 216. P. 209-221.
7. Lahti M. Spectrophotometric Determination of Thiocyanate in Human Saliva / Lahti M., Viipo L., Jari Hovinen // J. Chem. Ed. 1999. V. 76. № 9. P. 1281-1282.
8. ПНД Ф 14.1:2.50-96. Методика выполнения измерений массовых концентраций общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Москва, 1996 (издание 2004 г.).
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
10. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. Москва, 1997 (издание 2004 г.).
11. Патент РФ № 94564. Устройство для очистки промышленных сточных вод. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Хандархаева М.С. Оpubл. 27.05.2010. Бюл. № 15.
12. Батоева А.А.С. Перспективы применения низконапорной гидродинамической кавитации в процессах очистки сточных вод / А.А. Батоева, Д.Г. Асеев, М.Р. Сизых, М.С. Хандархаева // Вода. Химия и экология. 2011. № 9. С. 27-31.
13. Просяников Е.Д.. Извлечение цианистого водорода из отработанных растворов цианирования сульфидных флотоконцентратов / Е.Д. Просяников, Б.А. Цыбикова, А.А. Батоева, А.А. Рязанцев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2009. № 1. С. 98–105.
14. Suslick K.S. Chemistry induced by hydrodynamic cavitation / Suslick K. S., Mdeleleni M. M., Ries J. T. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9303-9304.
15. Flint B.E. The temperature of cavitation / Flint B. E., Suslick K. S. // Science, New Series. 1991. V. 253. № 5026. P. 1397–1399.
16. Витенько Т.Н. Механизм активирующего действия гидродинамической кавитации на воду / Т.Н. Витенько, Я.М. Гумницкий // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 25. С. 422–432.



B.A. Tsybikova, S.L. Budaev, A.A. Batoeva

CATALYTIC DEGRADATION OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS IN HYDRODYNAMIC CAVITATION

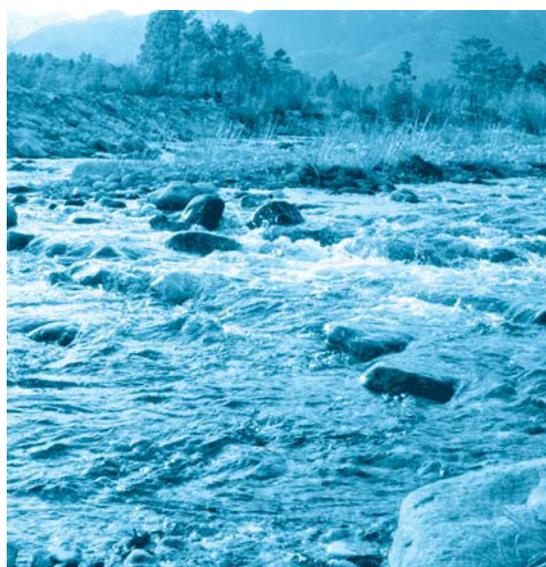
The results of investigation of thiocyanate destruction by hydrogen peroxide in

cavitation jet reactor are presented.

Key words: thiocyanates, waste water, oxidation, hydrodynamic cavitation

МОНИТОРИНГ и физико-химические ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

Представлены результаты физико-химических исследований подземных и поверхностных источников питьевых вод населенных пунктов Республики Таджикистан и возможности применения активированных бентонитовых глин и метода электроосаждения для обработки воды. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что предварительная обработка природных бентонитовых глин открывает широкую возможность по их применению для очистки питьевых вод. Представлены результаты бактериологических исследований питьевой воды источника «Гелот» и показана важная роль метода электроосаждения в значительном уменьшении содержания кишечной палочки (*E. coli*) в воде.



Введение

В Таджикистане 51,7 % населения использует для хозяйственно-питьевых целей водопроводную воду и 48,3 % – воду непосредственно из рек, каналов, арыков, колодцев и других источников. В сельской местности, где проживает около 73 % населения республики централизованное водоснабжение развито крайне слабо [1]. В последние годы наблюдается тенденция загрязнения подземных вод различными загрязнителями, поступающими с поверхностными водами из орошаемых сельскохозяйственных земель и при проливных дождях. Для достижения высоких урожаев многие фермеры вносят в сельскохозяйственные земли ненормированное количество пестицидов и минеральных удобрений. В период вегетации они смываются с полей и попадают в водные артерии, которые явля-

М.О. Холмирзоева*,
научный сотрудник,
Институт водных
проблем,
гидроэнергетики
и экологии Академии
наук Республики
Таджикистан

А.С. Раджабова,
научный сотрудник,
Институт водных
проблем,
гидроэнергетики
и экологии Академии
наук Республики
Таджикистан

ются источниками массового водоснабжения. Не исключено образование мутагенных загрязнителей и их распространение водным путем. Постоянный мониторинг состояния поверхностных и подземных источников водоснабжения является одной из актуальных задач, требующей неотлагательных решений.

Обнаружение и своевременное предотвращение опасных для жизни химических и бактериологических загрязнителей стимулируют поиск и создание современных методов обработки вод. Разработка прогрессивных методов очистки питьевых и сточных вод с использованием природных абсорбентов страны и внедрение их в общую технологическую линию очистных сооружений является требованием времени.

* Адрес для корреспонденции: inomnor@gmail.com

Республика Таджикистан представляет собой горную страну и занимает площадь 143 тыс. км². В пределах Таджикистана находятся высочайшие горные хребты Памира и Северного и Южного Тянь-Шаня с максимальными высотами 5000–6000 м. Между хребтами располагаются обширные горные впадины, занятые долинами самых крупных рек Средней Азии – р. Амударья и р. Сырдарья с многочисленными притоками.

Территория Таджикистана является частью Тянь-Шань–Джунгарско–Памирской гидрогеологической складчатой области с системой межгорных артезианских бассейнов [2]. Отдельные части территории Таджикистана принадлежат к системе:

- ♦ гидрогеологических складчатых зон, межгорных и предгорных артезианских бассейнов Западного Тянь-Шаня, включая а) гидрогеологические массивы и малые артезианские бассейны Северо-Таджикского и Центрально-Таджикского регионов; б) сложные межгорные артезианские бассейны Северо-Восточных и Юго-Западных регионов.

- ♦ гидрогеологических складчатых зон, предгорных и межгорных артезианских бассейнов Памира и Дарваза.

- ♦ бассейнов трещинных вод – гидрогеологический регион Петро-Заалайского района.

По условиям залегания на территории Таджикистана воды отнесены к пластовым и трещинным типам.

Для Таджикистана принята следующая классификация вод по минерализации (г/дм³):

- ♦ очень пресные воды – менее 0,1;
- ♦ пресные – 0,1–1,0;
- ♦ соленые – 1,0–35,0;
- ♦ рассолы – более 35.

С.А. Буранова,
старший научный
сотрудник,
Институт химии
им.В.И. Никитина
Академии наук
Республики
Таджикистан

И.Ш. Норматов,
член-корреспондент
Академии наук
Республики
Таджикистан, доктор
химических наук,
профессор, Институт
водных проблем,
гидроэнергетики
и экологии Академии
наук Республики
Таджикистан

По химическому составу воды Таджикистана очень пестрые, но основными типами являются:

- ♦ карбонатные (гидрокарбонатные, кальциевые, натриевые);
- ♦ сульфатные и хлоридные (хлоридные, кальциевые).

Материалы и методы исследования

Настоящая работа посвящена мониторингу качества подземных и поверхностных вод источников водоснабжения населения питьевой водой. Для выбора поверхностных и подземных источников питьевой воды как объектов для исследований руководствовались следующими критериями:

- ♦ количество жителей, использующих воды источника;
- ♦ месторасположение источника (в сельской и городской местности) и близость источников в сельской местности к орошаемым землям.

С учетом первой критерии и учитывая важность источника в обеспечении жителей населенного пункта г. Куляба Хатлонской области Таджикистана проводился комплекс физико-химических исследований источника подземных вод на населенном пункте Гелот. Для разработки адекватных методов обработки воды важным является наличие информации о составе солей и их содержании в исследуемой воде. Наиболее информативным методом является (наряду с химическим методом анализа) рентгенофазовый анализ твердых осадков, формирующихся после упаривания определенного количества исследуемых вод.





Таблица 1

Химический и минералогический состав бентонитов Шаршарского месторождения

Химический состав, % масс						
Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na
28,33	2,425	7,85	2,92	1,05	0,02	0,15
K	P	H ₂ O	CO ₂	SO ₂	ППП (Прочие подобные продукты)	
1,87	0,020	5,78	36,50	0,18	12,45	
Минералогический состав, % масс						
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
60,8	0,71	13,90	4,12	0,29	–	2,33
CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅	ППП	
0,88	0,81	2,26	5,78	0,06	12,45	

Примечание: «–» – нет данных

Ранее [3] было установлено большое значение адсорбционных свойств бентонитовых глин (БГ) и их перспективность в очистке питьевых и сточных вод. БГ Шаршарского месторождения Республики Таджикистан, химический и минералогический состав которых представлены в табл. 1, были использованы нами для обработки питьевых подземных вод «Гелот».

Из табл. 1 видно, что содержание Al₂O₃ в БГ является незначительным, однако наличие оксидов железа в составе бентонита дает основание утверждать, что при кислотном разложении не исключена возможность получения смешанного алюминиожеlezосодержащего коагулянта и высокоэффективных сорбентов. Для активации БГ применялись методы сернокислотного разложения и термическая обработка, которая проводилась в реакторе с мешалкой в интервале температур 17-90 °С. Было установлено, что увеличение температуры обработки способствует резкому возрастанию степени извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ из состава бентонитов, а при температуре 90 °С достигается почти полная степень их извлечения. Обнаружена тесная взаимосвязь степени извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ от продолжительности обработки. Например, при изме-

Ключевые слова:

минерализация, бентонитовые глины, электроосаждение, подземные воды, E. coli

нении длительности процесса от 5 до 45 мин степень извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ возрастает до 87,5 %.

Следует отметить, что для извлечения компонентов важную роль играет концентрация и дозировка кислоты. При низкой концентрации и дозировке кислоты степень извлечения компонентов низкая, она возрастает с увеличением концентрации и дозировки. Это объясняется тем, что при низких концентрациях и дозировке кислоты не полностью растворяются и смачиваются полезные компоненты.

Для изучения состава и свойств БГ и физико-химических превращений при кислотной обработке были проведены рентгенофазовый анализ на дифрактометре «ДРОН-1,5» с применением CuKα-излучения и ИК-спектроскопические исследования на спектрофотометре «М-80» в области 200-4000 см⁻¹. Рентгенофазовый анализ показал, что бентонит содержит монтмориллонит Al₂[OH]₂(Si₄O₁₀)_m·H₂O, α, γ-Al₂O₃, кварц (SiO₂) и гематит (Fe₂O₃). С применением ИК-спектроскопических исследований установлено, что кислотная обработка приводит к значительному возрастанию адсорбционной емкости и полному удалению карбонатной фазы из состава глин.

Таблица 2

Основные характеристики бентонитовой глины

Плотность (d), г/см ³	Пористость (P), %	Удельная поверхность (S), см ² /г	Суммарный объем пор (V), см ³ /г	Статическая емкость (A), см ³ /г
2,24-2,28	22-25	0,801-0,823	0,11-0,13	0,070-0,076

Результаты и их обсуждение

Этот раздел (его начало) содержит материал, который следует перенести в Материалы и методы, и наоборот. В Материалах и методах дан материал, который может быть перенесен в Результаты. Исследования адсорбционных свойств БГ проводились при умягчении подземных вод различной жесткости из южных районов республиканского подчинения Таджикистана (табл. 2). Активацию БГ проводили солянокислотным методом. Для этого БГ фракцией 0,5 мм в количестве 50 г загружали в емкость с 20 %-ым раствором HCl и выдерживали в течение 6 ч. при непрерывном перемешивании. После промывки глины дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушки при комнатной температуре она загружалась в емкость с водой определенной жесткости. При сравнении данных, представленных в табл. 2 видно, что при солянокислотной обработке существенно возрастает адсорбционная емкость и способность БГ к умягчению природных вод.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения БГ до и после активации. На спектрах поглощения исходного бентонита наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1410 и 880 см⁻¹ (валентные и деформационные колебания CaCO₃), которые не проявляются в случае активированных бентонитовых глин. Полученные результаты свидетельствуют о том, что кислотная обработка приводит к полному удалению карбоната кальция из состава БГ. Наблюдаемые изменения в составе активированной БГ отражаются и на ее адсорбционных свойствах, заключающихся в увеличении удельной поверхности и статической емкости почти на 25 % и 35 %, соответственно (табл. 2).

Результаты химического анализа вод из источника «Гелот» представлены на рис. 2, которые свидетельствуют о том, что содержание большинства компонентов намного превышает установленные для питьевой воды предельно-допустимые концентрации (ПДК). Из рис. 2 также видно, что применение активированной БГ для обработки вод вносит существенный вклад в их очистку от химических компонентов.

Проведен комплекс исследований по применению метода электроосаждения для бакте-

Рис. 2. Результаты физико-химических анализов питьевой воды «Гелот» до и после активации бентонитом. →

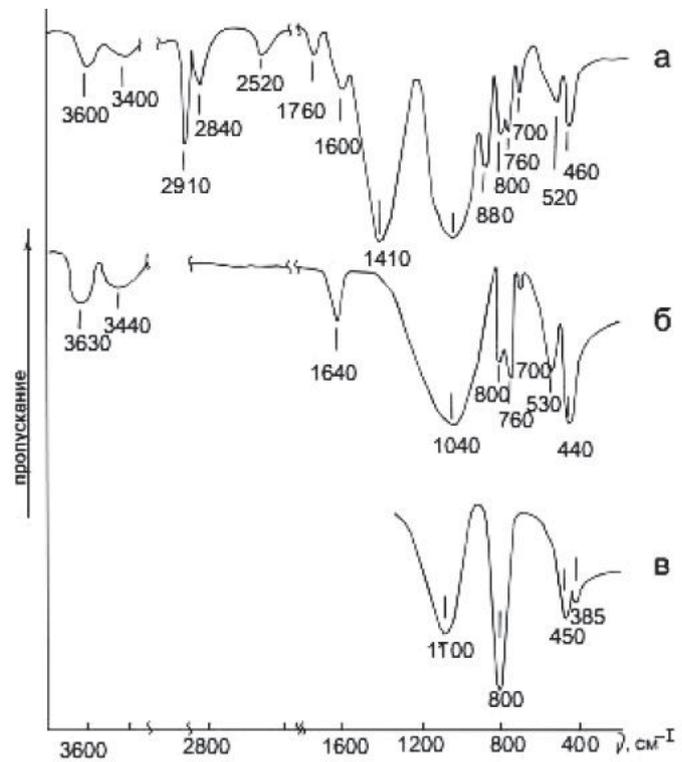
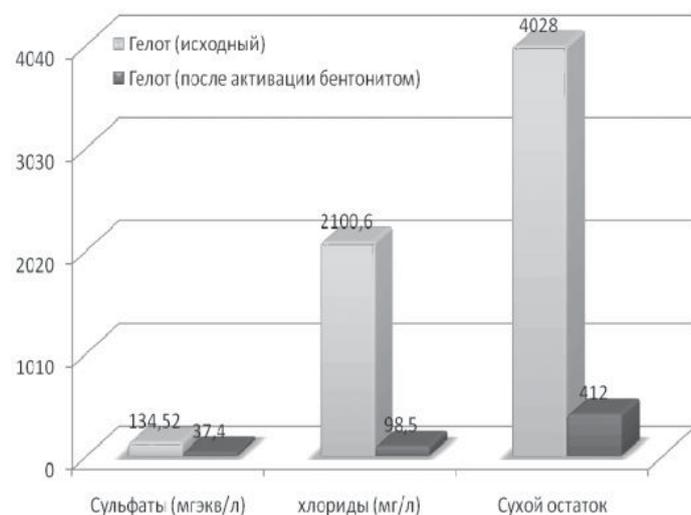
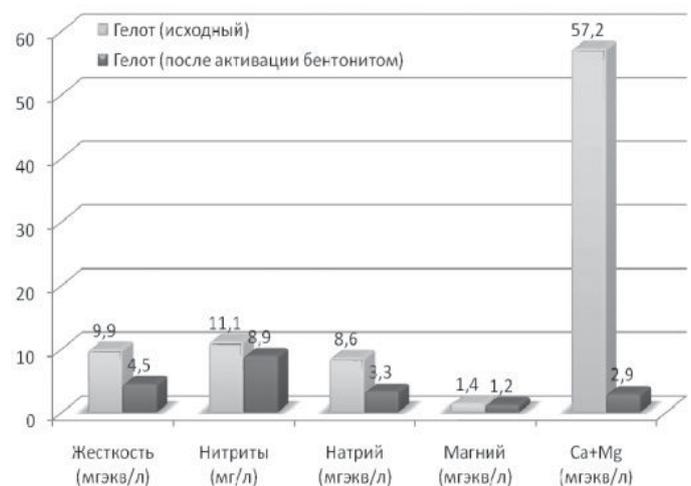


Рис. 1. ИК-спектры поглощения бентонитовой глины: исходной (а); активированной в течение 4 ч (б) и 6 ч (в).



