

Название журнала	<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	8



	Название статьи	Страницы	Цит.
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>			
	<b>ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ НИТРИФИКАЦИИ В МАЛЫХ ЭВТРОФНЫХ ВОДОТОКАХ</b> Чеснокова С.М., Злывко А.С.	3-7	1
	<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОПУСТИМОГО БЕЗВОЗВРАТНОГО ИЗЪЯТИЯ РЕЧНОГО СТОКА И УСТАНОВЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ПОПУСКА В ГОРЬКОВСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ</b> Клевакин А.А., Логинов В.В., Минин А.Е., Постнов Д.И.	8-15	0
	<b>О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ СРЕДНЕГО КАСПИЯ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ В СЕВЕРНОМ КАСПИИ</b> Брезгунов В.С., Бреховских В.Ф., Монахов С.К., Волкова З.В.	16-21	2
<b>МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ</b>			
	<b>ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ НА ТЕРРИТОРИИ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ</b> Беспалова Е.В.	22-28	0
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>			
	<b>ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДА</b> Гайфуллин А.А., Петров А.М., Тунцева С.Н., Хайруллин А.Т., Зарифянова М.З.	29-33	0
	<b>ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО МЕТАНА В БАРБОТАЖНЫХ ДЕГАЗАТОРАХ</b> Глазков Д.В.	34-38	1
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>			
	<b>ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КВАЛИМЕТРИИ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА</b> Розенталь О.М.	39-52	1
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>			
	<b>ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ВОДНЫМИ РАСТЕНИЯМИ ROTAMOGETON PERFOLIATUS L., CERATORPHYLLUM DEMERSUM L. ВОЛГОГРАДСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА</b> Кочеткова А.И.	64-68	2
	<b>ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ ПСКОВСКОГО ОЗЕРА</b> Михайлова К.Б.	69-73	0
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>			
	<b>СОРБЦИЯ ИОНОВ <math>CU^{2+}</math> И <math>NI^{2+}</math> ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АНИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА</b> Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И.	74-79	0
	<b>ИССЛЕДОВАНИЕ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭС В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ПРИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ</b> Николаева Л.А., Недзвецкая Р.Я.	80-84	4
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>			
	<b>ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕТОЧНЫХ СТенок ДРОЖЖЕЙ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ</b> Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М.	85-90	1

**ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

	<b>О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ФОНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЕГО ДЕЙСТВИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ. ЧАСТЬ 1</b> <i>Артамонов А.А., Пруцкая Л.Д., Мисин В.М.</i>	<b>91-96</b>	<b>0</b>
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>			
	<b>ИЗМЕНЕНИЕ ЗООПЛАНКТОНА ПО ПРОДОЛЬНОМУ ПРОФИЛЮ РЕКИ РАЗДАН, АРМЕНИЯ</b> <i>Айрапетян А.О.</i>	<b>97-101</b>	<b>0</b>
	<b>ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ТОРГОВОГО КОМПЛЕКСА Г. РОСТОВ-НА-ДОНУ</b> <i>Акын Л.Г., Алешин В.С.</i>	<b>102-106</b>	<b>0</b>
	<b>ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДЫ НА ДВИЖЕНИЕ СПОРТИВНЫХ ЛОДОК</b> <i>Маклаков Д.В., Зарипов Ш.Х., Краснов С.И.</i>	<b>107-109</b>	<b>0</b>
	<b>ИСКУССТВЕННЫЕ ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ КАК ЭЛЕМЕНТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА ПРОИЗВОДСТВА</b> <i>Кель Л.С.</i>	<b>110-114</b>	<b>1</b>
	<b>ЭЛЕКТРООБРАБОТКА ЖИДКОСТЕЙ В НЕОДНОРОДНОМ ПОЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРООКСИДИ АНОДНО-РАСТВОРЯЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОДОВ</b> <i>Мамедов Г.Ш., Гафаров Г.А.</i>	<b>115-118</b>	<b>1</b>

# ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ НИТРИФИКАЦИИ В МАЛЫХ ЭВТРОФНЫХ ВОДОТОКАХ

**Изучена пространственно-временная динамика загрязнения рек Содышка и Каменка соединениями азота и фосфора, уровня трофности и качества, интенсивности процессов нитрификации и токсичности вод. Рассмотрены корреляционные зависимости между некоторыми гидрохимическими параметрами, интенсивностью процессов нитрификации и токсичностью воды.**

## Введение

**А**нтропогенному эвтрофированию в настоящее время подвержена значительная часть поверхностных вод РФ [1]. Особенно интенсивно эти процессы протекают в водных объектах урбанизированных территорий, так как во всех городах России, за исключением Москвы и отчасти Санкт-Петербурга, ливневые стоки по загрязнению немногим отличающиеся от канализационных, сбрасываются в реки без всякой очистки.

Эвтрофирование вызывает изменение структуры гидробиоценоза и ухудшение качества воды, что делает водный объект непригодным для любого вида пользования. Кроме того, эвтрофирование способствует дополнительному образованию органических веществ в экосистеме, что приводит к нарушению кислородного режима и создает условия для интенсивного развития патогенной микрофлоры и сине-зеленых водорослей – продуцентов токсичных галогенметанов [2]. Всё это приводит к нарушению кислородного режима, подавлению деятельности микробиоценоза, нарушению процессов трансформации загрязняющих веществ и токсификации водных объектов.

Так как приоритетными загрязнителями эвтрофных водотоков являются соединения биогенных элементов, представляло интерес

исследование зависимостей качества и трофности вод от концентрации различных форм этих элементов, а также исследование процессов самоочищения от данных элементов с участием микробиоценоза и оценка уровня токсичности этих водотоков. Объектом нашего исследования явилась р. Содышка.

Р. Содышка протекает по северо-западной окраине г. Владимир, является правобережным притоком р. Рпень. Длина водотока 22 км, площадь водосбора 82,7 км<sup>2</sup>. Основными источниками загрязнения вод реки являются ОАО «Птицефабрика Центральная», ОАО «Птицефабрика Юрьевецкая», ОАО «Владимирский моторно-тракторный завод», МУП «Владимирводоканал», канализационные стоки поселка РТС, ливневые стоки с коллективных садов, окрестных деревень, жилого массива и промзоны Октябрьского района г. Владимир, а также стоки с федеральной трассы Москва – Нижний Новгород. В истоке р. Содышка находятся очистные сооружения птицефабрик и промплощадка компостирования птицефабрики «Центральная», а в устье (с. Сновицы) расположено пастбище крупного рогатого скота.

В пятидесятых годах прошлого столетия на реке была построена плотина. Образовалось водохранилище площадью 102 га. В последние годы вода реки интенсивно используется для полива в многочисленных садовых товариществах, расположенных на всем протяжении водотока и водохранилища. Летом водохранилище используется как рекреационный объект.

Приоритетными загрязнителями экосистемы р. Содышка являются соединения азота и фосфора. Исходя из этого, целью данной работы являлась оценка уровня трофности и качества воды по степени насыщения воды кислородом (СНК, %), концентрациям био-

**С.М. Чеснокова,**  
кандидат химических наук, профессор кафедры экологии, ФГБОУ ВПО Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

**А.С. Злывко\*,**  
аспирант, ФГБОУ ВПО Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

\* Адрес для корреспонденции: alex\_zlyvko@mail.ru

генных элементов и исследование процессов нитрификации, как одного из факторов самоочищения экосистемы от ионов аммония, а также изучение корреляционных зависимостей между интенсивностью процессов нитрификации, гидрохимическими параметрами и токсичностью воды.

## Материалы и методы исследования

Оценку уровня трофности водотока и качества вод проводили по параметрам, приведенным в работе [3].

Интенсивность процессов нитрификации ( $I_{\text{нитр}}$ , %) в воде рассчитывали по соотношению концентраций азота нитратного к азоту общему минеральному [4].

$$I_{\text{нитр}} = \text{NNO}_3^- / (\text{NNO}_3^- + \text{NNO}_2^- + \text{NNH}_4^+),$$

где

$\text{NNO}_3^-$  – концентрация азота нитратного, мг/дм<sup>3</sup>;

$\text{NNO}_2^-$  – концентрация азота нитритного, мг/дм<sup>3</sup>;

$\text{NNH}_4^+$  – концентрация азота аммонийного, мг/дм<sup>3</sup>.

Отбор проб воды в водотоках осуществляли по ГОСТ 51592-2000 в следующих пунктах (створах) р. Содышка: 1 – исток (с. Семеновское), 2 – до птицефабрики «Юрьевецкая», 3 – после птицефабрики «Юрьевецкая», 4 – с. Спасское, 5 – п. РТС, 6 – водохранилище (со стороны с. Богослово), 7 – коллективные сады, 8 – устье (с. Сновицы).

Концентрацию нитратного и нитритного азота определяли потенциометрически с использованием нитрат- и нитрит-селективных электродов (ГОСТ 29270-95) на универсальном иономере «Эксперт-001», аммонийный азот определяли фотометрически по окраске комплекса с реактивом Несслера на

**Ключевые слова:**  
эвтрофные водотоки,  
интенсивность  
нитрификации,  
уровень загрязнения  
и качество вод,  
токсичность,  
корреляционные  
зависимости

фотометре КФК-3 (ПНД Ф 14.1:2.1-95), фосфаты – фотометрически по окраске восстановленной фосфорномолибденовой кислоты на фотометре КФК-3 (ПНД Ф 14.1:4.248-07 11.07.2007), токсичность вод – по величине изменения биолюминесценции лиофилизированных люминесцентных бактерий «Эколюм» с помощью биолюминометра «Биотокс-10М». Оценка токсичности с этим тест-объектом основана на определении величины изменения биолюминесценции бактерий при действии токсичных веществ, содержащихся в исследуемой воде, по сравнению с контрольной пробой [5].

Все анализы выполнены в аккредитованной лаборатории физико-химических методов анализа кафедры экологии Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых.

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1-3 представлена пространственно-временная динамика качества и трофности экосистемы р. Содышка в зависимости от СНК, уровня загрязнения соединениями азота и фосфора

Анализ данных табл. 1 и 2 свидетельствует о том, что:

- ♦ оценки качества вод по величине СНК и концентрациям минеральных форм азота и фосфора удовлетворительно совпадают;
- ♦ уровень загрязнения вод по всем используемым параметрам возрастает от истока к устью во все исследуемые годы;
- ♦ наибольший уровень загрязнения вод во всех створах наблюдался в 2010 г., что связано с резким уменьшением водности реки во время длительного жаркого и сухого лета 2010 г.;

**Таблица 1**

Пространственно-временная динамика СНК, уровня загрязнения и класса качества вод экосистемы р. Содышка

Места отбора проб	2009			2010			2011		
	СНК, %	Уровень загр.	Класс кач-ва	СНК, %	Уровень загр.	Класс кач-ва	СНК, %	Уровень загр.	Класс кач-ва
1	64	Загр	IV	74	Умер загр	III	77	Умер загр	III
2	69	Загр	IV	60	Загр	IV	73	Загр	IV
3	52	Гряз	V	54	Гряз	V	48	Гряз	V
4	59	Гряз	V	46	Гряз	V	58	Гряз	V
5	60	Гряз	V	51	Гряз	V	65	Загр	IV
6	80	Умер загр	III	80	Умер загр	III	80	Умер загр	III
7	65	Загр	IV	62	Загр	IV	73	Умер загр	III
8	52	Грязн	V	57	гряз	V	43	Грязн	V



**Таблица 2**

Пространственно-временная динамика содержания минерального азота и минерального фосфора, уровня загрязнения и класса качества вод экосистемы р. Содышка

Места отбора проб	2009			2010			2011		
	$N_{\text{мин}}$	Уровень загр.	Класс кач-ва	$N_{\text{мин}}$	Уровень загр.	Класс кач-ва	$N_{\text{мин}}$	Уровень загр.	Класс кач-ва
	$P_{\text{мин}}$			$P_{\text{мин}}$			$P_{\text{мин}}$		
1	0,67	Загрязн	IV	3,28	Оч. гряз	VI	0,085	Чист	II
	0,06	Загрязн	IV	0,25	Грязн	V	0,07	Загр	IV
2	0,75	Загрязн	IV	2,19	Грязн	VI	0,14	Чист	II
	0,07	Загрязн	IV	0,23	Грязн	V	0,07	Загр	IV
3	1,34	Грязн	V	7,8	Оч. гряз	VI	0,73	Загрязн	IV
	0,18	Грязн	V	1,37	Оч. гряз.	VI	0,2	Грязн	V
4	1,1	Грязн	V	4,6	Оч. гряз	VI	0,42	Загрязн	IV
	0,15	Грязн	V	0,19	Грязн	V	0,12	Грязн	V
5	1,35	Грязн	V	6,05	Оч. гряз	VI	0,58	Загрязн	IV
	0,13	Грязн	V	0,15	Грязн	V	0,18	Грязн	V
6	0,46	Загрязн	IV	1,04	Грязн	V	0,22	Умер загр	III
	0,08	Загр	IV	0,12	Грязн	V	0,11	Грязн	V
7	0,53	Загрязн	IV	1,4	Грязн	V	0,53	Загрязн	IV
	0,22	Грязн	V	0,17	Грязн	V	0,24	Грязн	V
8	1,32	Грязн	V	7,28	Оч. гряз	VI	1,03	Грязн	V
	0,29	Грязн	V	0,46	Оч. гряз	VI	0,38	Оч. гряз	VI

**Таблица 3**

Пространственно-временная динамика содержания минерального азота и минерального фосфора и трофности вод экосистемы р. Содышка

Места отбора проб	2009		2010		2011	
	$N_{\text{мин}}$	Трофность	$N_{\text{мин}}$	Трофность	$N_{\text{мин}}$	Трофность
	$P_{\text{мин}}$		$P_{\text{мин}}$		$P_{\text{мин}}$	
1	0,67	мезотр.	3,28	эвтр.	0,21	мезотр.
	0,056	мезотр.	0,25	мезотр.	0,07	мезотр.
2	0,75	мезотр.	2,19	эвтр.	0,24	мезотр.
	0,07	мезотр.	0,23	мезотр.	0,07	мезотр.
3	1,34	эвтр.	7,8	эвтр.	0,73	эвтр.
	0,18	мезотр.	1,37	эвтр.	0,2	мезотр.
4	1,1	эвтр.	4,6	эвтр.	0,42	мезотр.
	0,15	мезотр.	0,19	мезотр.	0,12	мезотр.
5	1,35	эвтр.	6,05	эвтр.	0,58	мезотр.
	0,13	мезотр.	0,15	мезотр.	0,18	мезотр.
6	0,46	мезотр.	1,04	эвтр.	0,22	мезотр.
	0,08	мезотр.	0,12	мезотр.	0,11	мезотр.
7	0,53	мезотр.	1,4	эвтр.	0,53	мезотр.
	0,11	мезотр.	0,17	мезотр.	0,24	мезотр.
8	1,32	эвтр.	7,28	эвтр.	1,03	эвтр.
	0,29	эвтр.	0,46	эвтр.	0,38	эвтр.

- наиболее чистой во все годы явилась вода в водохранилище, что связано с большим разбавлением вод в нем;
- наибольшее совпадение оценок качества вод обнаружено по СНК и концентрации минерального фосфора;
- наиболее чувствительным параметром при оценке уровня загрязнения и качества вод оказалась концентрация минерального фосфора.

Данные табл. 3 показывают, что:

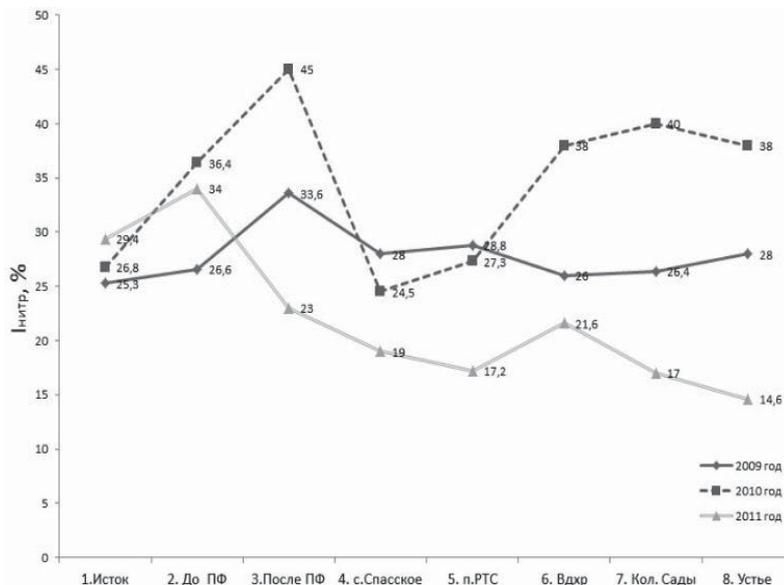
- уровень трофности вод во все годы возрастает от истока к устью;
- в устье реки вода во все рассматриваемые годы эвтрофна;
- наименьший уровень трофии вода имеет в истоке и в водохранилище;
- наиболее высокий уровень трофности во всех створах обнаружен в 2010 г., что связано с резким уменьшением водности реки;
- уровень трофности вод во всех створах в 2009 и 2011 гг. совпадает, что свидетельствует об относительной стабильности экосистемы р. Содышка и устойчивости к загрязнению соединениями биогенных элементов;
- концентрация минерального азота является более чувствительным параметром при оценке трофности вод экосистемы р. Содышка.
- как и следовало ожидать исходя из качества вод и уровня их трофности, во всех исследованных створах реки вода оказалась токсичной (табл. 4). Высокую токсичность проявили воды в наиболее загрязненных участках водотока (после птицефабрики и в устье реки). Токсичность исследованных вод в 2010 г. оказалась более значимой, чем в 2011 г., что связано с более высоким уровнем загрязнения водотока в 2010 г. в силу значительного снижения его водности.

Оценка интенсивности процессов нитрификации ( $I_{\text{нитр}}$ ) в 2009-2011 гг. (рис. 1) и изучение корреляционных зависимостей между  $I_{\text{нитр}}$  и гидрохимическими параметрами вод в различных створах (табл. 5) показали, что

**Таблица 4**

Динамика токсичности вод экосистемы р. Содышка

Места отбора проб	2010		2011	
	Индекс токсичности	Степень токсичности	Индекс токсичности	Степень токсичности
1	37	Токсич.	34	Токсич.
2	75	Высоко токс.	48	Токсич.
3	83	Высоко токс.	61	Высоко токс.
4	48	Токсич.	42	Токсич.
5	54	Высоко токс.	48	Токсич.
6	30	Токсич.	36	Токсич.
7	67	Высоко токс.	72	Высоко токс.
8	78	Высоко токс.	88	Высоко токс.



**Рис. 1.** Пространственно-временная динамика интенсивности процессов нитрификации в экосистеме р. Содышка.

**Таблица 5**

Корреляционные зависимости между различными гидрохимическими параметрами вод экосистемы р. Содышка

Коррелируемые параметры	2010	2011
$\text{СНК} - I_{\text{нитр}}$	0,18	0,43
$P_{\text{мин}} - I_{\text{нитр}}$	0,60	0,75
$N \text{ NH}_4^+ - I_{\text{нитр}}$	0,72	0,77
$I_{\text{нитр}} - \text{Токс}$	0,61	0,60
$P_{\text{мин}} - \text{Токс}$	0,60	0,91
$N_{\text{мин}} - \text{Токс}$	0,57	0,79
$\text{СНК} - \text{Токс}$	-0,55	-0,48

интенсивность процессов нитрификации главным образом зависит от концентрации аммонийного азота в воде, минеральных форм фосфора и токсичности воды и незначительно от степени насыщения воды кислородом.