риологической обработки и очистки подземных вод «Гелот», результаты которых представлены на *рис. 3* и *рис. 4*, соответственно.

Заключение

Мониторингом поверхностных и подземных питьевых вод районов Хатлонской области Республики Таджикистан и г. Душанбе установлено, что химический состав вод и степень их загрязненности изменяется в широких пределах и для обработки каждой из них требуется индивидуальное техническое решение. Установлена высокая эффективность активированных БГ и метода электроосаждения для обработки питьевых вод и уменьшения содержания химических компонентов в составе воды.

Литература

1. Национальная программа «Чистая вода и санитария», ТФ ИК МФСА, 2001.
2. Подземные воды Республики Таджикистан. Душанбе, 2005. 32 с.
3. Холмирзоева М.О. Комплексное исследование химического состава подземных источников питьевой воды «Тебалай» и «Момирак» Кулябского региона / М.О. Холмирзоева, А.Ш. Ахмадов, Ф.И. Шаймурадов // Докл. АН Р. Таджикистан. 2009. Т. 52. № 5. С. 382-385.

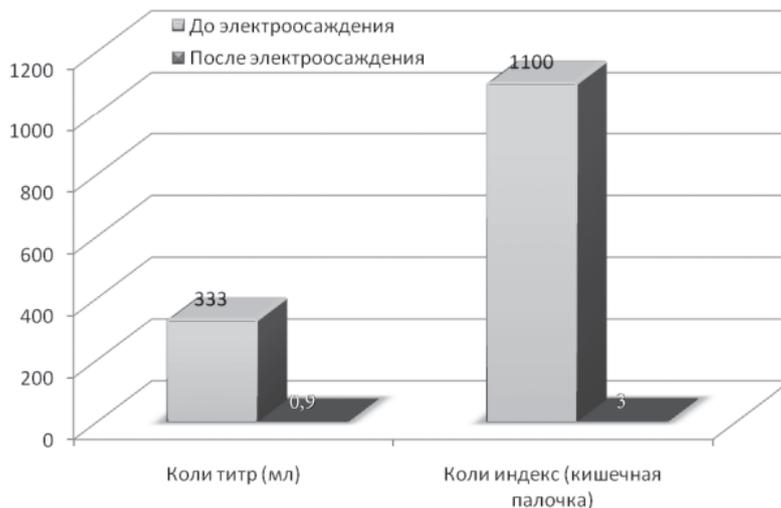


Рис. 3. Результаты бактериологического анализа питьевой воды «Гелот».

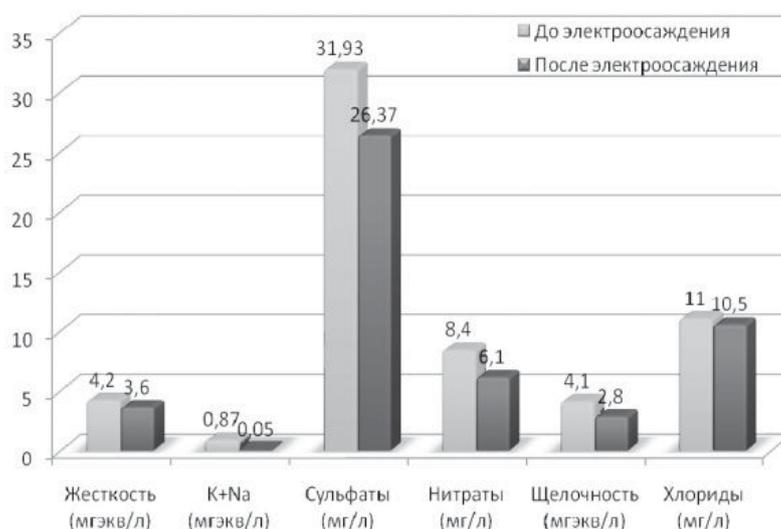


Рис. 4. Результаты применения электроосаждения для очистки вод «Гелот».

M.O. Holmirzoeva, A.S. Radjabov, S.A. Buranova, I.S. Normatov

MONITORING AND PHYSICAL-CHEMICAL STUDIES OF GROUND AND SURFACE WATER SOURCES OF REPUBLIC OF TAJIKISTAN

The results of physico-chemical studies of surface and underground sources of drinking water settlements of the Republic of Tajikistan and the possibility of using activated bentonite clays and electro deposition method for water treatment have been presented.

On the basis of X-ray diffraction and infrared spectra it was found that pretreatment of natural bentonite clay offers an opportunity to use them for drinking water purification. The results of bacteriological examinations of water source "Gelot" show the

important role of the electro deposition method, and a significant decrease of Escherichia coli (E. coli) in water.

Key words: salinity, bentonite clay, electro deposition, groundwater, E. coli

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРСКОГО ОБРАСТАНИЯ НА ОПОРАХ КАНАТНОЙ ДОРОГИ В ЗАЛИВЕ НЯЧАНГ, ВЬЕТНАМ

Исследовано обрастание опор канатной дороги в заливе Нячанг, Вьетнам. Выделены сообщества обрастания, определены их границы, доминирующие виды, биомасса. Оценено влияние на сообщества обрастания таких факторов как глубина и скорость течения.

Введение

В последнее время в биологии наметился большой интерес к изучению сообществ, подверженных более или менее интенсивному антропогенному воздействию. Применительно к морской биологии сообществами, которые не просто испытывают антропогенное воздействие, но по сути своей сформированы этим воздействием, являются сообщества обрастания. В настоящее время эти сообщества интенсивно изучаются по всему миру, что вызвано не только чисто научным интересом, но и практическим значением морского обрастания, ежегодный ущерб от которого составляет не менее 50 млрд. долларов [1]. При этом наиболее интенсивным развитием отличается обрастание в прибрежных водах тропических морей, где его биомасса может достигать рекордных значений, превышающих 300 кг/м² [1, 2].

Уже на протяжении нескольких десятков лет полигоном для советских и российских исследователей, изучающих морское обрастание в тропиках, является Вьетнам, что обусловлено как богатой фауной обрастания Южно-Китайского моря, так и давними традициями научного и технического сотрудничества между нашими странами. В целом обрастание в водах Вьетнама считается достаточно хорошо изученным, опубликовано большое количество работ [2-14], в том числе и с участием автора [15-21]. Результаты исследований собраны и обобщены в монографии [22]. Вместе с тем развернувшееся в последние годы интенсивное сооруже-

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

ние в водах Вьетнама новых гидротехнических сооружений расширяет возможности для изучения морского обрастания в прибрежных водах тропиков.

Одним из таких новых гидротехнических сооружений, интересных с точки зрения исследования морского обрастания, являются опоры сооруженной в 2005-2006 гг. в заливе Нячанг канатной дороги, протянувшейся от порта Кауда к отелю Винперл на острове Че. На *рис. 1* показано расположение опор и их нумерация. Достаточно большая глубина, на которой установлены некоторые опоры, достигающая 26 м, позволяет изучить вертикальное распределение сообществ обрастания. Расположение опор канатной дороги вдоль прямой, соединяющей порт Кауда и отель Винперл, позволяет исследовать распределение обрастания по разрезу через пролив между материком и островом Че. И, наконец, зная время постройки опор канатной дороги и проводя периодические наблюдения за развитием обрастания, можно проследить ход сукцессии изучаемых сообществ.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили с использованием легководолазного оборудования. В ходе работы на каждой из семи опор канатной дороги проводилась общая визуальная оценка обрастания – определялись границы сообществ, вертикальное распределение доминирующих видов, по возможности отмечалось нахождение редких для данных сообществ видов, которые не могут быть

* Адрес для корреспонденции: poltarukha@rambler.ru

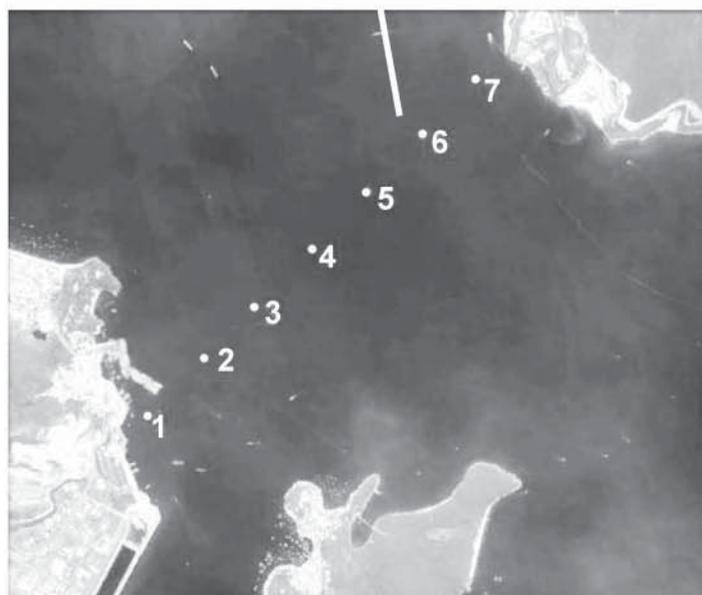
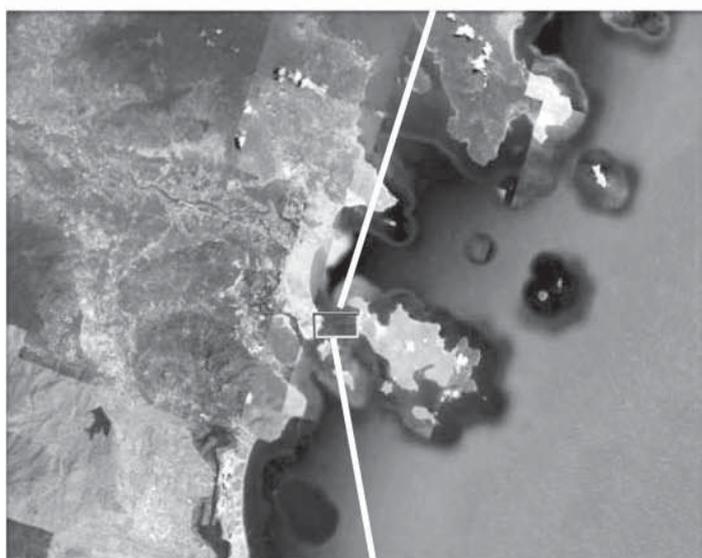


Рис. 1. Район проведения работ. Цифры красного цвета – номера опор канатной дороги.

учтены с помощью количественных проб. Затем в каждом из выделенных сообществ с площади $0,01 \text{ м}^2$ отбирались три количественные пробы обрастания. В дальнейшем эти три пробы объединялись в одну интегральную пробу и исследовались в лаборатории.

Результаты и их обсуждение

Опора 1. Расположена на выходе из гавани порта Кауда. Глубина 7 м, течение практически отсутствует.

Биомасса обрастания в зоне заплеска невелика и составляет $0,5 \text{ кг/м}^2$. Доминируют усонogie раки *Chthamalus malayensis* Pilsbry, 1916, составляющие около 60 % биомассы обрастания, реже встречаются мелкие брюхоногие моллюски *Cellana* sp. и другие, а также крабы семейства Grapsidae.

От уреза воды и до глубины 0,5-1,0 м расположен слабо развитый устричный бордю́р. Биомасса составляет $18,9 \text{ кг/м}^2$. Доминируют устрицы *Saccostrea cucullata* (Born, 1778), составляющие около 45 % биомассы обрастания, а также усонogie раки рода *Amphibalanus*, преимущественно *A. amphitrite* (Darwin, 1854) и *A. reticulatus* (Utinomi, 1967). Биомасса усонogих раков составляет около 45 % биомассы обрастания. Сравнительно высокая доля усонogих раков в сравнении с аналогичными природными сообществами определяется тем, что устрицы в данном случае часто прикрепляются не непосредственно к субстрату, а к пустым домикам *Amphibalanus* spp., которые местами образуют почти сплошной слой, покрывающий субстрат. Оставшиеся 10 % биомассы обрастания приходится на мелких брюхоногих моллюсков и крабов, главным образом представителей семейства Grapsidae, в меньшем количестве семейства Xantidae.

Ниже устричного бордю́ра расположены разреженные поселения усонogого рака *Megabalanus tintinnabulum* (Linnaeus, 1758). Биомасса составляет $7,5 \text{ кг/м}^2$, при этом доля усонogих раков составляет около 90 % биомассы сообщества, 5 % приходится на асцидий, а оставшиеся 5 % составляют гидроиды, крабы *Portunus* sp., мелкие брюхоногие моллюски *Ergalatax* sp., *Bursa granularis* (Röding, 1798), *Peristernia reincarnata* Snyder, 2000, полихеты. Большая часть усонogих раков представлена пустыми домиками, доля живых животных не более 30 %.

Вблизи дна, начиная с глубины 5,0-5,5 м поверхность опоры практически свободна от обрастателей и довольно сильно заилена.

На дне в радиусе до 1,5 м от опоры лежат сильно заиленные пустые домики *M. tintin-*

nabulum и, в меньшем количестве, пустые раковины *S. cucullata*, далее – илистый грунт.

Опора 2. Расположена в проливе между материком и островом Че, но прикрыта мысом, так что течение в районе опоры сравнительно слабое. Глубина 11 м.

Биомасса обрастания в зоне заплеска составляет 0,6 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на опоре 1.

От уреза воды и до глубины 0,5-1,0 м расположен слабо развитый устричный бордюру. Биомасса составляет 16,7 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на опоре 1. При этом помимо мелких брюхоногих моллюсков и крабов, в основном представителей семейства Grapsidae, на опоре 2 в незначительном количестве были обнаружены мелкие двустворчатые моллюски.

Ниже устричного бордюра до глубины около 5 м расположено сообщество с доминированием усонного рака *M. tintinnabulum*. Биомасса составляет 14,3 кг/м², при этом доля биомассы усонных раков составляет около 80 %, примерно половина особей усонных раков представлена пустыми домиками. 10 % биомассы сообщества приходится на двустворчатых моллюсков, в основном *Saccostrea glomerata* (Gould, 1850), а оставшиеся 10 % составляют гидроиды, крабы, брюхоногие моллюски *Thais mancinella* (Linnaeus, 1758), *Habromorula spinosa* (H. & A. Adams, 1853), полихеты, асцидии.

Начиная с глубины 5 м развивается сообщество с доминированием крупных двустворчатых моллюсков (около 80 % всей биомассы), в основном *S. glomerata*, а также *Chama* sp. Остальную часть биомассы этого сообщества формируют губки, асцидии, крабы *Portunus* sp., Xantidae gen. sp., Majidae gen. sp., брюхоногие моллюски *Chicoreus brunneus* (Link, 1807), полихеты, а также усонный рак *M. tintinnabulum*. Обнаруживаются небольшие, не более 20 см, явно угнетенного вида колонии альционарий. Биомасса сообщества составляет 21,3 кг/м².

Вблизи дна, начиная с глубины около 10 м, состав сообщества в целом не меняется, но его численность и биомасса постепенно уменьшаются.

На дне в радиусе до 2,0 м от опоры лежат заиленные пустые раковины *Saccostrea* spp. и, в меньшем количестве, пустые домики *M. tintinnabulum*, далее – илистый грунт.

Опора 3. Эта и последующие опоры расположены в сужении пролива между материком и островом Че. Течение в районе этой опоры сильнее, чем в районе опоры 2, но несколько слабее, чем в районе опор 4 и 5. Глубина 17 м.

Ключевые слова:

Вьетнам,
морское обрастание,
опоры канатной
дороги,
биомасса,
доминирующие виды

Биомасса обрастания в зоне заплеска составляет 0,7 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на предыдущих опорах.

От уреза воды и до глубины 0,5-1,0 м расположен слабо развитый устричный бордюру. Биомасса составляет 16,7 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на опоре 2. При этом помимо мелких брюхоногих и двустворчатых моллюсков, а также крабов, в основном представителей семейства *Grapsidae*, на опоре 3 в незначительном количестве были обнаружены полихеты.

В отличие от предыдущих опор, на опоре 3 сообщество с доминированием усонного рака *M. tintinnabulum* отсутствует. В сообществе, расположенном ниже устричного карниза до глубины 10 м, доминируют крупные двустворчатые моллюски, главным образом *S. glomerata*, реже *Chama* sp. и *Perna viridis* (Linnaeus, 1758). Биомасса двустворчатых моллюсков составляет около 70 % биомассы всего сообщества. При этом от 60 до 80 % всех двустворчатых моллюсков представлены пустыми раковинами. *M. tintinnabulum* является субдоминантом, его биомасса составляет около 20 % биомассы всего сообщества, большая часть домиков животных, до 80 %, пустые. Остальные виды составляют незначительную часть биомассы сообщества, но их разнообразие довольно велико – крабы, креветки, мелкие особи лангустов *Panulirus* sp., сидячие и бродячие полихеты, асцидии, офиуры, гидроиды, губки, мшанки, мелкие двустворчатые и брюхоногие моллюски, усонные раки *Amphibalanus amphitrite*, *A. reticulatus*, *Armatobalanus quadrivittatus* (Darwin, 1854). Начиная с глубины 3 м в небольшом количестве появляются альционарии, изредка встречаются морские ежи *Diadema setosum* (Leske, 1778) и небольшие колонии кораллов *Pocillopora* sp. Биомасса составляет 26,5 кг/м².

Глубже 10 м биомасса сообщества падает до 11,9 кг/м², доминантами остаются *S. Glomerata*, хотя их значение снижается и доля их биомассы падает до 45 %, при этом почти все животные представлены только пустыми раковинами. Доля альционарий в общей биомассе, наоборот, повышается, достигая 25 %. Также как и на горизонте 3-10 м, видовое разнообразие сообщества довольно велико. Помимо животных, отмеченных на горизонте 3-10 м, глубже 10 м встречаются горгонии, брюхоногие моллюски *Mauritia (Cypraea) arabica* (Linnaeus, 1758) и *Arania* sp, из крабов отмечены представители семейства Xanthidae.

Вблизи дна на глубине около 16 м состав сообщества в целом меняется незначительно, но его численность и биомасса уменьшаются.

Горгонарии и альционарии при этом исчезают полностью.

На дне в радиусе до 2,0 м от опоры лежат заиленные пустые раковины *S. cucullata* и, в меньшем количестве, пустые домики *M. tintinnabulum*, далее – илистый грунт.

Опора 4. В районе этой опоры и опоры 5 наблюдалось самое сильное среди всех исследованных районов течение. Глубина 22 м. Биомасса обрастания в зоне заплеска составляет 0,7 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на предыдущих опорах.

От уреза воды и до глубины 0,5-1,0 м расположен умеренно развитый устричный бордюру. Биомасса составляет 21,2 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на опоре 2, при этом из крабов помимо представителей семейства Grapsidae отмечены *Pachycheles* sp. и Xanthidae gen. sp.

Ниже устричного бордюра до глубины около 5 м расположено сообщество с доминированием усоногого рака *M. tintinnabulum*. Часто молодые особи *M. tintinnabulum* прикрепляются к старым домикам того же вида, что приводит к образованию крупных сростков. Биомасса составляет 41,6 кг/м², при этом доля биомассы усоногих раков составляет около 90 %, примерно 1/5 всех особей усоногих раков представлена пустыми домиками. Оставшиеся 10 % биомассы дают гидроиды, крабы (Xanthidae gen. sp. и др.), креветки, двустворчатые моллюски, брюхоногие моллюски *Bursa granularis*, полихеты, асцидии.

Глубже 5 м биомасса сообщества возрастает до 81,4 кг/м². Доминируют крупные двустворчатые моллюски, главным образом *S. glomerata*, а также *Chama* sp., *Malleus malleus* (Linnaeus, 1758), *Pinctada margaritifera* (Linnaeus, 1758), *Perna viridis*, *Pteria* sp., которые суммарно образуют около 80 % биомассы сообщества. Усоногие раки, в первую очередь *M. tintinnabulum*, а также *Amphibalanus* spp. и *Armatobalanus quadrivittatus* суммарно образуют около 10 % биомассы сообщества. Остальные виды суммарно дают около 10 % биомассы сообщества, но их разнообразие довольно велико – крабы Majidae gen. sp. и Xanthidae gen. sp., креветки, мелкие особи лангустов *Panulirus* sp., сидячие и бродячие полихеты, асцидии, офиуры, гидроиды, губки, мшанки, альционарии, горгонарии, мягкие кораллы, мелкие двустворчатые и брюхоногие моллюски.

Начиная с глубины 11-12 м биомасса сообщества постепенно падает до 40,0 кг/м². При этом крупные двустворчатые моллюски, в основном *S. glomerata* и в меньшем количестве *Chama* sp. и *M. malleus*, остаются доминантами, но доля их биомассы снижается до

45 %, при этом почти все моллюски представлены только пустыми раковинами. Доля альционарий в общей биомассе, наоборот, повышается, достигая 35 %. Доля усоногих раков, в первую очередь *M. tintinnabulum*, а также *Amphibalanus* spp. и *Armatobalanus quadrivittatus*, составляет около 5 %. Из других групп животных встречаются губки, гидроиды, крабы *Pachycheles* sp. и Xanthidae gen. sp., креветки *Synalpheus* sp., лангусты *Panulirus* sp., полихеты, брюхоногие моллюски *Drupella* sp. и *Euplica* sp. Единично обнаруживаются морские звезды *Culcita novaeguineae* Müller et Troschel, 1842.

Вблизи дна на глубине около 20-21 м состав сообщества в целом не меняется, но его численность и биомасса уменьшаются. Горгонарии при этом исчезают полностью.

На дне в радиусе до 2,0 м от опоры лежат заиленные пустые раковины *Saccoistrea* spp. и, в меньшем количестве, пустые домики *M. tintinnabulum*, далее – илистый грунт.

Опора 5. Глубина 26 м.

Биомасса обрастания в зоне заплеска составляет 0,7 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на предыдущих опорах.

От уреза воды и до глубины 0,5-1,0 м расположен слабо развитый устричный бордюру. Биомасса составляет 17,4 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на опоре 2, кроме того, в обрастании обнаружен брюхоногий моллюск *Thais mancinella*.

Ниже устричного бордюра до глубины около 10 м расположено сообщество с доминированием усоногого рака *M. tintinnabulum*. Часто молодые особи *M. tintinnabulum* прикрепляются к старым домикам того же вида, что приводит к образованию крупных сростков. Биомасса составляет 54,9 кг/м², при этом доля биомассы усоногих раков составляет около 80 %, примерно 2/5 всех особей усоногих раков представлена пустыми домиками. Крупные двустворчатые моллюски, такие как *S. glomerata*, а также *Chama* sp., *Perna viridis* дают суммарно еще около 10 % биомассы обрастания. Оставшиеся 10 % биомассы составляют гидроиды, крабы Xanthidae gen. sp., креветки *Alpheus* sp., лангусты *Panulirus* sp., двустворчатые моллюски, брюхоногие моллюски *Thais mancinella*, *Maculotriton serriale* (Deshayes, 1834), полихеты, асцидии, мшанки, губки.

На глубинах 10-20 м биомасса сообщества возрастает до 84,3 кг/м², а доминирующей группой становятся крупные двустворчатые моллюски, главным образом *S. glomerata*, а также *Chama* sp., *M. malleus*, *Pinctada margaritifera*, *Perna viridis*, *Pteria* sp., которые суммарно образуют около 60 % биомассы сообщ-

щества. При этом примерно 2/5 всех моллюсков представлено пустыми раковинами. Биомасса альционарий составляет около 20 % биомассы обрастания. Усоногие раки, в первую очередь *M. tintinnabulum*, а также *Amphibalanus* spp. и *Armatobalanus quadrivittatus* суммарно образуют около 5 % биомассы сообщества, еще около 5 % составляют горгонарии. Остальные группы суммарно дают около 10 % биомассы сообщества – крабы *Portunus* sp., Xantidae gen. sp., креветки *Alpheus* sp., сидячие и бродячие полихеты, асцидии, офиуры, морские ежи *Diadema setosum*, гидроиды, губки, мшанки, двустворчатые моллюски, брюхоногие моллюски *Thais mancinella*.

Глубже 20 м биомасса сообщества падает до 27,3 кг/м². В общей биомассе обрастания доля крупных двустворчатых моллюсков остается неизменной, доля альционарий падает до 15 %, а глубже 24 м они полностью исчезают. Меньше становится и мягких кораллов. Доля усоногих раков возрастает до 15-20 %. Среди других групп можно отметить гидроиды, крабы *Portunus* sp. и *Majidae* gen. sp., креветки *Alpheus* sp., лангусты *Panulirus* sp., полихеты, губки, брюхоногие моллюски *Monoplex pilearis* (Linnaeus, 1758), *Erosaria helvola* (Linnaeus, 1758), *Ergalatax* sp., *Drupella* sp. Вблизи дна на глубине около 25-26 м биомасса сообщества еще более уменьшается.

На дне в радиусе до 2,0 м от опоры лежат заиленные пустые раковины *Saccoistrea* spp. и, в меньшем количестве, пустые домики *M. tintinnabulum*, далее – илистый гунт.

Опора 6. Течение в районе как этой опоры, так и опоры 7 несколько слабее, чем в районе опор 4 и 5 и примерно соответствует таковому в районе опоры 3. Глубина 18 м.

Биомасса обрастания в зоне заплеска составляет 0,6 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на предыдущих опорах.

От уреза воды и до глубины 0,5-1,0 м расположен умеренно развитый устричный бордюр. Биомасса составляет 18,5 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на опоре 2, кроме того, в незначительном количестве найдены усоногие раки *Tetraclita squamosa* (Bruguière, 1789).

Ниже устричного бордюра до глубины около 5 м расположено сообщество с доминированием усоногого рака *M. tintinnabulum*. В отличие от аналогичных сообществ на опорах 4 и 5, крупные сростки, образованные прикрепленными друг к другу особями *M. tintinnabulum*, встречаются здесь значительно реже, а общая биомасса заметно ниже и составляет только 23,4 кг/м², при этом около 70 % всех домиков усоногих раков пустые. Биомасса *M. tintinnabulum* составляет около 90 % биомассы сообщества. Оставшиеся 10 % биомассы дают, главным образом, *S. glomerata*. В обрастании также встречаются гидроиды, крабы, креветки, лангусты *Panulirus* sp., полихеты, асцидии.

На глубинах 5-11 м биомасса сообщества возрастает до 44,3 кг/м². Здесь доминируют крупные двустворчатые моллюски, главным образом *S. glomerata*, а также *Chama* sp., *M. malleus*, *Pinctada margaritifera*, которые суммарно образуют около 65 % биомассы сообщества. Усоногие раки, в первую очередь *M. tintinnabulum*, а также *Amphibalanus* spp. и *Armatobalanus quadrivittatus* суммарно образуют около 15 % биомассы обрастания. Губки дают около 10 % биомассы обрастания, еще 10 % приходится суммарно на асцидий, гидроидов, альционарий, горгонарий, крабов Xanthidae gen. sp. и др., креветок *Alpheus* sp. и *Synalpheus* sp., лангустов *Panulirus* sp., полихет, офиур.

Глубже 11 м биомасса обрастания падает до 13,7 кг/м². Доминируют крупные двустворчатые моллюски, преимущественно *S. glomerata*, а также альционарии. Биомасса каждой из этих групп составляет около 40 % биомас-



сы обрастания. Довольно многочисленны усонogie раки *M. tintinnabulum*, которые дают около 15 % биомассы обрастания. Встречаются единичные морские звезды *Culcita novaeguineae*, брюхоногие моллюски *Mauritia (Cypraea) arabica*, *Thais mancinella* и другие, гидроиды, горгонарии, полихеты, крабы, креветки, лангусты *Panulirus* sp., асцидии, губки, морские лилии.

Вблизи дна на глубине около 16-17 м биомасса сообщества уменьшаются. Горгонарии, гидроиды и мягкие кораллы практически полностью исчезают, двустворчатых моллюсков мало, поверхность опор покрыта почти сплошным слоем домиков *M. tintinnabulum*, большей частью пустых.

На дне в радиусе до 2,0 м от опоры лежат заиленные пустые раковины *Saccoistrea* spp. и, в меньшем количестве, пустые домики *M. tintinnabulum*, далее – илистый грунт.

Опора 7. Глубина 17 м.

Биомасса обрастания в зоне заплеска составляет 0,6 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на предыдущих опорах.

От уреза воды и до глубины 0,5-1,0 м расположен слабо развитый устричный бордюру. Биомасса составляет 16,9 кг/м². Структура сообщества аналогична таковой на опоре 2.

Ниже устричного бордюра до глубины около 5 м расположено сообщество с доминированием усоногого рака *M. tintinnabulum*. Оно напоминает аналогичное сообщество на опоре 6, но отличается еще более низкой биомассой – 21,9 кг/м², и еще более высокой долей пустых домиков, достигающей 90 %. Биомасса *M. tintinnabulum* составляет около 90 % биомассы сообщества. Около 5 % биомассы составляют двустворчатые моллюски, в основном *S. glomerata*. В обрастании также встречаются гидроиды, крабы, креветки, лангусты *Panulirus* sp., офиуры, полихеты, брюхоногие моллюски *Thais mancinella*.

На глубинах 5-10 м биомасса сообщества возрастает до 43,9 кг/м². Доминируют крупные двустворчатые моллюски, главным образом *S. glomerata*, а также *Chama* sp., *M. malleus*, которые суммарно образуют около 90 % биомассы сообщества. При этом около 90 % всех раковин моллюсков пустые. Усонogie раки, в первую очередь *M. tintinnabulum*, а также *Amphibalanus* spp. и *Armato-balanus quadriovittatus* суммарно образуют около 5 % биомассы обрастания. В обрастании отмечены губки, асцидии, гидроиды, крабы Xanthidae gen. sp. и др., креветки *Synalpheus* sp., лангусты *Panulirus* sp., полихеты, офиуры. Изредка встречаются брюхоногие моллюски, в частности, *Mauritia (Cypraea) arabica*, *Thais mancinella* и *Marginella* sp.



Рис. 2. Сообщество обрастания в зоне заплеска (верхние 2/3 рисунка) на опоре 7.

Глубже 10 м биомасса обрастания падает до 13,8 кг/м². Также как и в вышележащем горизонте доминируют крупные двустворчатые моллюски, преимущественно *S. glomerata* и *M. malleus*, биомасса которых составляет около 45 % биомассы сообщества. Большую биомассу дают альционарии, около 25 %, горгонарии, около 10 %. Довольно многочисленны усонogie раки, преимущественно *M. tintinnabulum*, которые дают около 10 % биомассы обрастания. Встречаются единичные морские ежи *Diadema setosum*, морские лилии, гидроиды, гастроподы, крабы, креветки, лангусты *Panulirus* sp., асцидии, губки. Вблизи дна на глубине около 15-16 м биомасса сообщества уменьшаются. Горгонарии, гидроиды и альционарии практически полностью исчезают. На дне в радиусе до 2,0 м от опоры лежат заиленные пустые раковины *Saccoistrea* spp. и, в меньшем количестве, пустые домики *M. tintinnabulum*, далее – илистый грунт.

Как показали результаты работы, структура обрастания всех исследованных опор в общих чертах сходна. В зоне заплеска развивается характеризующееся низкой (0,5-0,7 кг/м²) биомассой сообщество с доминированием *Chthamalus malayensis*, включающее несколько видов брюхоногих моллюсков, главным образом *Cellana* sp., а также крабов семейства *Grapsidae*. Внешний вид этого сообщества показан на рис. 2.

От уреза воды и до глубины 0,5-1,0 м на всех опорах располагается сравнительно слабо развитый бордюру, в котором доминируют устрицы *Saccostrea cucullata* и усонogie раки рода *Amphibalanus*. Доля других групп (крабы, мелкие двустворчатые и брюхоногие

моллюски, полихеты) незначительна. Биомасса этого сообщества всегда значительно выше биомассы сообщества зоны заплеска и колеблется в пределах 16,7-21,2 кг/м². Внешний вид этого сообщества показан на *рис. 3 и 4*.

Оба указанных выше сообщества сходны с соответствующими сообществами скальной литорали Вьетнама. Однако, в отличие от сообществ скальной литорали, исследованное автором сообщество устричного бордюра отличалось более высокой биомассой усоногих раков, которая была сопоставима с биомассой устриц. Подобная закономерность характерна для многих сообществ обрастания [12, 22]. Она связана с тем, что в отличие от скальной литорали, сообщества обрастания часто располагаются в более защищенных от прибоя местах, где условия обитания для устриц хуже, а для усоногих раков, наоборот, более благоприятны. Кроме того, сукцессия сообщества устричного бордюра обычно проходит через стадию доминирования усоногих раков и в данном случае отчетливо видны следы этой сукцессии в виде прикрепления устриц к слою пустых домиков *Amphibalanus* spp.