## Заключение

Таким образом, результаты оценки качества, уровня загрязнения и трофности вод экосистемы р. Содышка по СНК, содержанию минеральных форм азота и фосфора удовлетворительно согласуются между собой.

Наиболее чувствительным параметром при оценке уровня загрязнения и качества вод экосистемы р. Содышка оказалась концентрация минерального фосфора, а при оценке уровня трофности – концентрация минерального азота.

Установлено, что интенсивность процессов нитрификации в наибольшей степени зависит от содержания в воде аммонийного азота и минерального фосфора и незначительно от СНК.

Токсичность хорошо коррелирует с концентрациями в воде минеральных форм азота и фосфора, т.е. она связана с загрязнением воды метаболитами сине-зеленых водорослей – индикаторов процессов эвтрофикации водных объектов.

Интенсивность процесса нитрификации и степени токсичности вод можно использовать для оценки предельно допустимой антропогенной нагрузки по аммонийному азоту на экосистемы малых эвтрофных водотоков. Большое влияние на уровень загрязнения и

трофности малых рек оказывает их водность. Значительное снижение водности реки при неизменной антропогенной нагрузке приводит к существенному ухудшению качества экосистемы и её токсификации.

*Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки, ГК № П622 от 18 мая 2010 г.*

## Литература

1. Экологическое состояние территорий России / Под ред. С.А. Ушакова, Я.Г. Каца. М.: Изд. Центр «Академия», 2002. 128 с.
2. Филенко О.В. Водная токсикология. М.: 1983. 154 с.
3. Гальцова В.В. Практикум по водной экологии и мониторингу состояния водных экосистем / В.В. Гальцова, В.В. Дмитриев. СПб.: 2004. 364 с.
4. Савельев О.В. Оценка допустимой антропогенной нагрузки на малые реки по их самоочищающей способности / О.В. Савельев, С.М. Чеснокова // Проблемы региональной экологии. 2011. № 1. С. 6-11.
5. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04, ПНД Ф Т16.1:2.3:3.8-04.



S.M. Chesnokova, A.S. Zlyvko

## WATER QUALITY ASSESSMENT OF NITRIFICATION OF SMALL EUTROPHIC STREAMS

Time-space dynamics of Sodyshka and Kamenka rivers pollution by nitrogen and phosphorus compounds has been studied. The trophic level as well as quality, and intensity of nitrification processes has been estimated. Correlations between hydro chemical parameters, nitrification intensity and toxicity of water has been analyzed.

**Key words:** eutrophic streams, nitrification intensity, pollution, waterquality, toxicity, correlations

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОПУСТИМОГО безвозвратного изъятия речного стока и установление экологического попуска в Горьковском водохранилище

**В работе представлены разработки нормативов допустимого воздействия по изъятию водных ресурсов для обеспечения устойчивого функционирования сложившейся экосистемы в бассейнах реки Волга ниже Рыбинского водохранилища до впадения реки Ока.**

## Введение

При разработке нормативов допустимого воздействия по изъятию водных ресурсов (НДВИЗ) в качестве исходной информации использовались данные, включающие ретроспективную гидрологическую и гидрохимическую информацию, а также их внутригодового распределения (гидрограф) в годы различной водности; сроки весеннего половодья и паводков; площадь затопления поймы и дельты; характеристики водного режима русловых и пойменных нерестилищ; скорость течения, глубина, температура воды и др.; площади нагула молоди и взрослых особей рыб и др. показатели для замыкающих водных объектов; динамика численности популяций рыб, характеристики численности молоди конкретного года рождения, промысловый возврат, запасы массовых и ценных видов рыб и др. Целью разработки НДВИЗ являлось определение условий, обеспечивающих устойчивое функционирование сложившейся экосистемы в бассейнах реки Волги ниже Рыбинского водохранилища до впадения р. Ока на основе сохранения биологического разнообразия и предотвращения негативного воздействия в результате хозяйственной деятельности.

## Материалы и методы исследования

Для решения этих задач устанавливаются основные принципы и методы нормирования допустимого безвозвратного изъ-

**А.А. Клевакин\***,  
старший научный  
сотрудник  
Нижегородской  
лаборатории ФГБНУ  
ГосНИОРХ

**В.В. Логинов**,  
кандидат  
биологических наук,  
научный сотрудник  
Нижегородской  
лаборатории ФГБНУ  
ГосНИОРХ

**А.Е. Минин**,  
кандидат  
биологических наук,  
старший научный  
сотрудник  
Нижегородской  
лаборатории ФГБНУ  
ГосНИОРХ

**Д.И. Постнов**,  
Директор  
Нижегородской  
лаборатории ФГБНУ  
ГосНИОРХ

ятия речного стока, а также определения экологического стока для незарегулированных рек или их участков и экологического попуска из водохранилищ с целью обеспечения устойчивого и безопасного функционирования и воспроизводства водных и околоводных (пойменных) экосистем (далее водных экосистем), при которых сохраняется способность природных компонентов к саморегуляции, т.е. самовозобновлению и самоочищению.

## Методика

Методической основой нормирования безвозвратного изъятия речного стока ( $W_{ди}$ ) и установления экологического стока ( $W_{эс}$ ) и экологического попуска ( $W_{эп}$ ) являются нормативные документы [1, 2].

Исходя из фактически имеющегося объема исходных данных расчет НДВИЗ был проведен для участка реки Волга от Костромы до Горьковского гидроузла, без реки Унжа, представляющего собой большую часть Горьковского водохранилища: Костромской разлив, средний речной (Кострома – Елпать) и нижний озерный (Елпать – Городец).

## Общий алгоритм расчета

Расчет допустимого безвозвратного изъятия речного стока и установления экологического попуска был проведен согласно [2].

На основе анализа связей естественных (восстановленных) гидрологических характеристик реки с продуктивностью водных экосистем были найдены переломные точки (критический объем и расход воды,  $W_{кр}$  и  $Q_{кр}$ ), соответствующие критическому состоянию водных экосистем. При расходах и объемах воды, близких к критическим, происходит резкое ухудшение условий и даже полное прекращение естественного воспро-

\* Адрес для корреспонденции: [gosniorh@list.ru](mailto:gosniorh@list.ru)

изводства промысловых и других видов рыб, а также других водных и околоводных животных и растений. Был определен исторически минимальный объем стока ( $W_{ист}$ ), в качестве которого принимается восстановленный минимальный сток в год 99% обеспеченности [2, 4].

Сопоставлением критического объема стока ( $W_{кр}$ ) с исторически минимальным ( $W_{ист}$ ) была определена та часть стока, которая в среднемноголетнем аспекте может быть изъята из водного объекта с минимальным ущербом для экосистемы. Среднемноголетний объем допустимого безвозвратного изъятия  $W_{ди ср.}$  определяется по формуле:

$$W_{ди ср.} = W_{кр} - W_{ист}, \quad (1)$$

Допустимое безвозвратное изъятие речного стока в годы различной обеспеченности ( $W_{дир}$ ) определяется по формуле:

$$W_{дир} = W_{ди ср.} \frac{W_p}{W_{ср}}, \quad (2)$$

где  $W_p$  – естественный (восстановленный) сток в годы различной обеспеченности;

$W_{ср}$  – среднемноголетний естественный (восстановленный) сток.

Исходя из установленной нормы  $W_{дир}$  был рассчитан экологический попуск ( $W_{эпр}$ ) для лет различной водности.

В общем случае:  $W_{эпр} = W_p - W_{дир}$  (3)

### Материалы

Для расчета допустимого безвозвратного изъятия речного стока и установления экологического попуска использованы следующие исходные данные: типовые расчетные гидрографы стока р. Волга в створе нижнего бьефа Горьковского гидроузла (г/у) за период 1914/15–1987/88 гг. для значений обеспеченности превышения стока каждого года многолетнего ряда; естественный (восстановленный) гидрологический ряд в расчетном створе – нижнем бьефе Горьковского г/у за период 1914/15–1987/88 гг.; средние

### Таблица 1

Численность сеголетков рыб для условно-естественного периода (1979–2007 гг. и 1980–2005 гг.)

Поколение	Лещ, экз./га	Плотва, экз./га	Окунь, экз./га	Судак, экз./га
	1979-07	1980-06	1980-06	1980-06
Высокоурожайное	>1200	>36000	>13000	>2,4
Урожайное	260-1200	10000-36000	3000-13000	0,4-2,4
Среднеурожайное	50-260	2600-36000	680-3000	0,08-0,4
Низкоурожайное	<50	<2600	<680	<0,08

месячные и годовые значения стока воды через сооружения Горьковского гидроузла 1957–2007 гг.; численность популяций леща по биомассе промысловых уловов; численность сеголетков леща, плотвы, окуня и судака; промысловый возврат леща, плотвы, окуня и судака; средняя минерализация воды Горьковского водохранилища за вегетационный период 1979–1999 гг.; максимальный уровень воды (БС) за 1975–1989 гг. (г. Чкаловск) и 1992–2001 гг. (н.п. Сокольское) Горьковского водохранилища [4].

## Результаты и их обсуждение

### Определение критического объема стока ( $W_{кр}$ ).

На основе имеющихся данных о численности сеголетков рыб по урожайности за условно-естественный период 1979–2007 гг. были получены обеспеченности урожайности [2, 4], по которым определялись границы численности поколений сеголетков рыб различной урожайности: высокоурожайные, урожайные, среднеурожайные и низкоурожайные поколения (табл. 1).

Для нашей работы были рассчитаны уравнения регрессионной зависимости между следующими гидрологическими параметрами: значения годового стока р. Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла за период 1914/15–1987/88 гг., значения половодного (весеннего) стока р. Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла за период 1914/15–1987/88 гг., значения обеспеченности превышения стока каждого года многолетнего ряда р. Волга в створе нижнего бьефа Горьковского г/у за период 1914/15–1987/88 гг.

$$W_{Г} = 71795,6597 - 415,1367 \times P; \\ r = -0,98; p = 0,0000 \quad (4)$$

$$W_{пол} = 35923,4853 - 176,3911 \times P; \\ r = -0,72; p = 0,0000 \quad (5)$$

$$P = 131,3306 - 0,003 \times W_{пол}; \\ r = -0,72; p = 0,0000 \quad (6)$$

$$P = 168,1793 - 0,0023 \times W_{Г}; \\ r = -0,98; p = 0,0000 \quad (7)$$

$$W_{\Gamma} = 15826,5738 + 1,29992 \times W_{\text{пол}};$$

$$r = 0,74; p = 0,0000 \quad (8)$$

$$W_{\text{пол}} = 5363,574 + 0,426 \times W_{\Gamma};$$

$$r = 0,74; p = 0,0000 \quad (9)$$

где  $W_{\Gamma}(\text{пол})$  – годовой (весенний/половодный) сток р. Волга нижнем бьефе Горьковского гидроузла за период 1914/15–1987/88 гг., млн. м<sup>3</sup>;  $P$  – значения обеспеченности превышения стока каждого года многолетнего ряда р. Волга в створе нижнего бьефа Горьковского гидроузла за период 1914/15–1987/88 гг., %;  $r$  – корреляционное отношение,  $p$  – уровень значимости.

Для установления связи между изучаемыми параметрами применялись графоаналитические однофакторные зависимости линейного и нелинейного видов для установления связей естественных (восстановленных) гидрологических характеристик реки с продуктивностью водных экосистем (относительная численность сеголетков основных промысловых видов рыб). Были установлены переломные точки урожайности поколений леща, плотвы, окуня и судака [4].

Проверена гипотеза о наличии статистически значимой связи для Горьковского водохранилища между объемом годового и половодного (весеннего) стока и урожайностью поколений основных промысловых видов рыб. Были получены регрессионные зависимости (10–15) численности сеголетков от объема годового и половодного (весеннего) стока для основных промысловых видов рыб:

$$N_{\text{лещ}} = 1,39993 \times e^{0,0001 \times W_{\Gamma}};$$

$$r = 0,78; p = 0,0046 \quad (10)$$

$$N_{\text{лещ}} = 15,4757 \times e^{0,0001 \times W_{\text{пол}}};$$

$$r = 0,73; p = 0,0098 \quad (11)$$

$$N_{\text{плотва}} = 359,5411 \times e^{0,00006 \times W_{\Gamma}};$$

$$r = 0,85; p = 0,0077 \quad (12)$$

$$N_{\text{окунь}} = 41,4153 \times e^{0,000086 \times W_{\Gamma}};$$

$$r = 0,93; p = 0,0001 \quad (13)$$

$$N_{\text{окунь}} = 310,9342 \times e^{0,0001 \times W_{\text{пол}}};$$

$$r = 0,76; p = 0,0043 \quad (14)$$

$$N_{\text{судак}} = 0,0027 \times e^{0,0001 \times W_{\Gamma}};$$

$$r = 0,91; p = 0,000006 \quad (15)$$

где  $N$  – относительная численность сеголетков рыб, экз./га;  $W_{\Gamma}$  – годовой сток р. Волга нижнем бьефе Горьковского гидроузла, млн м<sup>3</sup>;  $W_{\text{пол}}$  – половодный (весенний) сток р. Волга нижнем бьефе Горьковского гидроузла, млн. м<sup>3</sup>;  $r$  – корреляционное отношение,  $p$  – уровень значимости.

Некоторые результаты расчетов по зависимостям (10) – (15) для лет различной обеспеченности приведены в *табл. 2*.

Из анализа данных приведенных в таблицах следует, что при годовом стоке обеспеченностью до 50% наиболее вероятно появление урожайных поколений леща, плотвы, окуня и судака, а при объеме стока соответствующему 75%-ной обеспеченности – гарантированные среднеурожайные поколения.

На следующем этапе определены критические гидрологические условия, при которых практически происходит прекращение воспроизводства основных промысловых видов рыб. Для этого по фактическим данным наблюдений для условно-естественного периода были построены графики «численность сеголетков – объем половодного (годового) стока» по основным промысловым видам рыб [2, 4]. Анализ однофакторных зависимостей показывал, что в целом критические гидрологические условия складываются при половодном стоке ( $W_{\text{пол}}$ ) – 18814 млн. м<sup>3</sup>, что в среднем соответствует годовому стоку ( $W_{\Gamma}$ ) 31527 млн. м<sup>3</sup>.

(года: 1937/38  $W_{\Gamma} = 30696$  млн. м<sup>3</sup>,  $W_{\text{пол}} = 21343$  млн. м<sup>3</sup>;

1940/41  $W_{\Gamma} = 30876$  млн. м<sup>3</sup>,  $W_{\text{пол}} = 15173$  млн. м<sup>3</sup>;

1964/65  $W_{\Gamma} = 33493$  млн. м<sup>3</sup>,  $W_{\text{пол}} = 19837$  млн. м<sup>3</sup>;

1972/73  $W_{\Gamma} = 31046$  млн. м<sup>3</sup>,  $W_{\text{пол}} = 18659$  млн. м<sup>3</sup>).

Таким образом в качестве  $W_{\text{кр}}$  в дальнейших расчетах принимается годовой сток р. Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла в объеме 31527 млн. м<sup>3</sup>. В соответствии с данными *табл. 2* расчетные величины  $W_{\text{кр}}$  соответствуют по стоку году 97% обеспеченности.

*Определение допустимого безвозвратного изъятия речного стока ( $W_{\text{ди}}$ )*

В соответствии с данными *табл. 2* в качестве исторически минимального объема стока  $W_{\text{ист}}$  принимается минимальный объем годового стока в гидрологическом водохозяйственном ряду восстановленного стока (1921/22 г,  $W_{\text{ист}} = 24222$  млн. м<sup>3</sup>, сток за



**Таблица 2**

Относительная численность сеголетков леща, плотвы, окуня и судака для разной обеспеченности условно естественного периода

Обеспеченность годового стока, %	Сток, млн. м <sup>3</sup>		Лещ, экз./га	Плотва, экз./га	Окунь, экз./га	Судак, экз./га
	годовой	весенний (III-V)				
5	69720	35042	1651	42555	16200	2,95
10	67644	34160	1349	36299	13505	2,40
25	61417	31514	737	22529	7823	1,29
50	51039	27104	269	10173	3149	0,46
60	46887	25340	180	7402	2188	0,30
75	40660	22694	98	4594	1267	0,16
80	38585	21812	80	3919	1057	0,13
85	36509	20930	66	3343	881	0,11
90	34433	20048	54	2851	734	0,09
93	33188	19519	48	2592	658	0,08
95	32358	19166	44	2432	612	0,07
97	31527	18814	40	2282	569	0,06
min исторический	24222	11938	43	298	446	0,026

период половодья – 11938 млн. м<sup>3</sup>). Величина  $W_{кр}$  в нижнем бьефе Горьковского гидроузла составляет 32358 млн км<sup>3</sup>.

Значение  $W_{ди\ ср.}$  рассчитанное по формуле

$$W_{ди\ ср.} = W_{кр} - W_{ист} \quad (16)$$

составит

$$W_{ди\ ср.} = 31527 - 24222 = 7305 \text{ млн м}^3.$$

**Таблица 3**

Внутригодовое распределение  $W_{ди\ ср.}$

Показатели	Весеннее половодье (март – май)	Летне-осенняя межень (июнь – ноябрь)	Зимняя межень (декабрь – февраль)	Год
$W_{ди\ ср.}$ , млн. м <sup>3</sup>	4073,265	2223,06	738,675	7305
Проценты	57,9	31,6	10,5	100

**Таблица 4**

Допустимое изъятие речного стока реки Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла в годы различной обеспеченности

Обеспеченность года по стоку, %	Показатели	Весеннее половодье	Летне-осенняя межень	Зимняя межень	Год
95	$W_{ди\ 95}$ , млн. м <sup>3</sup>	1844,7	1901,0	948,2	4694
	%	39,3	40,5	20,2	100
75	$W_{ди\ 75}$ , млн. м <sup>3</sup>	2288,8	2648,7	961,5	5899
	%	38,8	44,9	16,3	100
50	$W_{ди\ 50}$ , млн. м <sup>3</sup>	2658,0	3583,5	1162,4	7404
	%	35,9	48,4	15,7	100

Распределение  $W_{ди\ ср}$  по периодам водности приведено в *табл. 3*.

Допустимое безвозвратное изъятие речного стока в годы различной водности ( $W_{дир}$ ) определяется по формуле:

$$W_{дир} = W_{ди\ ср} \cdot \frac{W_p}{W_{ср}}$$

где  $W_p$  – сток (млн. м<sup>3</sup>) р. Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла в годы различной обеспеченности (*табл. 2*);

$W_{ср}$  – среднемноголетний естественный (восстановленный) сток (млн. м<sup>3</sup>) р. Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла.

В *табл. 4* приведены данные по допустимому изъятию речного стока реки Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла и его распределению по гидрологическим сезонам в годы различной обеспеченности.