Ниже устричного бордюра до глубины около 5 м на большинстве исследованных опор располагается сообщество с доминированием усоногого рака *Megabalanus tintinnabulum*. Исключением является опора 3, где это сообщество не было выявлено, а на глубинах 1-5 м развивается сообщество с доминированием крупных двустворчатых моллюсков, характерное для нижележащего горизонта. На опоре 5, наоборот, сообщество *M. tintinnabulum* развивается до глубины 10 м, сдвигая верхнюю границу сообщества крупных двустворчатых моллюсков глубже. Субдоминантом в сообществе *M. tintinnabulum* обычно является устрица *Saccostrea glomerata*, а состав обрастания более разнообразен, чем в вышележащих горизонтах – гидроиды, крабы, креветки, лангусты *Panulirus* sp., полихеты, асцидии, двустворчатые и брюхоногие моллюски. Как правило, для этого сообщества характерны большие скопления рыб, питающихся обрастанием, а также использующие их в качестве укрытия. Биомасса сообщества колеблется от 7,5 кг/м² на опоре 1 до 54,9 кг/м² на опоре 5. Слабое развитие данного сообщества на опорах, расположенных вблизи берега, вероятно, можно объяснить более низкими скоростями течения в районе этих опор, что неблагоприятно для *M. tintinnabulum*. При этом для исследованного района залива Нячанг снижение средней скорости движения воды в направлении от центральной части пролива к бере-

гу не только наблюдалось автором во время отбора проб обрастания, но и было получено в результате математического моделирования [23]. Другая возможная причина снижения биомассы сообщества на опорах 1 и 2 связана с возможным токсичным действием загрязненных портовых вод. Внешний вид сообщества *M. tintinnabulum* показан на *рис. 5*.

Сообщество с доминированием *S. glomerata* на исследованных опорах расположено, как правило, на глубинах 5-10 (11) м. Исключениями являются опора 3 – 1-10 м и опора 5 – 10-20 м. Наибольшую биомассу в этом сообществе образуют крупные двустворчатые моллюски, главным образом *S. glomerata*, а также *Chama* sp., *M. malleus*, *Pinctada margaritifera*. В качестве субдоминанта часто присутствует *M. tintinnabulum*. Другие груп-

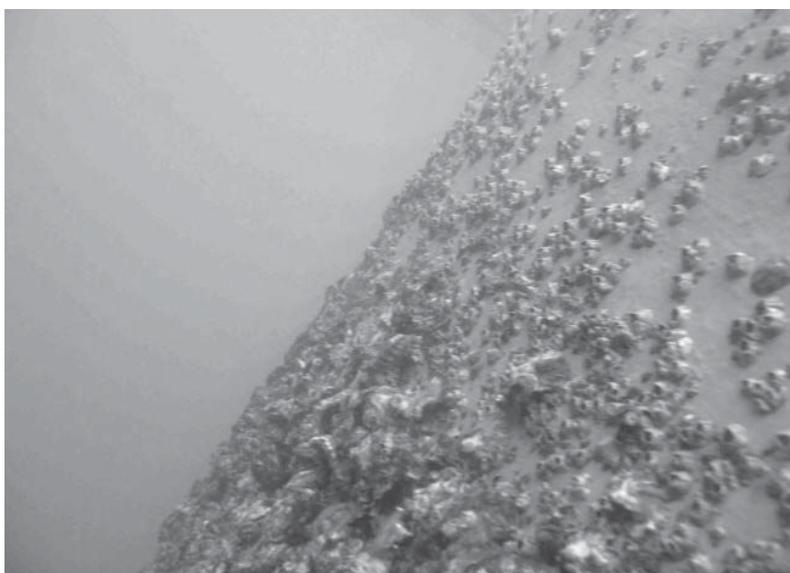


Рис. 3. Сообщество устричного бордюра. Глубина 0,5-1,0 м. Опора 3.



Рис. 4. Сообщество устричного бордюра во время отлива. Опора 7.



Рис. 5. Сообщество *M. tintinnabulum*. Глубина 3 м. Опора 5.

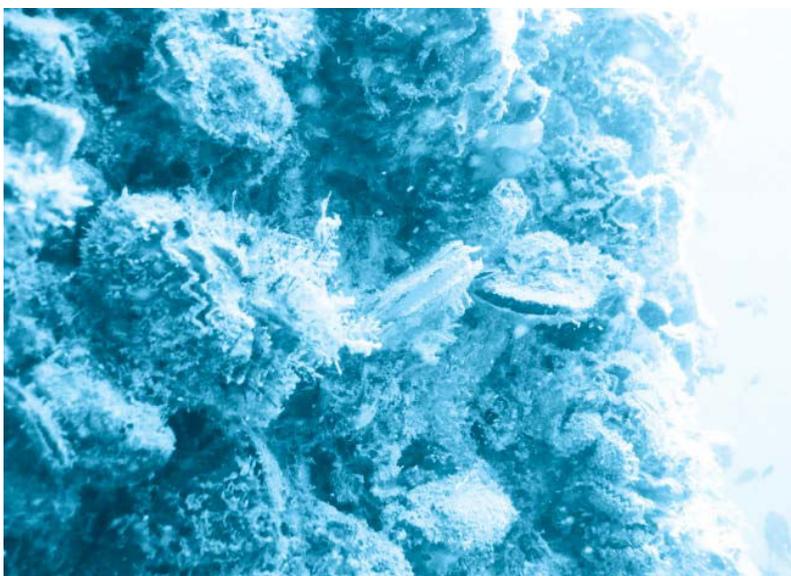


Рис. 6. Сообщество *S. glomerata*. Глубина 8 м. Опора 7.



Рис. 7. Сообщество *S. glomerata*. Глубина 8 м. Опора 7.

пы не дают высокой биомассы, но очень разнообразны – губки, гидроиды, горгонии, альционии, крабы, креветки, лангусты, полихеты, брюхоногие моллюски, морские звезды, морские ежи. Также как и для сообщества *M. tintinnabulum*, для сообщества *S. glomerata* характерны большие скопления рыб. Биомасса сообщества максимальна на наиболее удаленных от берега опорах, достигая $84,3 \text{ кг/м}^2$, и уменьшается при приближении к берегам до $21,3 \text{ кг/м}^2$. Можно предположить, что на развитие этого сообщества, также как и сообщества *M. tintinnabulum*, негативно влияет снижение скорости течения и загрязнение. Внешний вид сообщества *S. glomerata* показан на рис. 6 и 7.

Выявленные сообщества *M. tintinnabulum* и *S. glomerata* достаточно сходны с соответствующими многолетними сообществами обрастания, описанными ранее в водах Вьетнама. При этом, как было показано на многочисленном фактическом материале, распределение этих сообществ по глубине может быть довольно вариабельным, но в целом соответствует полученным в настоящей работе данным [22].

Отдельного рассмотрения заслуживает сообщество обрастания, занимающее на исследованных опорах глубины свыше 10-11 м (свыше 20 м на опоре 5). Также как и в вышележащем, в этом сообществе доминируют крупные двустворчатые моллюски, главным образом *S. glomerata*, а также *Chama* sp., *M. malleus*, *Pinctada margaritifera*. Наряду с этим существенную роль играют альционии и несколько меньшую горгонии. В целом фауна этого сообщества также очень разнообразна: губки, гидроиды, крабы, креветки, лангусты, усоногие раки, полихеты, брюхоногие моллюски, морские звезды, морские ежи. Отмечены большие скопления рыб. Биомасса этого сообщества существенно ниже, чем биомасса расположенного выше сообщества *S. glomerata*, и колеблется на разных опорах в пределах $11,9-40,0 \text{ кг/м}^2$. Известно [11, 22], что в тропиках сообщество с доминированием двустворчатых моллюсков не является климаксным, а представляет собой промежуточную фазу в формировании кораллового рифа. По все видимости, в данном случае имеет место именно формирование своеобразного кораллового рифа. При этом из-за высокого загрязнения воды, в частности, взвешенными частицами, мадрепоровые кораллы не развиваются, а их место занимают альционии и горгонии. Снижение биомассы в сравнении с сообществом *S. glomerata* объясняется, по всей видимости, тем, что отмершие моллюски прикреплены к субстрату, в данном случае к окрашенному

железобетону, очень непрочно и быстро отваливаются, о чем свидетельствует большое количество пустых раковин под каждой опорой. Альционарии и горгонарии, в свою очередь, в данных условиях не могут образовывать биомассу, сопоставимую с биомассой сообщества крупных двустворчатых моллюсков. Внешний вид сообщества *S. glomerata* с альционариями и горгонариями показан на рис. 8 и 9.

Вблизи дна, на последних 1-2 м сообщество обрастания выглядело сильно угнетенным, что наблюдалось на всех опорах. При этом биомасса обрастания резко снижалась, альционарии, горгонарии и, часто, гидроиды исчезали полностью, а среди двустворчатых моллюсков и усонюгих раков резко повышалась доля пустых раковин/домиков. Подобное явление известно в литературе [22] и связано, по всей видимости, с негативным влиянием на обрастателей повышенного количества взвешенных частиц в придонных слоях воды.

Таким образом, проведенное исследование позволило оценить влияние различных факторов на развитие сообществ обрастания на опорах канатной дороги. Также удалось получить представление о сукцессии этих сообществ, которая в исследованном случае не имеет принципиальных отличий от описанных в литературе сукцессионных изменений сообществ обрастания, развивающихся в сходных условиях.

Литература

1. Зевина Г.Б. Биология морского обрастания. М: Изд-во МГУ, 1994. 135 с.
2. Зевина Г.Б. Максимальная биомасса прибрежного обрастания в Южно-Китайском море / Г.Б. Зевина, С.Э. Негашев // Гидробионты Южного Вьетнама. М.: Изд-во ИЭМЭЖ, 1994. С. 157-163.
3. Звягинцев А.Ю. Сообщества обрастания судов и гидротехнических сооружений Южного Вьетнама / А.Ю. Звягинцев, С.Р. Михайлов // Тез. докл. Межд. научн. конф. по морской биологии в г. Нячанг. СРВ. Нячанг, 1986. С. 20.
4. Звягинцев А.Ю. К изучению морского обрастания Южного Вьетнама / А.Ю. Звягинцев, С.Р. Михайлов // Тез. докл. конф. по защите судов от обрастания и коррозии. Тольятти, 1986. С. 181-182.
5. Звягинцев А.Ю. Обрастание судов и гидротехнических сооружений в Южном Вьетнаме / А.Ю. Звягинцев, С.Р. Михайлов // Биология прибрежных вод Вьетнама. Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР, 1988. С. 137-147.



Рис. 8. Сообщество *S. glomerata* с горгонариями и альционариями. Глубина 12 м. Опора 3.



Рис. 9. Сообщество *S. glomerata* с горгонариями и альционариями. Глубина 15 м. Опора 3.

6. Звягинцев А.Ю. Обрастание и коррозионные повреждения опор нефтедобывающих платформ в Южно-Китайском море // Биология моря. 1989. Т. 15, № 6. С. 46-50.
7. Звягинцев А.Ю. Морское обрастание в прибрежных водах Вьетнама / А.Ю. Звягинцев, И.А. Кашин, В.И. Фадеев // Защита судов и технических средств от обрастания: Докл. научн-техн. конф. Л: Судостроение, 1990. С. 37-50.
8. Михайлов С.Р. Сообщества обрастания судов ограниченного района плавания у побережья Вьетнама / С.Р. Михайлов, А.Ю. Звягинцев, И.А. Кашин // Систематика и хорология морских организмов. Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР, 1990. С. 110-116.

9. Звягинцев А.Ю. Сообщества обрастания гидротехнических сооружений у побережья Вьетнама / А.Ю. Звягинцев, И.А. Кашин // Деп. в ВИНТИ 25. 11. 1991, № 4391-891. ИБМ ДВО АН СССР. 54 с.
10. Латыпов Ю.Я. Пионерные поселения рифообразующих кораллов на свайных опорах нефтедобывающих платформ в Южно-Китайском море // Биология моря. 1991. Т. 17. № 3. С. 94-99.
11. Селин Н.И. Роль моллюсков в формировании сообщества обрастания опор нефтедобывающих платформ в Южно-Китайском море // Биология моря. 1991. Т. 17, № 4. С. 90-94.
12. Зевина Г.Б. Усоногие раки побережья Вьетнама и их роль в обрастании / Г.Б. Зевина, А.Ю. Звягинцев, С.Э. Негашев. Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР, 1992. 143 с.
13. Звягинцев А.Ю. Обрастание гидротехнических сооружений у побережья Вьетнама / А.Ю. Звягинцев, И.А. Кашин, До Конг Тхунг // Биология моря. 1993. Т. 19, № 5-6. С. 54-63.
14. Ковальчук Ю.Л. Динамика обрастания в бухте Нячанг Южно-Китайского моря / Ю.Л. Ковальчук, С.Э. Негашев // Сб. докл. научно-практ. конф. Экологические проблемы защиты техники и материалов. Теория и практика натуральных испытаний. М: Изд-во ИПЭЭ РАН, 1997. С. 101-105.
15. Карпов В.А. Сравнение сукцессии обрастания судовых красок и нейтральных субстратов в Южном Вьетнаме / В.А. Карпов, Ю.Л. Ковальчук, О.П. Полтаруха // Сб. мат-лов III Всеросс. научн-практ. конф. Экологические проблемы биодegradации промышленных материалов и отходов производств. Пенза: Приволжский дом знаний, 2000. С. 29-31.
16. Карпов В.А. Изучение развития морского обрастания на медьсодержащих красках и нетоксичных субстратах в тропиках / В.А. Карпов, Ю.Л. Ковальчук, О.П. Полтаруха // Поволжский экологический журнал. 2002. Т. 1. С. 29-35.
17. Полтаруха О.П. Исследование обрастания в опресненных водах побережья Вьетнама и разработка мер борьбы с ним / О.П. Полтаруха, В.А. Карпов, Н.Л. Филичев, Нгуен Куанг Тан // Климатическая и биологическая стойкость материалов. Москва-Ханой: ГЕОС, 2003. С. 51-53.
18. Ильин И.Н. Инвазии пелагического обрастания в прибрежье / И.Н. Ильин, О.П. Полтаруха // II Межд. Симп. Чужеродные виды в Голарктике (Борок-2): тез. докл. Борок, 2005. С. 80.
19. Ильин И.Н. Пелагическое обрастание в прибрежных водах / И.Н. Ильин, О.П. Полтаруха // Тез. докл. IX-го съезда Гидробиологического об-ва РАН. Тольятти: Изд-во ИЭВБ РАН, 2006. Т. 1. С. 191.
20. Полтаруха О.П. Пелагическое обрастание в заливе Нячанг Южно-Китайского моря (Вьетнам) / О.П. Полтаруха, И.Н. Ильин // Рыбное хозяйство. 2007. № 2. С. 78-80.
21. Полтаруха О.П. Развитие сообщества макрообрастания и динамика коррозии нержавеющей стали 12X18H10T в тропических водах / О.П. Полтаруха, Ю.Л. Ковальчук, В.А. Карпов // Вода: химия и экология. 2011. № 10. С. 93-98
22. Полтаруха О.П. Усоногие раки (*Cirripedia Thoracica*) Вьетнама и их значение в сообществах обрастания / О.П. Полтаруха, А.Ю. Звягинцев. М: Товарищество научных изданий КМК, 2008. 335 с.
23. Bui Hong Long. Some calculated results of current system base on the ROMS model in the Binh Cang – Nha Trang Bay during two main monsoon seasons / Bui Hong Long, Pham Xuan Duong // Collection of Marine Research works. Institute of Oceanography, Nha Trang. 2010. V. 17. P. 30-42.



O.P. Poltarukha

MARINE FOULING ON THE CABLE CAR TOWERS IN THE GULF OF NHA TRANG, VIETNAM

Fouling on the cable car towers in the Gulf of Nha Trang, Vietnam has been studied. Fouling communities, their boundaries, dominating species and biomass

have been identified. The effect on the fouling community of factors such as depth and current velocity has been stated.

Key words: Vietnam, marine fouling, cable car, biomass, dominant species

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛЕТУЧИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ceratophyllum demersum L.

ВО ВРЕМЯ ПЛОДОНОШЕНИЯ

Впервые проведен хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла водного растения *Ceratophyllum demersum* (или роголистника темно-зеленого) произрастающего на территории России. Выявлено 121 и идентифицировано 114 летучих низкомолекулярных органических веществ, относящихся к разным группам химических соединений, среди которых преобладали альдегиды (26,2 %), эфиры (24,9 %), спирты (19,4 %) и кетоны (14 %). Особое внимание уделено обсуждению указанных веществ с выраженной биологической и экологической функцией.



Введение

На современном этапе развития водной экологии стал очевидным тот факт, что летучие низкомолекулярные органические вещества (**ЛНОВ**), синтезируемые водными растениями (макрофиты и водоросли), участвуют в регуляции разнообразных процессов взаимодействия между водными организмами [1-3]. Функциональная роль ЛНОВ, продуцируемых макрофитами, чрезвычайно разнообразна: 1) защитная роль; 2) привлечение; 3) роль информационных медиаторов; 4) питательная среда и стимуляция деятельности микроорганизмов, обитающих на поверхности растений и в воде; 5) аллелопатическая роль; 6) антимикробная активность и подавление патогенных организмов [4, 5]. К сожалению, изучению ЛНОВ макрофитов и их роли в водных экосистемах в России в настоящее время уделяется крайне мало внимания. Между тем, в мире эта область исследований активно развивается [4, 6, 7]. Многие ЛНОВ, выделяемые из растений в составе эфирного

Е.А. Курашов*,
доктор биологических наук, доцент, заведующий лабораторией гидробиологии, ФГБУН Институт озераведения Российской академии наук, профессор кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

масла, широко используются в фармакологии, медицине, косметологии, так как обладают выраженными антибактериальными, антифунгальными, иммуностимулирующими и другими полезными свойствами. В основном, биологически активные эфирные масла получают из наземных растений, водные макрофиты в этом отношении исследованы слабо.