**Определение экологического попуска ( $W_{эпр}$ )**  
Исходя из установленной нормы  $W_{дир}$ , рассчитывается экологический попуск ( $W_{эпр}$ ) в годы различной водности. В общем случае:  $W_{эпр} = W_p - W_{дир}$ . Ниже приведены расчеты экологических попусков (в млн м<sup>3</sup>) для лет различной обеспеченности.

$$W_{эпр95} = 32358 - 4694 = 27664 \text{ млн. м}^3;$$

$$W_{эпр75} = 40660 - 5899 = 34761 \text{ млн. м}^3;$$

$$W_{эпр50} = 51039 - 7404 = 43635 \text{ млн. м}^3.$$

Определяем объем стока р. Волга, обеспечивающий условия нагула промысловых видов рыб в Горьковском водохранилище.

При отсутствии количественных зависимостей различных видов антропогенных воз-

действий на водные экосистемы при зарегулировании применим метод критических экологических параметров, основанный на использовании косвенных характеристик состояния экосистем. При этом для расчета параметров экологического стока рекомендован подход, основанный на наличии в сложных динамических природно-географических структурах определенных «опорных механизмов», контролирующими прямыми и обратные связи между различными компонентами среды. Наличие в «опорных механизмах» так называемых звеньев первого порядка (элементов гидрологического или гидрохимического режимов, относительно которых центрированы отдельные экосистемы) позволяет оценить состояние экосистем и управлять ими. Компоненты экосистем определяются в зависимости от экологически значимых элементов гидрологического и гидрохимического режимов, характеризующих состояние этих водных экосистем [3]. Так, для водотоков экологически значимый элемент гидрологического режима – скорость воды в потоке, для водохранилища – уровенный режим и/или площади затопляемых участков (поймы). Одними из «опорных механизмов» водной экосистемы, в том числе рыбопродукции Горьковского водохранилища является максимальный уровень воды и минерализация, определяющие условия пригодные для развития и обитания молоди и взрослых рыб. Уровень воды водохранилища в нерестовый период влияет на воспроизводство рыбных запасов непосредственным образом. От изменения уровня воды могут сокращаться площади нерестилищ и литоральных зон, где развивается икра и молодь рыб. Рыба как биологический объект является составной частью водных экосистем, причем занимает в них высшие звенья трофических цепей и поэтому зачастую оказывается одним из наиболее уязвимых компонентов биоценоза. Нарушение же межорганизменных связей из-за изменений в рыбном сообществе ведет к деградации водных экосистем, что вызывает тяжелые последствия для водоема как биологического тела [3]. Следует отметить, что режим эксплуатации Горьковского водохранилища за весь период его существования стабилен, и его гидрологическая структура определяется главным образом водностью года.

В работе [3] произведены расчеты по модели ТМО (тепло- и массообмена) для лет различной водности (обеспеченность  $p = 98\%$ ,  $63\%$  и  $24\%$ ). Расчеты показали, что маловодный 1973 г. характеризовался сравнительно большей минерализацией основной

**Ключевые слова:**  
экологический попуск,  
Горьковское  
водохранилище,  
уровень воды,  
минерализация,  
рыбопродуктивность,  
промысловый возврат

водной массы водохранилища, а многоводный 1981 г. – наименьшей. Во внутригодовом ходе минерализации четко выделяются зимний период, отличающийся повышенной минерализацией, период прохождения половодья с наименьшей минерализацией воды за год и следующий за ним летне-осенний период со все более минерализованными водами, в котором временами может наблюдаться понижение минерализации, вызванное притоком вод паводков. По данным многолетних наблюдений выявлены зависимости между величиной промыслового возврата, численностью сеголетков рыб, максимальным уровнем воды и средней минерализацией в Горьковском водохранилище, характеризующей условия обитания рыб:

$$W_{\text{пол}} = 26,5 \times e^{0,016 \times N}; r = 0,90; \\ p = 0,0023 \quad (17)$$

$$W_{\Gamma} = 12702,06 + 1,375 \times W_{\text{пол}}; r = 0,80; \\ p = 0,0000 \quad (18)$$

$$M = 0,004 \times W_{\Gamma} - 87,5164; r = 0,75; \\ p = 0,02 \quad (19)$$

$$P_{\text{лещ}} = 2,13 \times 10^{-15} \times e^{0,083 \times N}; r = 0,94; \\ p = 0,00005 \quad (20)$$

$$P_{\text{плотва}} = 2,06 \times 10^{-17} \times e^{0,106 \times N}; r = 0,91; \\ p = 0,0014 \quad (21)$$

$$P_{\text{окунь}} = 1,01 \times 10^{-13} \times e^{0,081 \times N}; r = 0,88; \\ p = 0,008 \quad (22)$$

$$P_{\text{судак}} = 1,45 \times 10^{-15} \times e^{0,07 \times N}; r = 0,76; \\ p = 0,01 \quad (23)$$

где  $P$  – промысловый возврат леща, плотвы, окуня, судака (экз/га);  $N$  – относительная численность сеголетков леща, плотвы, окуня, судака (экз/га) и в промысловых уловах ( $t$ );  $M$  – средняя минерализация по Горьковскому водохранилищу ( $\text{мг/дм}^3$ );  $N$  – максимальный уровень воды в Горьковском водохранилище н.п. Сокольское (коэффициент корреляции с гг. Чкаловск и Юрьевец равен  $0,99$  при  $p = 0,0000$ ), см;  $W_{\text{пол}}$  – весенний сток р. Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла., млн  $\text{м}^3$ ;  $W_{\Gamma}$  – годовой сток р. Волга в нижнем бьефе Горьковского гидроузла. млн  $\text{м}^3$ .

По полученным уравнениям были рассчитаны промысловый возврат основных промысловых видов рыб в зависимости от максимального уровня в водохранилище.

Для определения критической величины стока р. Волга в нижнем бьефе Горьковского

**Таблица 5**

Возможный промышленный возврат и численность основных промысловых видов при разной минерализации и максимального уровня воды Горьковского водохранилища и величине стока р. Волга

Максимальный уровень воды, см	Сток р. Волга н.б. Горьковского г/у, млн м <sup>3</sup>		Средняя минерализация Горьковского водохранилища, мг/дм <sup>3</sup>	Промысловый возврат, экз./га				Численность сеголеток, экз./га			
	весна	год		лещ	плотва	окунь	судак	лещ	плотва	окунь	судак
400	16602	35538	55	0,5	63	12	0,002	49	3875	899	0,094
410	19502	39527	71	1,1	184	28	0,004	73	5060	1270	0,141
415	21137	41776	80	1,6	313	42	0,006	91	5882	1543	0,176
420	22909	44213	89	2,5	533	63	0,009	116	6924	1906	0,225
425	24829	46855	100	3,8	908	94	0,012	152	8262	2395	0,293
430	26911	49718	111	5,7	1547	142	0,017	202	10006	3069	0,390
435	29166	52821	124	8,6	2635	212	0,024	275	12315	4016	0,531
440	31611	56184	137	12,9	4488	319	0,034	386	15422	5373	0,744
450	37133	63780	168	29,6	13019	717	0,069	824	25635	10373	1,590
455	40246	68062	185	44,7	22175	1076	0,099	1265	34137	15030	2,439
460	43620	72702	203	67,6	37767	1614	0,140	2012	46565	22464	3,880
465	47277	77732	223	102,1	64325	2421	0,198	3326	65193	34726	6,415
470	51240	83183	245	154,3	109557	3631	0,282	5738	93883	55678	11,066
475	55535	89092	269	233,2	186596	5447	0,400	10359	139395	92874	19,979

**Таблица 6**

Возможная численность популяций рыб Горьковского водохранилища по уровням продуктивности

Уровень продуктивности	Средняя минерализация Горьковского водохранилища, мг/дм <sup>3</sup>	Максимальный уровень воды, см	Численность популяций, экз./га			
			лещ	плотва	окунь	судак
Высокопродуктивный	>269	470-475	>10000	>94000	>55000	>11
Продуктивный	185-269	455-470	1200-10000	34000-94000	15000-55000	2,4-11
Среднепродуктивный	185-111	430-455	200-1200	10000-34000	3000-15000	0,4-2,4
Низкопродуктивный	55-111	400-430	50-200	3800-10000	900-3000	0,1-0,4

**Таблица 7**

Возможный промысловый возврат рыб Горьковского водохранилища по уровням продуктивности

Уровень продуктивности	Средняя минерализация Горьковского водохранилища, мг/дм <sup>3</sup>	Максимальный уровень воды, см	Промысловый возврат, экз./га			
			лещ	плотва	окунь	судак
Высокопродуктивный	>269	470-475	150-230	109557-186596	3631-5447	0,4-0,2
Продуктивный	185-269	455-470	45-230	22175-109557	1070-3631	0,1-0,2
Среднепродуктивный	185-111	430-455	6-45	1550-22175	145-1070	0,01-0,1
Низкопродуктивный	55-111	400-430	0,5-6	65-1550	12-145	0,002-0,01

гидроузла, выполнены группировки данных по провозврату, численности популяций рассматриваемых видов рыб и соответствующие им показатели средней минерализации и максимального уровня воды по продуктивности Горьковского водохранилища (табл. 5-7) [4].

## Заключение

**Л**учшие условия для формирования рыбопродуктивности Горьковского водохранилища складываются при минерализации  $>269$  мг/дм<sup>3</sup> при уровне воды от 470 до 475 см. При минерализации 55–111 мг/дм<sup>3</sup> и максимальных уровнях 400–430 см экосистема Горьковского водохранилища характеризуется низкой продуктивностью и в дальнейшем теряет основные эволюционно сложившиеся качества. Таким образом, максимальный уровень воды 400–430 см принимается в качестве экологического предельно-допустимого.