Ceratophyllum demersum L. (роголистник темно-зеленый) – многолетнее водное растение без корней, закрепляющееся в грунте с помощью нижних мутовок листьев [8]. Этот вид широко распространен, часто формирует плотные заросли, являясь доминирующим видом макрофитных ассоциаций в разнообразных водоемах. *C. demersum* содержит до 17 % белков, является естественным кормом для водных промысловых грызунов и водоплавающей птицы. В смеси с мучной пылью он может служить пищей для домашних уток и гусей [9].

* Адрес для корреспонденции: evgeny_kurashov@mail.ru

Литературных данных о компонентном составе ЛНОВ роголистника темно-зеленого крайне мало, имеется лишь публикация о компонентном составе эфирного масла *S. demersum*, произрастающего на территории Китая [10]. Авторы изучили аллелопатическую активность эфирного масла *S. demersum* в отношении *Microcystis aeruginosa* (Kützing) Kützing [11]. Сообщается также о медицинском значении этого растения, т.к. оно используется в традиционной китайской и индийской медицине [10].

Цель работы – исследование компонентного состава ЛНОВ роголистника темно-зеленого, произрастающего в Северо-Западном регионе России. Сведения о компонентном составе ЛНОВ *S. demersum* будут способствовать пониманию экологической роли данного вида в водных экосистемах, а также его многоплановому практическому использованию.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – роголистник темно-зеленый, произрастающий на территории России в Северо-Западном регионе (г. Санкт-Петербург, пруды Парка Победы). Сбор растений (только вегетативные части) производился в конце июля 2011 г. в фазу плодоношения.

Собранные и промытые растения сушили в затемненном помещении без доступа прямых солнечных лучей до воздушно-сухого состояния.

ЛНОВ в составе эфирного масла из высушенных растений получали стандартным методом Клевенджера путем перегонки растительного материала (40 г) с водяным паром [12] в течение 6 ч. Перед перегонкой высушенный растительный материал измельчался в блендере Waring BB-25ES до порошкообразного состояния. Полученный

Ю.В. Крылова,
кандидат географических наук, доцент кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

Г.Г. Митрукова,
аспирант, ФГБУН Институт озераведения Российской академии наук

дистиллят экстрагировали гексаном и хранили в морозильной камере.

Состав эфирных масел изученного вида макрофита выявляли в гексановых экстрактах на хромато-масс-спектрометрическом комплексе TRACE DSQ II (Thermo Electron Corporation) с квадрупольным масс-анализатором. Использовали колонку Thermo TR-5ms SQC 15 м × 0,25 мм с фазой ID 0,25 мкм. В качестве газа-носителя служил гелий. Масс-спектры снимали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30-580 m/z) в программированном режиме температур (35 °С – 3 мин, 2 °/мин до 60 °С – 3 мин, 2 °/мин до 80 °С – 3 мин, 4 °/мин до 120 °С – 3 мин, 5 °/мин до 150 °С – 3 мин, 15 °/мин до 240 °С – 10 мин) с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию обнаруженных веществ проводили с использованием библиотек масс-спектров «NIST-2005» и «Wiley». Количественный анализ выполняли с использованием внутренних стандартов (декафлуоробензофенона, бензофенона и метилстеарата).

Результаты и их обсуждение

Исследование качественного и количественного состава ЛНОВ *S. demersum* (табл. 1) показало, что его эфирное масло содержит 121 компонент, из которых было идентифицировано 114 веществ (98,67% от общего количества эфирного масла). Для *S. demersum*, произрастающего на территории Китая, было идентифицировано 56 соединений (всего обнаружено 57 веществ), которые в сумме составляли 89,5% от общего количества эфирного масла [10]. Учитывая эти результаты, можно сделать вывод, что вне зависимости от места произрастания макрофитов в компонентном составе эфирного масла имеются общие вещества (28 соединений) (табл. 1), но их количественное



содержание варьирует. Так, например, содержание гексаналя (5,4 %) и 6,10-диметил-2-ундеканола (0,6 %) в образцах *C. demersum*, произрастающих на территории России и Китая, оказалось одинаковым, а диизобутилфталата (4,4 % и 5 %) и гептаналя (1,2 % и 1,7 %) близким. В то же время, доли в эфирном масле таких наиболее обильных веществ как пентадеканаль (11,1 % и 3,3 %, соответственно), дибутилфталат (9,2 % и 1 %), 2-пентадеканон, 6,10,14-триметил (6,3 % и 2,8 %), дигидроактинидиолид (0,6 % и 3,7 %) отличались значительно. Отличия прослеживаются и в относительном содержании других веществ (табл. 1).

Причиной обнаружения значительно большего количества веществ в нашем образце могут быть как методические отличия в выделении соединений (для экстракции мы использовали гексан, а не диэтиловый эфир), так и тот факт, что в различных условиях окружающей среды, в том числе в зависимости от определенного биотического окружения, растения способны синтезировать различное число органических соединений, выполняющих необходимые в данный момент функции [1-4]. Не исключено также, что сравниваемые растения находились в различных фазах индивидуального развития, т.к. в цитируемой статье [10] нет указания на соответствующую фазу вегетации *C. demersum*.

Сравнивая содержание основных групп органических веществ в образцах *C. demersum*, произрастающего на территории России и Китая [10] (табл. 2), можно отметить, что в российском образце преобладали альдегиды, эфиры и спирты, а в китайском – полифункциональные соединения, кетоны и альдегиды.

Таблица 2

Сравнительное содержание (% по отношению к цельному эфирному маслу) основных групп веществ в образцах *C. demersum*, произрастающего на территории России (I) и Китая (II) [10].

Группа веществ	I	II
альдегиды	26,17	16
эфиры	24,85	10,3
спирты	19,39	4,8
кетоны	13,95	20,8
углеводороды	7,82	3,2
ароматические углеводороды	2,61	7,1
полифункциональные соединения	3,26	25
неизвестные соединения	1,95	12,8

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла *C. demersum* во время плодоношения. (RT – время удерживания, мин; ИК – индекс Ковача; % – доля вещества в эфирном масле; C_{cp} – концентрация вещества в сухом растении, мг/г)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C_{cp}
1	циклопентанол, 1-метил-	$C_6H_{12}O$	2,35	806	1,35	0,00079
2	гексаналь	$C_6H_{12}O$	2,5	812	5,40 (5,4)	0,00315
3	2-гексанол	$C_6H_{14}O$	2,57	814	0,37	0,00022
4	2(5H)-фуранон, 5-метил-	$C_5H_6O_2$	3,42	848	0,06	0,00003
5	циклопентанон, 3-метил-	$C_6H_{10}O$	3,45	849	0,07	0,00004
6	2-гексен-1-ол, (E)-	$C_6H_{12}O$	3,63	857	0,58	0,00034
7	1-гексанол	$C_6H_{14}O$	4,21	880	0,28 (1,9)	0,00016
8	2-гептанон	$C_7H_{14}O$	4,76	902	1,03 (0,4)	0,00060
9	4-гептеналь	$C_7H_{12}O$	5,03	912	0,91	0,00053
10	гептаналь	$C_7H_{14}O$	5,1	915	1,22 (1,7)	0,00071
11	2-фуранметанол, тетрагидро-	$C_5H_{10}O_2$	5,61	927	0,05	0,00003
12	бензальдегид	C_7H_6O	7,21	964	0,45	0,00026
13	трисульфид, диметил-	$C_2H_6S_3$	7,31	966	0,27	0,00016
14	1-октен-3-ол	$C_8H_{16}O$	8,53	994	0,12	0,00007
15	3-октанон, 2-метил-	$C_9H_{18}O$	8,76	1000	0,50	0,00029
16	фуран, 2-пентил-	$C_9H_{14}O$	8,89	1003	0,87	0,00051
17	2-октанон	$C_8H_{16}O$	9,01	1005	0,29	0,00017
18	цис-2-(2-пентенил) фуран	$C_9H_{12}O$	9,37	1014	0,05	0,00003
19	октаналь	$C_8H_{16}O$	9,56	1017	0,03 (0,1)	0,00002
20	1,3-гексадиен, 3-этил-2-метил-	C_9H_{16}	10,76	1038	0,03	0,00002
21	циклогексанон, 2,2,6-триметил-	$C_9H_{16}O$	10,87	1040	0,09	0,00005
22	3, 5, 5-Триметил-3-циклогексен-1-он; [β-изофорон]	$C_9H_{14}O$	11,41	1049	0,03 (0,7)	0,00002
23	бензолацетальдегид	C_8H_8O	11,52	1051	0,06 (0,8)	0,00004
24	3,5-октадиен-2-ол	$C_8H_{14}O$	11,65	1054	0,12	0,00007
25	цис-5-метил-2-изопропил-2-гексен-1-ал	$C_{10}H_{18}O$	11,79	1056	0,02	0,00001
26	3, 5, 5-Триметил-2-циклогексен-1-он; [изофорон]	$C_9H_{14}O$	12,34	1066	0,04 (0,6)	0,00002
27	2-октеналь	$C_8H_{14}O$	12,62	1070	0,15	0,00009
28	бензальдегид, 2-метил-	C_8H_8O	12,8	1074	0,13	0,00008
29	3,5-октадиен-2-он, (E,E)-	$C_8H_{12}O$	13,57	1087	0,07	0,00004
30	2-циклогексен-1-он, 4-(1-метилэтил)-	$C_9H_{14}O$	13,65	1088	0,04	0,00002
31	1-октанол	$C_8H_{18}O$	13,79	1091	0,07	0,00004
32	3,5-октадиен-2-он (изомер)	$C_8H_{12}O$	14,8	1108	0,29 (0,2)	0,00017

Таблица 1 (продолжение)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C _{ср}
33	циклогексанол, 2,6-диметил-	C ₈ H ₁₆ O	15,13	1114	0,39 (2,9)	0,00023
34	1-циклогексен-4-карбоксальдегид, 1-метил-	C ₈ H ₁₂ O	15,32	1117	0,11	0,00006
35	нонаналь	C ₉ H ₁₈ O	15,42	1118	0,14 (1)	0,00008
36	(3E)-6-метилгепта-3,5-диен-2-он	C ₈ H ₁₂ O	15,53	1119	0,08	0,00005
37	циклогексанон, 2-метилен-5-(1-метилэтил)-	C ₁₀ H ₁₆ O	16,15	1127	0,08	0,00005
38	3,4,8-триметил-нон-2-еналь	C ₁₂ H ₂₂ O	18,2	1154	0,07	0,00004
39	1,3-циклогексадиен-1-карбоксальдегид, 2,6,6-триметил; [сафраналь]	C ₁₀ H ₁₄ O	21,99	1203	0,09 (0,3)	0,00005
40	додекан	C ₁₂ H ₂₆	22,84	1214	0,07 (0,9)	0,00004
41	деканаль	C ₁₀ H ₂₀ O	23,22	1219	0,10 (0,2)	0,00006
42	1-циклогексен-1-карбоксальдегид, 2,6,6-триметил; [β-циклоцитраль]	C ₁₀ H ₁₆ O	23,52	1223	0,15 (0,5)	0,00009
43	1-циклогексен-1-ацетальдегид, 2,6,6-триметил-	C ₁₁ H ₁₈ O	26,19	1259	0,04	0,00002
44	неидентифицированное m/z ? [M ⁺], 84 (100)	-	35,42	1391	0,06	0,00004
45	3-метил-2-(2-пентенил)-2-циклопентен-1-он; [цис-жасмон]	C ₁₁ H ₁₆ O	36,41	1406	0,18	0,00011
46	тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	36,82	1413	0,44 (0,2)	0,00026
47	2-ундеканон, 6,10-диметил-	C ₁₃ H ₂₆ O	37,02	1417	0,60 (0,6)	0,00035
48	(4,4,7a-триметил-2,4,5,6,7,7a-гексагидро-1-бензофуран-2-ил)метанол	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	37,26	1423	0,03	0,00002
49	4-(2,6,6-триметил-2-циклогексинил)-3-бутен-2-он; [α-ионон]	C ₁₃ H ₂₀ O	37,64	1432	0,38 (0,6)	0,00022
50	2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диол	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	37,82	1436	0,04	0,00002
51	6,10-диметил-5,9-ундекадиен-2-он; [геранилацетон]	C ₁₃ H ₂₂ O	39,04	1465	0,29 (0,5)	0,00017
52	3-циклогексен-1-метанол, α,α,4-триметил-, пропаноат; [α-терпинеол]	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	39,47	1476	0,03	0,00002
53	2,6-ди(терт-бутил)-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-он	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	39,77	1483	0,33	0,00019
54	4-(2,6,6-триметил-1-циклогексинил)-3-бутен-2-он; [β-ионон]	C ₁₃ H ₂₀ O	40,07	1490	2,34 (7,6)	0,00137

Основными веществами (содержание свыше 4 %) в исследованном нами образце были пентадеканаль (11,07 %), дибутилфталат (9,19 %), 1-тетрадеканол (6,51 %), 2-пентадеканон, 6,10,14-триметил (6,26 %), гексаналь (5,4 %), фитол (4,93 %), метил октадеканоат (4,81 %) и диизобутилфталат (4,43 %).

Среди выявленных ЛНОВ особого внимания заслуживают компоненты, обладающие выраженной биологической активностью (антимикробное, противовирусное, фунгицидное действие, участие в аллелопатических взаимодействиях, выполняющие защитные и медиаторные функции и т.д.). В частности, антимикробная и противовирусная активность характерна для мангола, производных фенола, бензальдегида [13].

Фунгицидные и антимикробные свойства гексаналя и гексанола описаны в работах [14, 15]. Кроме того, гексаналь играет исключительно важную роль в формировании механизмов защиты растений от внешних повреждений, в том числе со стороны растительных организмов [16, 17]. Другие обнаруженные нами альдегиды также играют активную защитную роль [18]. Сафраналь и цис,цис,цис-7,10,13-гексадекатриеналь выполняют важную регулируемую роль в трофических цепях в водных экосистемах [19]. Показано, что C₆ альдегиды, спирты, эфиры и кетоны, продуцируемые растениями и выделяемые в окружающую среду, могут вносить серьезный вклад в обогащение атмосферы [18, 20, 21]. О защитной и отпугивающей роли 2-гептанона сообщается в [22]. Бромированные формы 2-гептанона защищают морские водоросли от бактериального обрастания [23].

Многие ЛНОВ, синтезируемые *C. demersum* с длиной цепи от C₅ до C₁₀, обладают выраженным запахом, их функции в водных экосистемах еще не до конца ясны и слабо изучены, однако по аналогии с наземными экосистемами можно предполагать, что они играют важную регулируемую роль, определяя стратегию взаимодействия макрофитов, водорослей, донных и планктонных беспозвоночных [19, 24, 25].

Внимания заслуживает обнаружение среди метаболитов роголистника цис-жасмона (табл. 1, рис. 1), являющегося аллелопатическим агентом и веществом, предотвращающим потребление растений насекомыми [26]. Вещества группы жасмонатов выступают в качестве информационных медиаторов, индуцирующих синтез веществ, ответственных за осуществление химической защиты против потребителей растений и патогенных микроорганизмов [27-30]. Жасмонаты способствуют увеличению устойчивости водо-

рослей против температурного стресса и инфекций [31]. Показано, что функции и результат воздействия жасмонатов на водоросли зависят от их концентрации. Так, при высоких концентрациях эти соединения могут выступать как самостоятельные аллелохимические агенты, уменьшая, например, численность клеток водорослей, концентрацию фотосинтетических пигментов, моносахаридов и других внутри- и внеклеточных метаболитов. При низких концентрациях жасмонаты выполняют сигнальную функцию, инициируя синтез различных веществ (в том числе высокомолекулярных), используемых растениями в ходе аллелопатических взаимодействий [32-34].

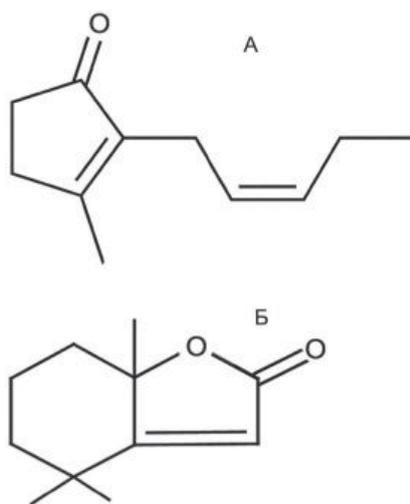


Рис. 1. Аллелохимические соединения из состава метаболитов *S. demersum*: цис-жасмон (А) и дигидроактинидиолид (Б).

Интересен факт обнаружения и в нашем образце и в китайском дигидроактинидиолида (рис. 1). Это вещество известно как активный аллелохимический агент, выделяемый в воду *Eleocharis* spp. и ингибирующий рост других водных растений, особенно водорослей [35]. Кроме того, оно содержится во многих наземных растениях [36, 37]. Обладая привлекательным слегка охлаждающим запахом, выступает в качестве феромона [38] для насекомых и даже для кошачьих [39].

В исследованном нами образце суммарная доля веществ, участвующие в синтезе и распаде каратиноидов (α -ионон, β -ионон, сафраналь, дигидроактинидиолид, геранилацетон) была довольно высока (3,7 %), но значительно ниже, чем в роголистнике, произрастающем на территории Китая (12,4 %) [10]. Вещества этого ряда, по-видимому, выполняют различные функции в водных и наземных растениях, в том числе защиту от ультрафиолетовой радиации [40] и контроль развития окружающих организмов в ходе аллелопатических взаимодействий [32-34].

Таблица 1 (продолжение)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C_{cp}
55	пентадекан	$C_{15}H_{32}$	40,95	1511	0,79	0,00046
56	фенол, 2,6-бис(1,1-диметилэтил)-4-метил-; [ионол]	$C_{15}H_{24}O$	41,13	1516	0,26	0,00015
57	2(4H)-бензофуранон, 5,6,7,7a-тетрагидро-4,4,7a-триметил-; [дигидроактинидиолид]	$C_{11}H_{16}O_2$	41,28	1519	0,56 (3,7)	0,00033
58	4-(2-метил-3-оксоциклогексил)бутаналь	$C_{11}H_{18}O_2$	41,38	1522	1,51	0,00088
59	8a-метилгексагидро-1,8(2H,5H)-нафталендион	$C_{11}H_{16}O_2$	41,55	1526	0,54	0,00031
60	Адамantan-1-илметилхлорацетат	$C_{13}H_{19}ClO_2$	42,22	1542	0,08	0,00004
61	4-метил-1-(2-тиенил)-1,3-пентандион	$C_{10}H_{12}O_2S$	42,6	1551	0,05	0,00003
62	1-додеканол, 3,7,11-триметил-	$C_{15}H_{32}O$	43,55	1573	0,10	0,00006
63	2-бутеналь, 2-метил-4-(2,6,6-триметил-1-циклогексен-1-ил)-	$C_{14}H_{22}O$	43,86	1581	0,16	0,00009
64	1-тридеканол	$C_{13}H_{28}O$	44,1	1586	0,52	0,00030
65	7-этинил-1,4a-диметил-4a,5,6,7,8,8a-гексагидро-2(1H)-нафталенон	$C_{14}H_{18}O$	44,25	1590	0,13	0,00008
66	(4S,5E,9R,10R)-9,10-эпокси-7-метилен-4-(1-метилэтил)-5-циклодецен-1-он	$C_{14}H_{20}O_2$	44,35	1592	0,07	0,00004
67	неидентифицированное m/z 202 [M^+], 66 (100)	-	44,55	1597	0,18	0,00011
68	1,4-метанбензоциклодецен, 1,2,3,4,4a,5,8,9,12,12a-декагидро-(изомер)	$C_{15}H_{22}$	44,61	1599	0,03	0,00002
69	1,4-метанбензоциклодецен, 1,2,3,4,4a,5,8,9,12,12a-декагидро-	$C_{15}H_{22}$	44,86	1605	1,90	0,00111
70	гексадекан	$C_{16}H_{34}$	45,15	1612	0,43	0,00025
71	тетрадеканаль	$C_{14}H_{28}O$	45,58	1623	2,74 (0,6)	0,00160
72	β -эудесмол	$C_{15}H_{26}O$	46,43	1647	0,15	0,00009
73	3,7,11-триметилдодекан-1-ол	$C_{15}H_{32}O$	46,83	1658	0,65	0,00038
74	Метил(7,7-диметил-1-оксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1H-инден-2-ил)ацетат	$C_{14}H_{20}O_3$	47,61	1679	0,23	0,00013
75	1-тетрадеканол	$C_{14}H_{30}O$	48,04	1691	6,51	0,00381
76	гептадекан	$C_{17}H_{36}$	48,74	1710	2,37 (0,9)	0,00138
77	пентадеканаль	$C_{15}H_{30}O$	49,12	1723	11,07 (3,3)	0,00647

Таблица 1 (продолжение)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C _{ср}
78	неидентифицированное m/z 232 [M ⁺], 106 (100)	-	49,57	1739	0,04	0,00002
79	4-фенилбутан-2-ил-бензол	C ₁₆ H ₁₈	49,87	1749	0,11	0,00007
80	фенантрен	C ₁₄ H ₁₀	50,01	1754	0,71	0,00042
81	бензол, 1,3-бис(1,1-диметилэтил)-2-метокси-5-метил-	C ₁₆ H ₂₆ O	50,21	1761	0,27	0,00016
82	1,3-дифенилбутан-1-он	C ₁₆ H ₁₆ O	50,32	1765	0,12	0,00007
83	неидентифицированное m/z 248 [M ⁺], 105 (100)	C ₁₈ H ₃₈	50,51	1772	0,09	0,00005
84	1,1-диметил-3-фенил-2,3-дигидро-1-бензофуран	C ₁₆ H ₁₆ O	50,75	1780	0,19	0,00011
85	1-пентадеканол	C ₁₅ H ₃₂ O	51	1789	0,54	0,00031
86	1,5,6,7-тетраметил-3-фенилбисцикло[3.2.0]гепта-2,6-диен	C ₁₇ H ₂₀	51,09	1792	0,53	0,00031
87	неидентифицированное m/z ? [M ⁺], 194 (100)	-	51,4	1803	0,15	0,00009
88	октадекан	C ₁₈ H ₃₈	51,57	1809	0,64 (0,2)	0,00037
89	гексадеканаль	C ₁₆ H ₃₂ O	52,04	1824	0,21	0,00012
90	2-пентадеканон, 6,10,14-триметил-	C ₁₈ H ₃₆ O	53,07	1857	6,26 (2,8)	0,00366
91	бис(2-метилпропил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диизобутилфталат]	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	53,72	1879	4,43 (5)	0,00259
92	1-гексадеканол, 2-метил-	C ₁₇ H ₃₆ O	54,25	1896	1,74	0,00102
93	цис,цис,цис-7,10,13-гексадекатриеналь	C ₁₆ H ₂₆ O	54,38	1900	2,63	0,00154
94	4,8,12-триметилтридекан-4-олид	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	54,57	1906	0,41	0,00024
95	тридекан, 2-фенил-	C ₁₉ H ₃₂	54,68	1910	1,33	0,00078
96	бутил 2-метилпропил-1,2-бензолдикарбоксилат; [1-бутил 2-изобутил фталат]	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	54,83	1919	0,17	0,00010
97	3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)фуран	C ₂₀ H ₃₆ O	54,93	1926	0,75	0,00044
98	Метил гексадеканоат	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	55,15	1941	0,05	0,00003
99	3,7,11,15-тетраметил-1-гексадецен-3-ол; [изофитол]	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	55,47	1960	0,43	0,00025
100	дибутил-1,2-бензолдикарбоксилат; [дибутилфталат]	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	55,62	1973	9,19 (1)	0,00537
101	3,4А,7,7,10А-пентаметил-3-винилдодекагидро-1Н-бензо[F]хромен; [маноил-оксид]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,05	2002	0,63	0,00037
102	2,6-дифенилоксан	C ₁₇ H ₁₈ O	56,2	2013	0,69	0,00040

тических взаимодействий [41, 42]. Факт синтеза и выделения в окружающую среду β-иона и геранилацетона установлен также у красных и зеленых водорослей [41]. В работе [11] показано, что эфирное масло *C. demersum* имеет очень сильное ингибирующее действие против сине-зеленой водоросли *Microcystis aeruginosa*, причем эфирное масло, полученное из сырых растений, превосходило таковое, полученное из высушенного сырья. По-видимому, различия были связаны с преобладанием в масле из сырых растений фталатов (44,1 %) и неидентифицированного соединения (16,4 %), в то время как, в эфирном масле из сухих растений концентрация фталатов падала до 16,4 %. В исследованном нами эфирном масле из сухих растений *C. demersum*, произрастающего на территории России, доля фталатов составила близкую величину 14,36 %.

В нашем образце фталаты представлены целым рядом соединений, начиная с диизобутилфталата (RT=53,72) и заканчивая бис(2-этилгексил)фталатом (RT=60,21) (табл. 1). Фталаты используются в химической промышленности и чаще всего рассматриваются как загрязнители окружающей среды. Между тем показано, что растения, актиномицеты и грибы также способны синтезировать эти вещества, участвующие в аллелопатических взаимодействиях и выполняющие защитные функции [43-45]. Наши результаты, по-видимому, указывают на аналогичную способность и у *C. demersum*. Происхождение некоторых веществ в составе эфирного масла роголистника не совсем понятно. Так, например, кетон 2,6-ди(тертбутил)-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-он (синтетический аналог – ирганокс 1076) с довольно высокой токсичностью [46] относят к загрязнителям окружающей среды [47, 48]. В то же время, присутствие его в поверхностных водах может быть связано и с природным происхождением, как, например, в термальных источниках [49]. Это вещество может быть продуктом разложения водной растительности [50]. Оно также выявлено в составе метаболитов в листьях табака [51] и обнаружено в достаточно высоких концентрациях в речных водах Ямало-Ненецкого автономного округа [52].

Заключение

Впервые проведен хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла *C. demersum*, произрастающего на территории России, позволивший выявить 121 и идентифицировать 114 ЛНОВ, относящих-

ся к разным группам химических соединений, среди которых преобладали альдегиды, эфиры, спирты и кетоны. Многие из обнаруженных ЛНОВ, по-видимому, выполняют разнообразные функции в регулировании развития *S. demersum* с учетом состояния окружающей среды и взаимоотношений с другими водными организмами. Эти вопросы требуют дальнейших, в том числе экспериментальных, исследований.

Литература

- Inderjit. Algal Allelopathy / Inderjit, Dakshini K.M.M. // The Botanical Review. 1994. V. 60, № 2. P. 182-196.
- Chemical ecology of plants: allelopathy in aquatic and terrestrial ecosystems / Inderjit, Mallik A.U. (eds). Basel: Birkhäuser Verlag, 2002. 272 p.
- Allelopathy: a physiological Process with ecological implications / Reigosa, M.J., Pedrol, N., Gonzales, L. (eds). Springer Dordrecht, The Netherlands. 2006. 637 p.
- Fink P. Ecological functions of volatile organic compounds in aquatic systems // Marine and Freshwater Behaviour and Physiology. 2007. V. 40, № 3. P. 155–168.
- Курашов Е.А. Теоретические и практические аспекты изучения метаболитов макрофитов и их роли в пресноводных экосистемах / Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова, Г.Г. Митрукова // Материалы I(VII) Междунар. конф. по водным макрофитам «Гидробиотаника 2010». Ярославль: «Принт Хаус». 2010. С. 176-178.
- Hu H. Algal-bloom control by allelopathy of aquatic macrophytes—A review / Hu H., Hong Y. // Front. Environ. Sci. Engin. China. 2008. V. 2, № 4. P. 421–438.
- Macías F.A. Allelopathic agents from aquatic ecosystems: potential biopesticides models / Macías F.A., Galindo J.L.G., García-Díaz M.D., Galindo J.C.G. // Phytochem. Rev. 2008. V. 7. P. 155–178.
- Белавская А.П. Водные растения России и сопредельных государств // Тр. Ботан. ин-та им. В.Л. Комарова. СПб., 1994. Вып. 11. 64 с.
- Матвеев В.И. Экология водных растений: учебное пособие / В.И. Матвеев, В.В. Соловьева, С.В. Саксонов. 2-е изд. Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2005. 282 с.
- Qiming X. Chemical composition of essential oils of two submerged macrophytes, *Ceratophyllum demersum* L. and *Vallisneria spiralis* L. / Qiming X., Haidong C., Huixian Z., Daqiang Y. // Flavour Fragr. J. 2006. V. 21. P. 524–526.
- Qiming X. Allelopathic activity of volatile substance from submerged macrophytes on

Таблица 1 (окончание)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C _{ср}
103	3,7,11,15-тетраметил-1,6,10,14-гексадекатетраен-3-ол; [геранилиналоол]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,36	2029	0,24	0,00014
104	4-изопропил-1,7,11-триметил-2,7,11-циклотетрадекатриен-1-ол; [танбергол]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,51	2044	0,32	0,00018
105	5-(5,5,8а-триметил-2-метиледекагидро-1-нафталенил)-3-метил-1-пентен-3-ол; [маноол]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,58	2051	0,42	0,00025
106	бутил 2-пентил-1,2-бензолдикарбоксилат; [1-бутил 2-пентил фталат]	C ₁₇ H ₂₄ O ₄	56,71	2064	0,14	0,00008
107	неидентифицированное <i>m/z</i> 252 [M ⁺], 116 (100)	-	56,93	2086	0,34	0,00020
108	5-(7а-изопропенил-4,5-диметилоктагидро-1Н-инден-4-ил)-3-метил-2-пентеналь	C ₂₀ H ₃₂ O	57,08	2101	0,29	0,00017
109	генэйкозан	C ₂₁ H ₄₄	57,13	2106	0,64	0,00037
110	3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол (фитол)	C ₂₀ H ₄₀ O	57,26	2121	4,93	0,00288
111	Метил октадеканоат	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	57,38	2136	4,81	0,00281
112	5-додецилоксолан-2-он	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	57,48	2149	1,10	0,00065
113	неидентифицированное <i>m/z</i> 260 [M ⁺], 194 (100)	-	57,63	2167	0,47	0,00028
114	1,18-нонадекадиен-7,10-дион	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	57,76	2183	0,52	0,00030
115	андроста-4,6-диен-17-ол-3-он ацетат	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	58,01	2215	0,21	0,00012
116	трикозан	C ₂₃ H ₄₈	58,63	2306	0,29	0,00017
117	этил 1,4а-диметил-7-пропан-2-ил-2,3,4,4b,5,9,10,10а-октагидрофенантрен-1-карбоксилат	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	58,88	2346	0,10	0,00006
118	4,8,12,16-тетраметилгептадекан-4-олид	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	58,96	2359	0,16	0,00009
119	пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	59,86	2503	0,12	0,00007
120	бис (2-этилгексил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [бис(2-этилгексил) фталат]	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	60,21	2551	0,43	0,00025
121	гептакозан	C ₂₇ H ₅₆	61,56	2703	0,07	0,00004
ВСЕГО					100,00	0,05847

Примечания: 1) курсивом выделены вещества, совпадающие с веществами эфирного масла *S. demersum*, произрастающего на территории Китая (КНР) [10]; их процентное содержание указано в скобках в графе относительного содержания веществ; 2) для некоторых веществ в квадратных скобках указаны тривиальные или наиболее часто употребляемые наименования; 3) «-» – формула неизвестна.

- Microcystin aeruginosa / Qiming X., Haidong C., Huixian Z., Daqiang Y. // *Acta Ecologica Sinica* 2006. V. 26. № 11. P. 3549-3554.
12. ГОСТ 24027.2–80 Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. М.: Изд-во стандартов, 1980. 31 с.
13. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 2000. 664 с.
14. Lanciotti R. Application of Hexanal, (E)-2-Hexenal, and Hexyl Acetate To Improve the Safety of Fresh-Sliced Apples / Lanciotti R., Belletti N., Patrignani F., Gianotti A., Gardini F., Guerzoni M.-E. // *J. Agric. Food Chem.* 2003. V. 51. P. 2958–2963.
15. Рощина В.Д. Выделительная функция высших растений / В.Д. Рощина, В.В. Рощина М.: Наука, 1989. 214 с.
16. Fall R. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry / Fall R., Karl T., Hansel A., Jordan A., Lindinger W // *Journal of Geophysical Research.* 1999. V. 104. № D13. P. 15963–15974.
17. Arimura G. Chemical and Molecular Ecology of Herbivore-Induced Plant Volatiles: Proximate Factors and Their Ultimate Functions / Arimura G., Matsui K., Takabayashi J. // *Plant Cell Physiol.* 2009. V. 50. № 5. P. 911–923.
18. Hu Z. Aldehyde Volatiles Emitted in Succession from Mechanically Damaged Leaves of Poplar Cuttings / Hu Z., Shen Y., Luo Y., Shen F., Gao H., Gao R. // *Journal of Plant Biology.* 2008. V. 51. № 4. P. 269-275.
19. Watson S.B., Caldwell G., Pohnert G. Fatty Acids and Oxylipins as Semiochemicals // *Lipids in Aquatic Ecosystems* / Watson S.B., Caldwell G., Pohnert G. // Arts M.T., Brett M.T., Kainz M.J., eds. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. P. 65-91.
20. Hatanaka A. The biogenesis of green odour by green leaves // *Phytochemistry.* 1993. V. 34. P. 1201–1218.
21. Arey J. The emission of (Z) -3-hexen-1-ol, (Z) -3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species / Arey J., Winer A. M., Atkinson R., Aschmann S. M., Long W. D., Morrison C. L. // *Atmos. Environ. Part A.* 1993. № 25A. P. 1063–1075.
22. Balderrama N. Different functions of two alarm substances in the honeybee / Balderrama N., Nunez J., Guerrieri F., Giurfa M. // *J. Comp. Physiol. A.* 2002. V. 188. P. 485–491.
23. Nylund G.M. Seaweed defence against bacteria: a poly-brominated 2-heptanone from the red alga *Bonnemaisonia hamifera* inhibits bacterial colonization / Nylund G.M., Cervin G., Persson E., Hermansson M., Steinberg P.D., Pavia H. // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2008. V. 369. P. 39-50.
24. Watson S.B. Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity // *Phycologia.* 2003. V. 42. № 4. P. 332-350.
25. Jüttner F. Odour compounds of the diatom *Cocconeis scutellum*: effects on benthic herbivores living on *Posidonia oceanica* / Jüttner F., Messina P., Patalano C., Zupo V. // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2010. V. 400. P. 63-73.
26. Pickett J.A. cis-Jasmone as an allelopathic agent through plant defence induction / Pickett J.A., Birkett M.A., Bruce T.J.A., Chamberlain K., Gordon-Weeks R., Matthes M.C., Moraes C.B., Napier J.A., Smart L.E., Wadhams L.J., Woodcock C.M. Электронный ресурс: http://www.regional.org.au/au/allelopathy/2005/1/3/2481_pickettja.htm.
27. Arnold T.M. Evidence for methyl jasmonate-induced phlorotannin production in *Fucus vesiculosus* (Phaeophyceae) / Arnold T.M., Targett N.M., Tanner C.E., Hatch W.I., Ferrari K.E. // *J. Phycol.* 2001. V. 37. P. 1026–1029.