Такой максимальный уровень воды (400–430 см) и средняя минерализация (55–111 мг/дм<sup>3</sup>) формируются при поступлении в водохранилище годового стока в объеме 41776 млн. м<sup>3</sup>, что соответствует средне-многолетнему объему безвозвратного изъятия речного стока в бассейне в размере 8582 млн. м<sup>3</sup> ( $50358 - 41776 = 8582$ ).

В качестве нормативной величины безвозвратного допустимого изъятия речного стока из р. Волга принимается наиболее жесткая средне-многолетняя её величина – 7305 млн. м<sup>3</sup>, при  $W_{кр}$  годового стока в объеме 31527 млн. м<sup>3</sup>, характеризующая условия размножения промысловых видов рыб. Таким обра-

зом, средне-многолетняя норма безвозвратного изъятия стока из р. Волга (7305 млн. м<sup>3</sup>/год) составляет 14,5 % от средне-многолетней величины естественного (восстановленного) стока в Горьковское водохранилище – 50358 млн. м<sup>3</sup>/год.

## Литература

1. Методические указания по разработке нормативов допустимого воздействия на водные объекты (утверждены Приказом МПР России от 12.12.2007 г. №328, согласованы в Минюсте РФ 23 января 2008 г. №10974). М., 2008. 35 с.
2. Методические указания по нормированию допустимого безвозвратного изъятия речного стока и установлению экологического стока (попуска) по Государственному контракту № М-08-18 от 16 мая 2008 г. (разработаны в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 декабря 2006 года № 881 «О порядке утверждения нормативов допустимого воздействия на водные объекты»). М., 2008. 38 с.
3. Кочеткова М. Ю. Особенности формирования и трансформации качества воды Горьковского и Чебоксарского водохранилищ. Автореферат дис. канд. географ. наук. М., 2009, 24 с.
4. Нормативы допустимого воздействия по бассейну реки Волги ниже Рыбинского водохранилища до впадения реки Оки [В 4-х книгах]. Нижний Новгород. АНО «Приволжский центр здоровья среды», 2009. 1646 с.

A.A. Klevakin, V.V. Loginov, A.E. Minin, D.I. Postnov

## ACCEPTABLE IRREVOCABLE WITHDRAWAL OF RIVER RUNOFF AND ENVIRONMENTAL RELEASES OF GORKY RESERVOIR

Standards for permissible consumption of water resources to support sustainable development of existing ecosystem have been developed for the territory from the Volga River below the Rybinsk reservoir up to the mouth area of the Oka River.

**Key words:** environmental releases, Gorky reservoir, water level, salinity, production recovery, fisheries return

# О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ СРЕДНЕГО КАСПИЯ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ В СЕВЕРНОМ КАСПИИ

**Исследовано распределение тяжелых металлов в воде, донных отложениях и поровых водах Северного и Среднего Каспия. Показано, что восстановительные процессы на границе донные осадки – придонная вода в районе континентального склона Среднего Каспия могут приводить к выносу тяжелых металлов в водную толщу и являться источником вторичного загрязнения Северного Каспия. Это подтверждается распределением Mn в свободных и поровых водах Северного и Среднего Каспия в 1994-1995 гг.**

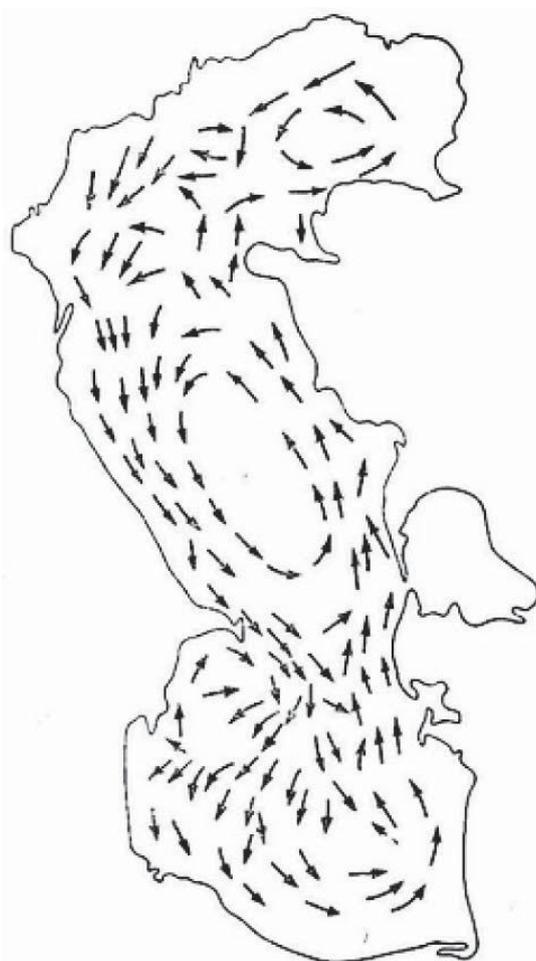
## Введение

**Т**яжелые металлы – один из важных компонентов загрязняющих веществ для вод Северного Каспия. Основным источником поступления тяжелых металлов (ТМ) в Северный Каспий является речной (в первую очередь волжский) сток. Однако при изучении процессов, формирующих химический состав Северного Каспия (в том числе содержание ТМ), необходимо иметь в виду, что циркуляция вод Каспийского моря способствует поступлению вод из Среднего Каспия в Северный. Для Каспийского моря характерна циклоническая циркуляция вод (рис. 1) [1]. Под влиянием преобладающих ветров северных румбов создается дрейфовый поток вод из северной части моря вдоль его западного берега на юг. Апшеронский полуостров делит это течение на две ветви. Одна из них огибает Апшерон и движется на юг до Иранских берегов, где поворачивает на восток, а вблизи шельфа восточного берега – на север, проникая в среднюю и восточную часть моря. Другая ветвь отклоняется Апшеронским полуостровом на восток и у восточных берегов соединяется с водами, идущими на север. У полуострова Мангышлак эти воды частично отклоняются на запад и замыкают циклонический круговорот в Среднем Каспии, частично уходят в северную часть

**В.С. Брезгунов,**  
кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

**В.Ф. Бреховских\*,**  
доктор технических наук, профессор, руководитель группы, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

**С.К. Монахов,**  
кандидат географических наук, директор, Каспийский морской научно-исследовательский центр (КаспМНИЦ)



**Рис. 1.** Циркуляция вод Каспийского моря [1].

моря, оказывая влияние на гидрохимические процессы Северного Каспия.

Для районов смешения речных и морских вод в устьевых зонах окраинных морей Мирового океана предполагается относительное постоянство элементного состава океана, отражающее большую инерцион-

\* Адрес для корреспонденции: [vadim@aqua.laser.ru](mailto:vadim@aqua.laser.ru)

ность океана [2]. Однако подобные процессы нельзя априорно перенести на устьевые системы Каспийского моря, к одной из которых можно отнести Северный Каспий. Микрокомпонентный состав вод Каспийского моря может существенно отличаться от вод Мирового океана. Кроме того, вследствие гораздо меньшей инерционности моря его элементный состав может быть весьма неоднородным в пространстве и во времени. Эта неоднородность в большей мере должна проявляться в Среднем Каспии по сравнению с Южным из-за меньшего объема и повышенного влияния материкового стока.

Известно, что в зоне смешения пресной (речной) и морской воды происходят активные физико-химические процессы, которые очищают речные воды естественным путем – работает т.н. «маргинальный фильтр», препятствующий загрязнению морских вод. Эти процессы приводят к тому, что в устьевых зонах рек происходит осаждение более 90 % взвешенных частиц и около 40 % растворенных веществ. Следует ожидать, что для замкнутого бассейна, каковым является Каспийское море, «маргинальный фильтр» не будет столь же эффективен в очистке морских вод от поступающих с речным стоком загрязняющих веществ (**ЗВ**), как это имеет место для прибрежных морей океана. Как отмечено в [3], в работе «маргинального фильтра» важную роль играют процессы, которые развиваются под дном эстуария в системе донные осадки – иловая вода - придонная вода, названная авторами нижним этажом «маргинального фильтра». Приведенные в этой работе детальные исследования макро- и микросостава иловых вод в Днепровско-Бугском лимане Черного моря показали, что в зоне смешения морских и речных вод концентрации ряда элементов, в том числе Mn, Fe, Cu, Zn, в иловой воде на 1–3 порядка превышает их содержание в придонной воде. Геохимические и гидродинамические процессы, происходящие на нижних этажах «маргинального фильтра», как отмечают авторы [3], могут явиться источником вторичного загрязнения водоемов.

Баланс ЗВ в Северном Каспии включает в себя водообмен между Средним и Северным Каспием, а также баланс взвешенных веществ. Важной расходной составляющей баланса взвешенных веществ является регулярный вынос мелкодисперсной фракции, имеющей повышенные концентрации ТМ, в Средний Каспий. Приведенные в [4] оценки показывают, что из Северного в Средний Каспий поступает взвеси на 25,5 млн.тонн/год больше, чем в обратном направлении.

**З.В. Волкова,**  
кандидат  
географических наук,  
старший научный  
сотрудник, ФГБУН  
Институт водных  
проблем Российской  
академии наук

Для надежной оценки факторов, влияющих на перенос и накопление ТМ в Северном Каспии необходимо иметь представление об уровнях содержания и пространственно-временной изменчивости концентраций этих элементов в водных массах и осадочных отложениях Среднего Каспия.

В настоящее время, благодаря реализации программы производственного экологического мониторинга ОАО «Лукойл» в северной части Каспийского моря, накоплен и опубликован обширный экспериментальный материал, позволяющий оценить пространственно-временную изменчивость содержания ТМ в воде и донных отложениях Северного Каспия и выявить определенные закономерности в их распределении. В данной работе кроме опубликованных результатов, полученных в ходе реализации этой программы [4, 5], приведены ранее не публиковавшиеся данные.