28. Wittstock U. Constitutive plant toxins and their role in defense against herbivores and pathogens / Wittstock U., Gershenzon J. // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2002. V. 5. P.300–307.
29. Michael A. Birkett. Woodcock New roles for cis-jasmone as an insect semiochemical and in plant defense / Michael A. Birkett, Colin A.M. Campbell, Keith Chamberlain, Emilio Guerrieri, Alastair J. Hick, Janet L. Martin, Michaela Matthes, Johnathan A. Napier, Jan Pettersson, John A. Pickett, Guy M. Poppy, Eleanor M. Pow, Barry J. Pye, Lesley E. Smart, George H. Wadhams, Lester J. Wadhams, Christine M. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2000. V. 97, № 16. P. 9329–9334.
30. Bi H.H. Rice allelopathy induced by methyl jasmonate and methyl salicylate / Bi H.H., Zeng R.S., Su L.M., An M., Luo S.M. // *J. Chem. Ecol.* 2007. V. 33. P. 1089-1103.
31. Christov C. Influence of temperature and methyl jasmonate on *Scenedesmus incrustatus* / Christov C., Pouneva I., Bozhkova M., Toncheva T., Fournadzieva S., Zafirova T. // *Biol. Plant.* 2001. Vol. 44. P. 367–371.
32. Czerpak R. Jasmonic acid affects changes in the growth and some components content in the alga *Chlorella vulgaris* / Czerpak R., Piotrowska A., Szulecka K. // *Acta Physiologiae Plantarum.* 2006. V. 28, № 3. P. 195-203.
33. Piotrowska A. Changes in the Growth, Chemical Composition, and Antioxidant Activity in the Aquatic Plant *Wolffia arrhiza* (L.) Wimm. (Lemnaceae) Exposed to Jasmonic Acid / Piotrowska A., Bajguz A., Czerpak R., Kot K. // *J. Plant. Growth. Regul.* 2010. V. 29. P. 53–62.
34. Кирпенко Н.И. Экзогенные метаболитные комплексы двух синезеленых водорослей в моно- и смешанной культурах / Н.И. Кирпенко, Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова // *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол.* 2010. № 2(43). С. 241- 244.
35. Ashton F.M. Spike-rush (*Eleocharis* spp.): a source of allelopathic for the control of undesirable aquatic weeds / Ashton F.M., Ditomasco J.M., Anderson L.W.J. // *J. Aquat. Plant Managem.* 1984. V. 22. P. 52–56.
36. Bouvier F. Oxidative tailoring of carotenoids: a prospect towards novel functions in plants / Bouvier F., Isner J-C., Dogbo O., Camara B. // *Trends in Plant Science.* 2005. V. 10, № 4. P. 187-194.
37. Iordache A. Characterization of some plant extracts by GC–MS / Iordache A, Culea M., Gherman C., Cozar O. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 2009. V. 267. P. 338–342.
38. The Pherobase: Database of Pheromones and Semiochemicals // Электронный ресурс: <http://www.pherobase.com>.
39. Zhao Y. Essential oil of *Actinidia macrosperma*, a catnip response kiwi endemic to China / Zhao Y., Wang X., Wang Z., Lu Y., Fu C., Chen S. // *Journal of Zhejiang University – Science B.* 2006. V. 7. № 9. P. 708-712.
40. Lamikanra O. Effect of storage on some volatile aroma compounds in fresh-cut cantaloupe melon / Lamikanra O., Richard O. A. // *J. Agric. Food Chem.* 2002. V. 50. P. 4043–4047.
41. Juttner F. Nor-carotenoids as the major volatile excretion products of *Cyanidium* // *Z. Naturforsch. (Sect. C).* 1979. V. 34. P. 186–191.
42. DellaGreca M. Isolation and Phytotoxicity of Apocarotenoids from *Chenopodium album* / DellaGreca M., Di Marino C., Zarrelli A., D'Abrosca B. // *J. Nat. Prod.* 2004. V. 67. P. 1492–1495.
43. Xuan T.D. Identification of Phytotoxic Substances from Early Growth of Barnyard Grass (*Echinochloa crusgalli*) Root Exudates / Xuan T.D., Chung M., Khanh T.D., Tawata S. // *J. Chem. Ecol.* 2006. V. 32. P. 895–906.
44. Roy R.N. Dibutyl phthalate, the bioactive compound produced by *Streptomyces albidoflavus* 321.2 / Roy R.N., Laskar S., Sen S.K. // *Microbiological Research.* 2006. V. 161, № 2. P. 121–126.

Ключевые слова:

Ceratophyllum demersum,
летучие
низкомолекулярные
органические
вещества,
газовая хромато-
масс-спектрометрия



45. Курашов Е.А. Компонентный состав низкомолекулярных органических веществ мицелия грибов *Trametes pubescens* и *Flammulina velutipes* / Е.А. Курашов, Е.П. Ананьева, Ю.В. Крылова // Микология и фитопатология. 2012. Т. 46. Вып. 2. (в печати).
46. Kupfer R. Lung toxicity and tumor promotion by hydroxylated derivatives of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) and 2-tert-butyl-4-methyl-6-iso-propylphenol: correlation with quinone methide reactivity / Kupfer R., Dwyer-Nield L.D., Malkinson A.M., Thompson J.A. // Chem Res Toxicol. 2002. V.15. № 8. P. 1106-12.
47. Labunska I. Russian refuse III. Investigation of organic and heavy metal contaminants input and distribution in selected rivers of the Russian Federation / Labunska I., Brigden K., Santillo D., Kiselev A., Johnston P. // Greenpeace Research Laboratories Technical Note. 2011. №.4. 32 p. Электронный ресурс: <http://www.greenpeace.to/greenpeace/wp-content/uploads/2011/09/Russian-Refuse-III.pdf>.
48. Brown D.R. Artificial Turf: Exposures to ground-up rubber tires. Athletic fields. Playgrounds. Gardening mulch. Environment and Human Health, Inc. 2007. 36 p.
49. Gonzalez-Barreiro C. Occurrence of soluble organic compounds in thermal waters by ion trap mass detection / Gonzalez-Barreiro C., Cancho-Grande B., Araujo-Nespereira P., Cid-Fernandez J.A., Simal-Gandara J. // Chemosphere. 2009. V. 75. P. 34–47.
50. Deroux J.M., Gonzalez C., Le Cloirec P., Kovacsik G. Analysis of extractable compounds in water by gas chromatography mass spectrometry: applications to surface water / Deroux J.M., Gonzalez C., Le Cloirec P., Kovacsik G. // Talanta. 1996. V. 43. P. 365–380.
51. Peng F. Comparison of different extraction methods: steam distillation, simultaneous distillation and extraction and headspace co-distillation, used for the analysis of the volatile components in aged flue-cured tobacco leaves / Peng F., Sheng L., Liu B., Tong H., Liu S. // Journal of Chromatography A. 2004. V. 1040. № 1. P. 1–17.
52. Статистический анализ результатов мониторинга химического состава поверхностных вод Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа. Научный отчет TR-07-2003. Лаборатория статистического контроля качества, прикладной статистики и хемометрики / Воронеж, 2003. 50 с. Электронный ресурс: <http://www.igoraristov.narod.ru/references/TR07.pdf>.



E.A. Kurashov, Y.V. Krilova, G.G. Mitrukova

COMPONENT COMPOSITION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS OF LOW MOLECULAR WEIGHT *CERATOPHYLLUM DEMERSUM* L

Gas chromatography-mass spectrometric analysis of essential oil of *Ceratophyllum demersum* growing in Russia has been performed for the first time. 121 volatile low-molecular organic substances were outlined, among

them 114 substances were identified. These substances belong to different groups of chemical compounds, including aldehydes (26.2%), esters (24.9%), alcohol (19.4%) and ketones (14%). Special attention is paid to the discussion of these substances with

pronounced biological and ecological function.

Key words: *Ceratophyllum demersum*, low molecular weight, volatile organic compounds, gas chromatography, mass spectrometry

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗВЕШЕННЫХ МИКРОЧАСТИЦ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

г. Хабаровск

Приведены результаты исследования нано- и микрочастиц атмосферных взвесей, содержащихся в снеге г. Хабаровск зимой 2011-2012 гг. Показано применение лазерного анализатора частиц для изучения качественного и количественного состава взвесей атмосферных осадков. Выявлено распределение взвешенных в воздухе частиц различных размеров и генезиса в различающихся антропогенной нагрузкой районах города.

Введение

Взвешенные в атмосфере частицы оказывают существенное влияние на качество воздуха, климат и, несомненно, влияют на живые организмы, обитающие на Земле. Исследование продолжает серию работ, посвященных сбору данных о количественном (гранулометрическом и фракционном), а также качественном (минералогическом и химическом) составе взвесей городов Дальнего Востока [1, 2].

С использованием метода гранулометрического анализа взвесей, находящихся в атмосферных осадках, проведен минералогический анализ.

Материалы и методы исследования

Пробы снега собирались в момент снегопада зимой 2011 г. на шести станциях в г. Хабаровск, различающихся экологическими условиями по созданной нами методике [3]. Гранулометрический анализ осуществляли на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTech (фирма Fritsch). Наиболее экологически напряженными являются станции, находящиеся в Центральном районе (отмечено максимальное скопление автотранспорта), районе Железнодорожного вокзала и Нефтепере-

К.С. Голохваст*,
кандидат
биологических наук,
доцент кафедры
нефтегазового дела
и нефтехимии,
Инженерная школа,
ФГАОУ ВПО
Дальневосточный
федеральный
университет

Е.А. Алейникова,
аспирант, ФГБОУ
ВПО Тихоокеанский
государственный
университет

П.А. Никифоров,
кандидат технических
наук, старший
преподаватель
кафедры технологии
металлов
и металловедения,
Инженерная школа,
ФГАОУ ВПО
Дальневосточный
федеральный
университет



рабатывающего завода. Все территории с высоким уровнем техногенного воздействия, расположены в черте города.

Станция отбора № 1 Парк «Динамо» расположена в Центральном районе г. Хабаровск (ул. Карла Маркса, 62), в зоне негативного техногенного воздействия в «красном» квадрате, образованном пересечением четырех магистралей. Точка в Парке была выбрана в зоне с максимальной проходимость населения.

Станция отбора № 2 находится в районе Хабаровского нефтеперерабатывающего завода (ул. Metallistov, 17).

В Краснофлотском районе г. Хабаровск отбор проб снега осуществлялся в районе Детского санатория Амурский (ст. № 3). Оказываемое техногенное воздействие на данную территорию минимальное, поскольку она удалена от действующих источников загрязнения и интенсивность автотранспортного движения в этом районе минимальна.

Станция отбора № 4 расположена по ул. Ухтомского, в районе Железнодорожного вокзала г. Хабаровск.

* Адрес для корреспонденции: droopy@mail.ru

Отбор проводился в зоне воздействия ТЭЦ-3, расположенной в пригороде.

Станция отбора № 6 также расположена в районе Парка «Динамо», в зоне «Покоя», с минимальной посещаемостью населения.

Отбор проб проводился по указанным точкам дважды: 23.12.2011 г. (станции 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6) и 25.12.2011 г. (станции 2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 2-5, 2-6).

Метеоусловия в г. Хабаровск на 23.12.2011 г. и 25.12.2011 г. приведены в *табл. 1*.

Результаты и их обсуждение

Согласно нашей классификации [1], аэрозольные частицы разделяются по размерам на пять классов: 1) от 0,1 до 1 мкм (соответствует PM1), 2) от 1 до 10 (соответствует PM10), 3) от 10 до 50 мкм, 4) от 50 до 100 и 5) более 100 мкм.

Размеры и процентное соотношение фракций в пробах взвеси показаны на рис. 1-10, данные о распределении частиц по фракциям получены на анализаторе для каждой из станций.

Обобщает эти рисунки *табл. 2*, позволяющая увидеть картину полностью. Как можно видеть, частицы с диаметром менее 10 мкм в

А.Н. Гульков,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

Н.К. Христофорова,
доктор биологических наук, профессор кафедры общей экологии, Школа естественных наук, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

достаточно значимом количестве встречаются в районах 1-3, 1-4, 2-1, 2-2 и 2-5.

Наибольшее количество мелких частиц, взвешенных в атмосферном воздухе, выявлено в районах 2.1. В данных районах в воздухе содержатся самые опасные для здоровья человека фракции [4]. Это можно объяснить повышенным грузопотоком транспорта на перегоне ул. Карла Маркса и максимальным количеством пробок на дороге.

На станциях отбора проб 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 2-2, 2-4 и 2-5, было отмечено довольно высокое содержание взвесей с размером от 10 до 50 мкм.

Наиболее крупные частицы взвесей (до 1 мм) встречались в образцах из районов 1.6, 2.6 (Парк «Динамо»), 2.3 (Детский санаторий), 2.4 (Железнодорожный вокзал), как наиболее благоприятных районов для проживания.

Более детальные физические характеристики частиц взвеси, обнаруженных в снеге, которые также получены с помощью лазерного анализатора, приведены в *табл. 3*.

Следует обратить внимание на то, что частицы наиболее мелкого размерного состава обладают огромной удельной площадью поверхности (до 14421,33 см²/см³ в районе 2-1) и могут сорбировать на себе токсические вещества.

Таблица 1

Основные метеопараметры в течение дня отбора (min, max)

Дата	T, °C (min, max)	Po, мм. рт. ст. (min, max)	Относительная влажность, % (min, max)	Направление ветра, румбы (смена один раз в 3 ч)	Средняя скорость ветра за 2-минутный период на высоте 10-12 м над земной поверхностью, м/с (min, max)
23.12.2011 г.	-17,2; -19,7	756,4; 758	80; 84	ЗСЗ; З; З; ЗСЗ; З; ЗСЗ; ШТЛ; С	0; 4
Снег непрерывный слабый				Общая облачность 100 %	
25.12.2011 г.	-11,1; - 19,1	753,4; 757,1	81; 87	ЗСЗ; ЗСЗ; З; ЗСЗ; З; ЗЮЗ; ЗЮЗ; ЗЮЗ	2; 4
Снег непрерывный от слабого до умеренного				Общая облачность 100 %	



Станция 1-1.

Характеризуется наличием 3 фракций.

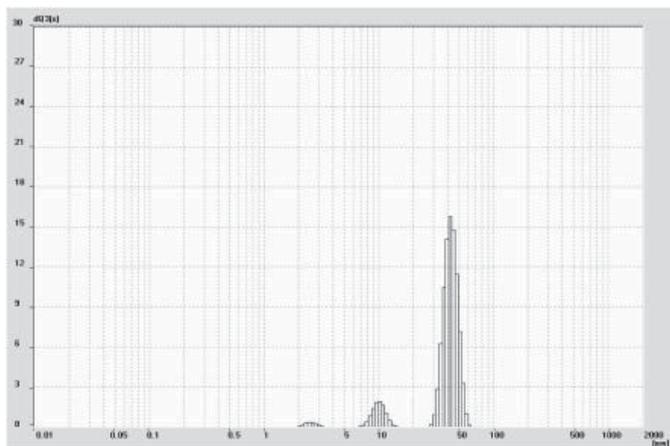


Рис. 1. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 1-1.

Станция 1-2.

Характеризуется наличием 4 фракций.