Следует отметить, что доступных представительных данных о содержании ТМ в водных массах и осадках Среднего Каспия очень мало. На странице сайта ЕСИМО (Единая система информации об обстановке в мировом океане) [6] представлены результаты экспедиционных исследований в районе «Ялама-Самур» на Среднем Каспии в 2004 г., включающие определение концентраций ТМ в воде и донных отложениях в августе и октябре 2004 г. Площадь «Ялама-Самур» лежит в области, приблизительно характеризующейся координатами 42° с.ш. и 49° в.д.

## Результаты и их обсуждение

**В** табл. 1 представлены диапазоны вариаций и средние значения концентраций ряда ТМ на площади «Ялама-Самур» в сопоставлении с аналогичными результатами определений на двух участках Северного Каспия. Оба северокаспийских участка расположены вблизи границы между Северным и Средним Каспием, в районе, где происходит интенсивный водо- и солеобмен между этими бассейнами. В этом же районе происходит транспортировка взвешенного материала из Северного в Средний Каспий.

Из таблицы видно, что для трех из шести представленных в ней элементов (Mn, Cu, Ni) диапазоны вариаций и средние концентрации их в воде Северного и Среднего Каспия практически совпадают. Изменчивость концентраций Zn в августе 2004 г. на площадке «Ялама-Самур» в Среднем Каспии существенно превышает соответствующие значения в воде Северного Каспия в течение всего достаточно продолжительного

**Таблица 1**

Сопоставление изменчивости и средних концентраций тяжелых металлов в воде Северного и Среднего Каспия (мкг/л)

		Средн. Касп., Ялама-Самур 08.2004	Средн. Касп., Ялама-Самур 10.2004	Сев. Касп., Хвалынское 1997-98	Сев. Касп., Хвалынское 2000	Сев. Касп., Хвалынское 2001	Сев. Касп. Участок Северный 1998-2003	Сев. Касп. Участок Северный 2006-2008
Mn	max	1,9	5,3			6	10,65	2,06
	min	1,0	1,5			2	0	0,09
	midl	1,42	2,77	2,6	3,5	4	2,5	1,1
Cu	max	4,9	3,0			7	14,1	5,1
	min	3,0	1,4			3	0,1	0,8
	midl	3,75	1,82	2,6	4,0	4	2,16	2,35
Zn	max	245	17,1			33	26,73	7,1
	min	0,5	0,5			2	0	2
	midl	24,3	3,23	3,3	15	12	4,5	3,75
Ni	max	3,2	3,1			9	6,56	3,1
	min	0,5	1,1			3	0	0,5
	midl	1,31	1,96	1,5	2,1	6	1,84	1,5
Pb	max	0,58	0,13			8	16,08	2
	min	0,01	0,02			3	0	0,8
	midl	0,14	0,067	1,4	2,75	5	2,65	1,45
Cd	max	0,28	0,1				4,05	0,3
	min	0,01	0,01				0	0
	midl	0,06	0,043	0,18	0,65		0,5	0,1

Примечание – пустые графы – отсутствие данных

периода наблюдений. Для двух элементов (Pb, Cd) диапазоны вариаций средних концентраций в воде Среднего Каспия существенно ниже, чем в Северном.

При всей скудности материалов по Среднему Каспию данные таблицы свидетельствуют, что процессы водо- и солеобмена между Северным и Средним Каспием следует учитывать при оценке уровней загрязненности некоторыми ТМ южных районов Северного Каспия.

Источниками поступления ТМ в Средний Каспий, помимо выноса их в растворенной форме из Северного, могут являться хозяйственная деятельность на берегах, шельфах и в бассейнах рек, впадающих в Средний Каспий, а также поступление ТМ из донных отложений, накопившихся в результате непрерывного выноса взвешенных веществ из Северного Каспия.

На рис. 2 представлены результаты определения концентраций Cu, Zn, Mn, Ni в донных осадках ряда площадей Северного Каспия и площади «Ялама-Самур» (Средний Каспий). Расположение площадок Северного Каспия по оси абсцисс весьма условно соответствует направлению с севера на юг. Максимальные концентрации ТМ в Северном Каспии

наблюдались в 2000 г. в зоне выхода из Волго-Каспийского канала. По мере удаления от устья р. Волга содержание ТМ в донных отложениях в этот период заметно снизилось до уровня, который характерен для многолетних средних значений на уже известных полигонах Хвалынское и Северный. В донных отложениях Среднего Каспия концентрации Cu, Zn, Mn, Ni существенно возрастают. Менее представительные данные

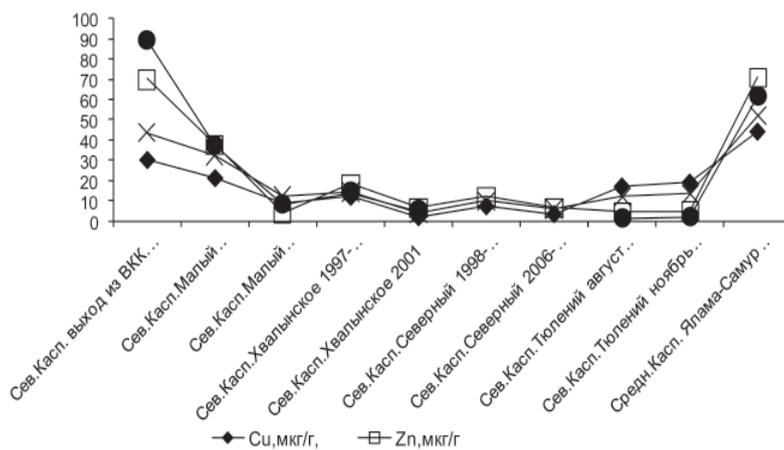
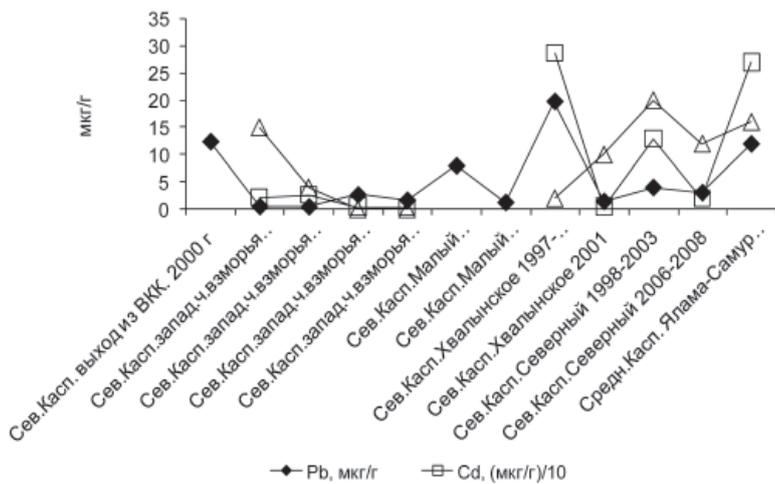


Рис. 2. Cu, Zn, Mn, Ni в донных отложениях Северного и Среднего Каспия.



**Рис. 3.** Pb, Cd, Hg в донных отложениях Северного и Среднего Каспия.

о содержании Pb, Cd, Hg в донных отложениях на этих полигонах характеризуются существенной изменчивостью в Северном Каспии, при этом концентрации этих элементов в донных отложениях на площади «Ялама-Самур» в Среднем Каспии соответствует среднему уровню содержания их в Северном (рис. 3).

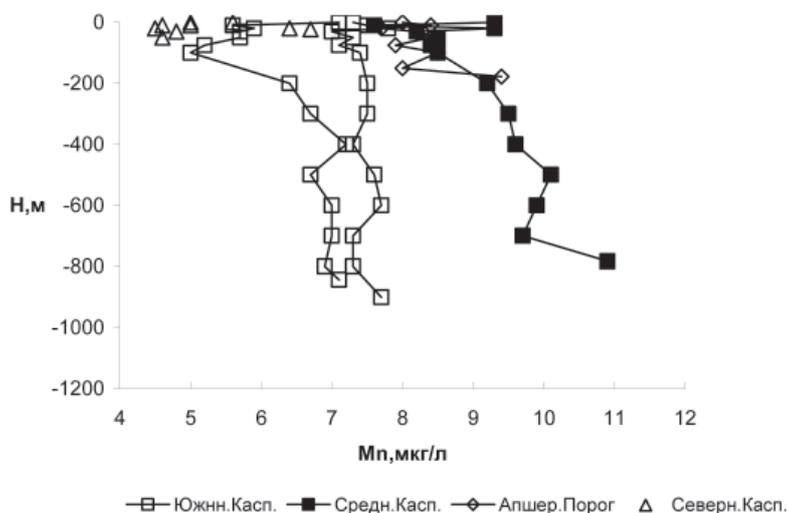
То, что донные отложения могут вносить существенный вклад в содержание ТМ в водных массах Среднего Каспия, подтверждается данными о распределении Mn в 1994–95 гг. в водных массах Каспийского моря и поровых водах донных отложений, отобранных в глубинных областях Среднего и Южного Каспия (рис. 3) [7, 9, 10].

На рис. 3. представлено распределение Mn в свободной воде Каспийского моря в 1995 г. Содержание Mn в водных массах Среднего и Южного Каспия в этот период значительно превышает его содержание в Северном, при этом максимальные концентрации Mn наблюдаются в глубинных водах Среднего Каспия. Этот факт находит свое объяснение при рассмотрении распределения этого элемента в поровых водах из колонок осадочных отложений, отобранных в 1994 г. в глубоководных частях Среднего и Южного Каспия (рис. 4) [10].