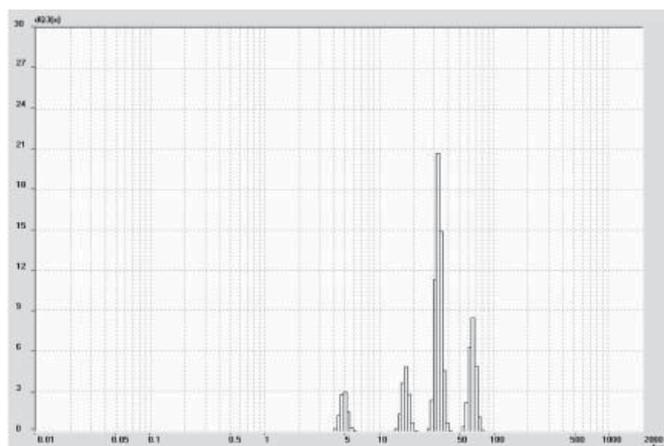


Рис. 2. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 1-2.

Станция 1-3.

Характеризуется наличием 2 фракций.

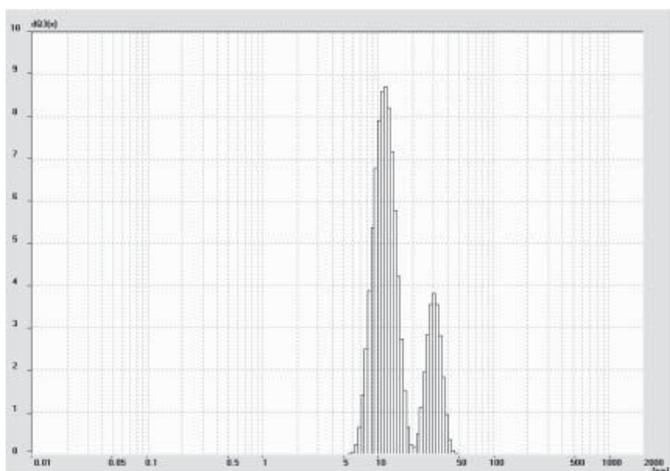


Рис. 3. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 1-3.

Станция 1-4.

Характеризуется наличием 3 фракций.

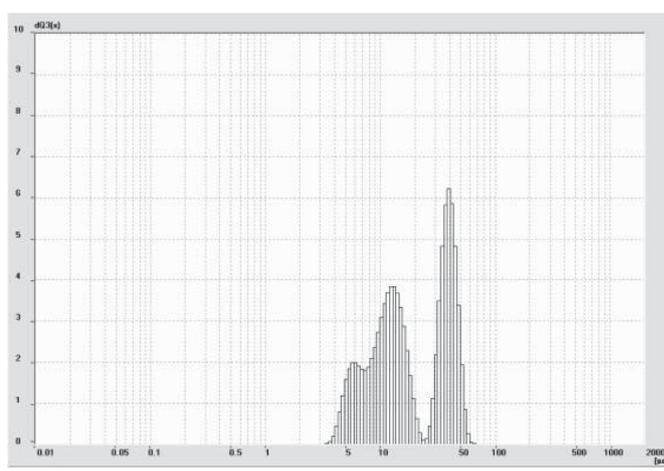


Рис. 4. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 1-4.

Станция 1-5.

Характеризуется наличием 8 фракций.

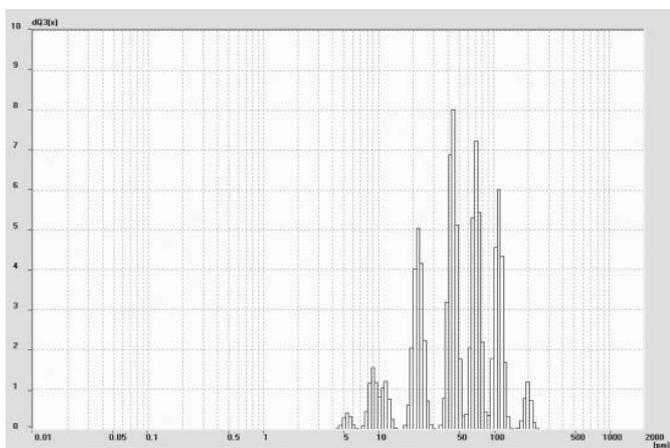


Рис. 5. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 1-5.

Станция 1-6.

Характеризуется наличием 5 фракций.

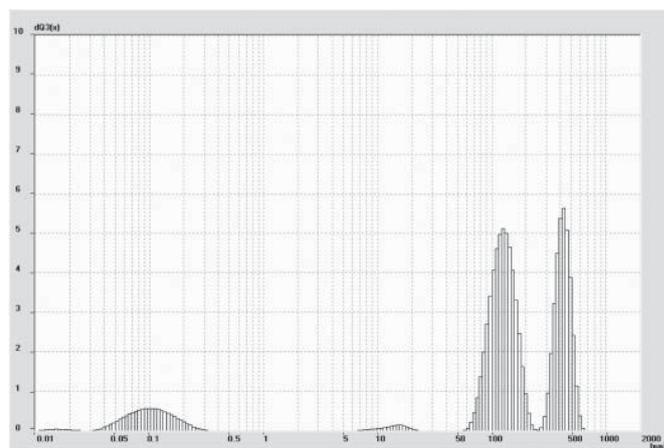


Рис. 6. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 1-6.

Станция 2-1.

Характеризуется наличием 1 фракции.

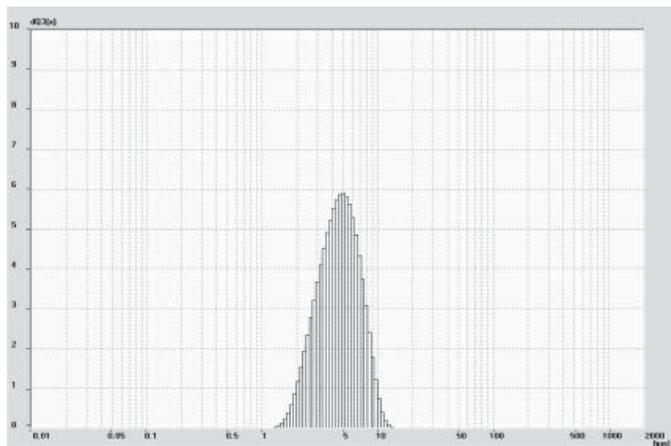


Рис. 7. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 2-1.

Станция 2-2.

Характеризуется наличием 3 фракций.

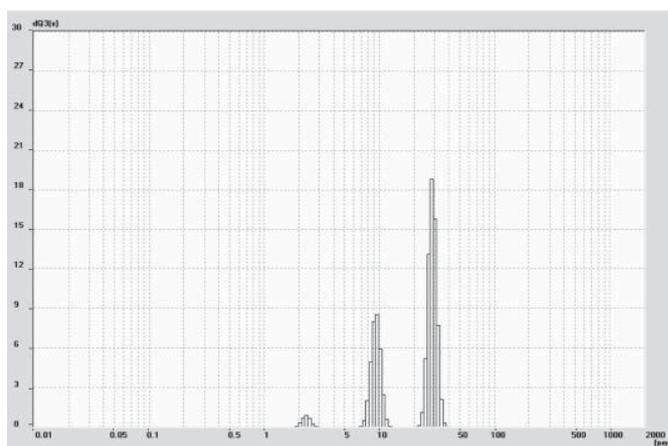


Рис. 8. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 2-2.

Станция 2-3.

Характеризуется наличием 5 фракций.

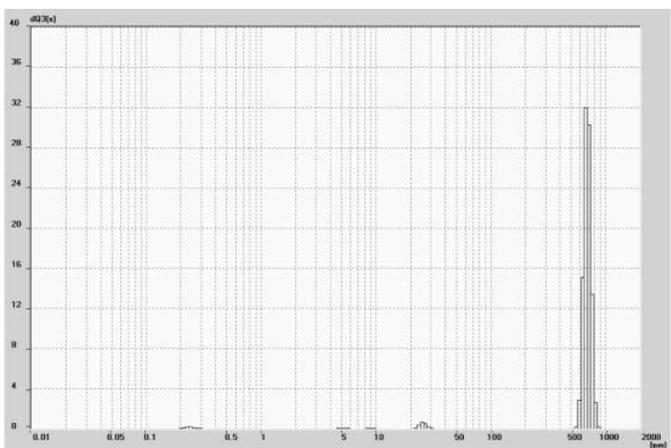


Рис. 9. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 2-3.

Станция 2-4.

Характеризуется наличием 8 фракций.

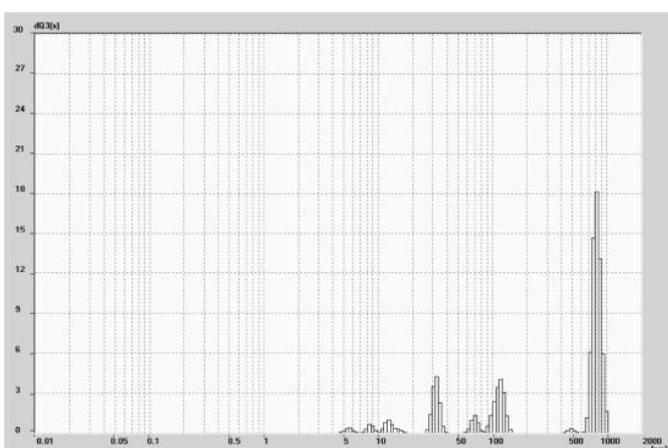


Рис. 10. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 2-4.

Станция 2-5.

Характеризуется наличием 4 фракций.

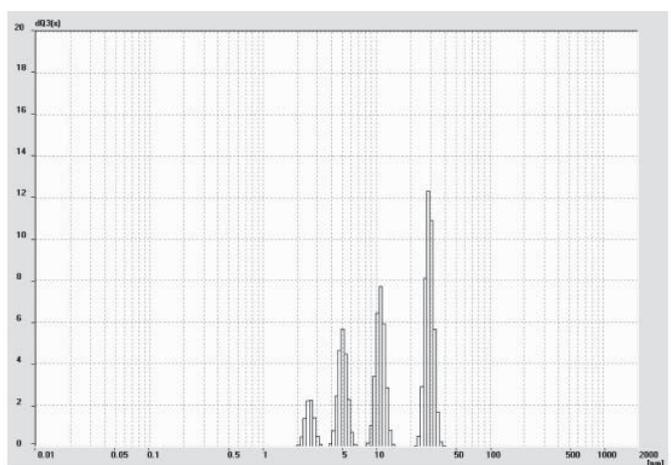


Рис. 11. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 2-5.

Станция 2-6.

Характеризуется наличием 2 фракций.

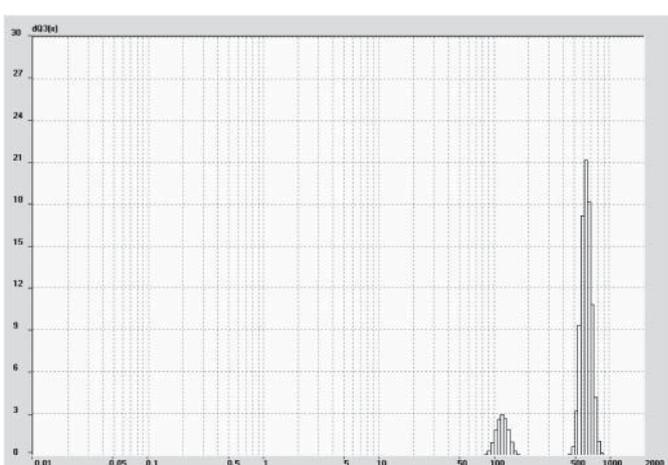


Рис. 12. Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из станции 2-6.

Таблица 2

Распределение частиц в снеге по фракциям на станциях отбора проб*

Фракция и Ж	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
1 0,1-1						0,01-0,03 1 % 0,04-0,4 8%			0,2-0,3 2 %			
2	3-4 2 %	4-6 9 %	5-25 77 %	4-8 18 %	4-6 2 %	7-30 3 %	2-10 100%	3-4 3 %	5 1 %	5-7 2 %	3-4 8 %	
					7-10 5 %			8-10 2 %	8-10 3 %	4-6 21 %		
3	10-20 10 %	20-30 15 %	25-50 23 %	30-50 44 %	10-20 4 %	25-40 69 %	3-40 4 %	10-25 5 %	3-40 4 %	10-25 5 %	9-20 28 %	
					30-50 88 %			35-45 55 %		40-50 25 %	30-40 12 %	30-40 43 %
4		50-90 21 %			60-90 22 %							
5 более 100					100-200 18 %	60-200 52 %			600-800 89 %	100-200 16 %	100-200 16 %	90-200 14 %
					250-300 6 %					500 1 %		

* - черным выделены наиболее опасные фракции, голубым – опасные, серым – фракции средней опасности и без выделения – относительно безопасные.

Таблица 3

Физические параметры частиц взвеси, содержащихся в снеге в различных районах г. Хабаровск

Параметры /район	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
Средний арифметический диаметр, мкм	38,81	35,90	16,02	22,89	60,25	776,31	4,90	21,76	671,92	525,50	16,72	563,74
Мода, мкм	42,76	32,97	11,66	41,20	44,38	1003,37	4,96	28,42	666,99	803,03	30,62	619,27
Медиана, мкм	41,36	32,88	12,35	15,65	47,74	943,33	4,62	26,93	689,34	749,55	11,47	619,94
Отклонение, мкм ²	149,67	352,59	75,99	231,03	1739,54	80737,21	3,81	100,99	17325,57	138224,48	125,89	37020,20
Среднеквадратичное отклонение, мкм	12,23	18,77	8,71	15,20	41,70	284,14	1,95	10,04	131,63	371,78	11,22	192,40
Коэффициент отклонения, %	31,51	52,29	54,41	66,39	69,22	36,60	39,85	46,16	19,59	70,74	67,11	34,13
Удельная поверхность, см ² /см ³	2267,1	2773,28	4632,21	4430,55	1837,48	144,29	14421,33	4227,02	2401,31	813,49	6943,23	154,47

Заключение

Полученные данные позволяют провести первичное эколого-гигиеническое районирование г. Хабаровск по содержанию микрочастиц атмосферных взвесей.

Необходимо также отметить, что одно из самых интересных наблюдений – это сохранение общих тенденций в одних и тех же станциях отбора в разные временные точки. Например, в пробах со станций 1-6 (23.12.2011 г.) и 2-6 (25.12.2011 г.) сохраняется преобладающий диапазон разброса (88 % частиц от 60 до 600 мкм на станции 1-6 и 100 % частиц от 90 до 900 мкм на станции 2-6), но изменяется число и соотношение фракций.

Следует указать и станции, в которых пробы, собранные в разные дни (23.12.2011 г. и 25.12.2011 г.) отличаются достаточно сильно (например, 1-3 и 2-3). Становится понятным, что при установлении гранулометрических характеристик в тех или иных районах можно говорить лишь о преобладающих размерах или фракциях, поскольку на данные показатели влияет огромное количество факторов как постоянных (климат, направление ветра, сезонность (табл.1)), так и временных (техногенных – строительство дорог, появление новых предприятий с большим выбросом и природных – пыльные бури и тайфуны).

Более подробная характеристика взвесей г. Хабаровск с привязкой к источникам пыле-

ния будет опубликована после качественно-го минералогического и вещественного анализа.

Литература

1. Голохваст К.С. Анализ нано- и микрочастиц, содержащихся в снеге г. Владивосток / К.С. Голохваст, Н.К. Христофорова, П.Ф. Кику, А.М. Паничев, Е.Г. Автомонов, П.А. Никифоров, А.Н. Гульков // Вода: химия и экология, 2011. № 9. С. 81-86.
2. Голохваст К.С. Первые данные по вещественному составу атмосферных взвесей Владивостока / К.С. Голохваст, И.Ю. Чекрызов, А.М. Паничев, П.Ф. Кику, Н.П. Христофорова, А.Н. Гульков // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 1(8). С. 1853-1857.
3. Патент на полезную модель № 100263. Устройство для исследования природных взвесей в воздухе. Голохваст К.С., Гульков А.Н., Паничев А.М. Опубликовано 10.12.2010. Бюл. № 34.
4. Хотимченко С.А. Проблема обеспечения безопасности наноразмерных объектов для здоровья человека / С.А. Хотимченко, И.В. Гмошинский, В.А. Тутельян // Гигиена и санитария. 2009. № 5. С. 7–11.



K.S. Golokhvast, E.A. Aleinikova, P.A. Nikiforov, A.N. Gulkov, N.K. Khristoforova

SIZE ANALYSIS OF SUSPENDED MICRO PARTICLES IN RAINFALLS OF Khabarovsk CITY

The results of the study of air nano- and microparticles contained in snow of Khabarovsk in the winter 2011-2012 are presented. Application of the laser particle

analyzer for qualitative and quantitative composition study was proved to be effective. Distribution of air particles of different sizes and origin around the city was mapped.

Key words: suspensions, microparticles, PM10, PM4, PM2.5, PM1, environmental factor