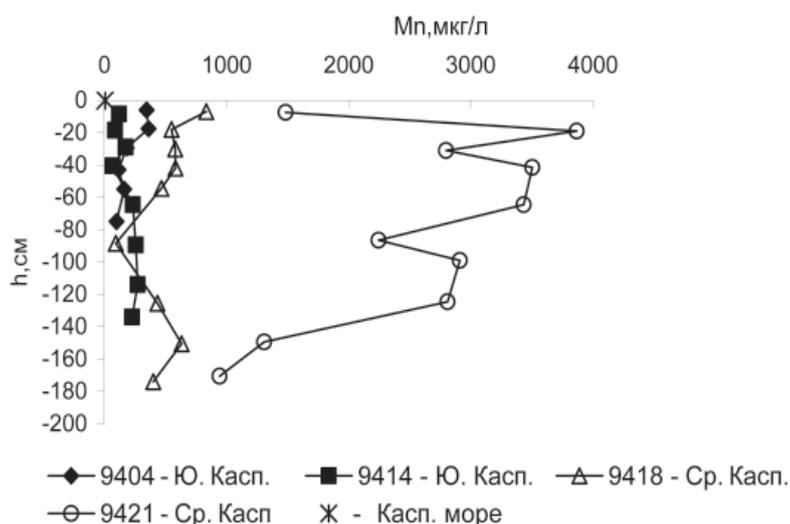
Во всех образцах поровых вод содержание Mn существенно выше, чем в свободной воде Каспийского моря. Отметим, что поровые воды среднекаспийских колонок имеют более высокие концентрации Mn, чем южнокаспийские. Особенно велико содержание Mn в колонке 9421, расположенной в северной части Среднего Каспия (координаты станции 42°50'31'' с.ш., 49°51'17'' в.д., глубина отбора 463 м). Здесь концентрации Mn более чем на два порядка превышают его

содержание в свободной воде моря. Это позволяет утверждать, что источником повышенного содержания Mn в глубинных горизонтах среднекаспийских вод являются донные отложения. Следует отметить, что эта станция расположена у основания континентального склона Среднего Каспия, где происходит интенсивное осаждение мелкозернистых осадков, выносимых из Северного Каспия и с западного берега Среднего Каспия. Помимо аномально высоких концентраций Mn для поровых вод колонки 9421 характерно существенно более высокое содержание Sr и U по сравнению с другими глубоководными колонками Среднего и Южного Каспия [10].

Можно полагать, что наряду с наблюдаемыми пространственными вариациями в водной толще Каспийского моря для Mn характерны и временные вариации его содержания, связанные с изменением гидрологической структуры вод моря. Устойчивая вертикальная гидрологическая структура моря уменьшает поступление растворенного кислорода в глубинные горизонты и способствует развитию восстановительных условий на границе придонная вода – донные осадки, что, в свою очередь, способствует поступлению Mn из осадков в водную толщу. 1994–95 гг. соответствуют максимальному подъему уровня Каспийского моря, начавшемуся с середины 70-х годов прошлого столетия, которое сопровождалось формированием устойчивой вертикальной гидрологической структуры моря [8, 11]. Вполне возможно, что в этот период донные отложения являлись более активным донором Mn в водную толщу моря, и уровни содержания Mn после перестройки вертикальной структуры вод могут быть заметно



**Рис. 4.** Распределение Mn в водной толще Каспийского моря [9].



**Рис. 5.** Содержание Mn в поровых водах колонок донных отложений, отобранных в глубоководных областях Среднего и Южного Каспия [10].

снижены. Показательно сравнение распределения концентраций Mn в поровых водах в верхнем 20-см слое четырех глубоководных колонок донных отложений Среднего и Южного Каспия (рис. 5). В этом слое на всех колонках было отобрано по две пробы. Самый верхний слой поровых вод был опробован на глубине 7 см от поверхности, второй слой – на 10–11 см ниже. В Южном Каспии концентрация Mn на обоих горизонтах меняется незначительно. В самой южной колонке 9404 концентрация Mn в верхнем слое на 17 мкг/л меньше, чем в нижнем; в колонке 9414, расположенной в северной части Южного Каспия, – на 33 мкг/л больше. Прямой и обратный градиенты концентраций здесь составляют 2 и 3 мкг/л/см. В колонке 9418, расположенной на широте 41°30' в глубинной области Среднего Каспия, концентрация Mn в верхнем слое почти на 300 мкг/л больше, чем в нижнем. Совсем иная картина в распределении Mn наблюдается в колонке 9421, где отмечено максимальное содержание этого элемента в поровых водах. Здесь концентрация Mn в поровых водах на глубине 7,5 см от поверхности дна на 2380 мкг/л меньше, чем в слое на глубине 19 см. Градиент концентраций составляет 207 мкг/л/см, что отражает существование направленного вверх вертикального потока растворенного Mn в самом верхнем слое донных отложений колонки. Этот вертикальный поток из глубоководных донных отложений северной части Среднего Каспия ответственен за наблюдаемые значительные превышения содержания Mn в воде глубинных горизонтов Среднего Каспия по сравнению Южным (рис. 5).

Приведенные данные о распределении Mn в свободной воде, донных отложениях и поровых водах Северного и Среднего Каспия позволяют предложить следующую картину переноса этого элемента в системе Северный – Средний Каспий. Выносимый реками в растворенной форме и во взвеси Mn, в результате работы «маргинального фильтра» осаждается на дно в зоне смешения морских и речных вод. Гидрологические условия в Северном Каспии способствуют взмучиванию донных осадков и выносу мелкозернистой фракции, содержащей повышенные концентрации тяжелых металлов, в Средний Каспий. Эта фракция накапливается в донных отложениях в Среднем Каспии в основании континентального склона. Восстановительные процессы, развивающиеся в этих донных отложениях, способствуют переходу Mn в поровые воды в растворенной форме. Возникающие значительные градиенты концентраций растворенного Mn на границе донные отложения – придонная вода увеличивают концентрацию Mn в водной толще Среднего Каспия до уровней, превышающих его содержание в воде Северного Каспия, что, в конечном счете, приводит в результате водообмена между этими водоемами к возвращению Mn в Северный Каспий. Имея в виду сходное с Mn распределение Cu, Zn, Ni в донных отложениях Северного и Среднего Каспия (рис. 2), нельзя исключить вероятности в какой-то мере сходного переноса других тяжелых металлов в системе Северный – Средний Каспий.

## Заключение

Приведенные результаты показывают, что при оценке экологического состояния Северного Каспия необходимо иметь представление о распределении ЗВ в Среднем Каспии и процессах, контролирующих его в пространстве и во времени.

## Литература

1. Порохнин А.П. Экологическая среда нефтегазового комплекса Каспийского моря А.П. Порохнин, А.А. Курапов, В.В. Андреев и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2009. № 9. С. 8-14. <http://caspiy.net/images/stories/ecologicheskaya-sreda-neftegazovogo-kompleksa-kas...>
2. Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука. 2004. 278 с.
3. Гурский Ю.Н., Лисицын А.П. Геохимические особенности процессов на нижнем

этаже маргинального фильтра река – море / Ю.Н. Гурский, А.П. Лисицын // ДАН. 2011. Т. 436. № 3. С. 368-376.

4. Экологическая политика ОАО «ЛУКОЙЛ» на Каспийском море. Т. 1. Состояние окружающей природной среды при проведении изыскательских и геологоразведочных работ на структуре «Хвалынская» в 1997-2000 гг. Астрахань: Издательско полиграфический комплекс «Волга». 2000. 130 с.

5. Экологическая политика ОАО «ЛУКОЙЛ» на Каспийском море. Т. 2. Охрана окружающей среды при поиске, разведке и добычи углеводородного сырья в северной части Каспийского моря. Астрахань.: Издательско полиграфический комплекс «Волга» Изд-во?. 2003. 256 с.

6. [http://esimo.oceanography.ru/esp1/index.php?sea\\_code=2&section=8&menu\\_code=3481](http://esimo.oceanography.ru/esp1/index.php?sea_code=2&section=8&menu_code=3481)

7. Брезгунов В.С. Содержание ряда микроэлементов в Каспийском море в связи с различными типами распределения растворенных элементов в морской среде (по результатам экспедиционных работ 1995 г.) / В.С. Брезгунов, В.И. Ферронский // Вод. ресурсы. 2004. Т. 31. № 1. С. 73-77.

**Ключевые слова:**

вторичное загрязнение, свободные и поровые воды, тяжелые металлы, потоки загрязняющих веществ, Каспийское море

8. Брезгунов В.С. Природный тритий как индикатор перестройки вертикальной структуры водных масс Каспийского моря при колебаниях его уровня / В.С. Брезгунов, В.И. Ферронский // Вод. ресурсы. 2005. Т. 32. № 4. С. 406-409.

9. Брезгунов В.С. Закономерности пространственного распределения ряда макро- и микроэлементов в водных массах Каспийского моря / В.С. Брезгунов, В.И. Ферронский // Вод. ресурсы. 2006. Т. 33. № 5. С. 630-636.

10. Брезгунов В.С. Макро- и микроэлементы в поровых водах глубинных областей Южного и Среднего Каспия / В.С. Брезгунов, В.И. Ферронский // Вод. Ресурсы. 2010. Т. 37. № 6. С. 700-708.

11. Тужилкин В.С. Многолетняя изменчивость вертикальной термохалинной структуры вод глубоководных частей Каспийского моря / В.С. Тужилкин, А.Н. Косарев // Вод. ресурсы. 2004. Т. 31. № 4. С. 414-421.



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

## MIDDLE CASPIAN INFLUENCE ON WATER QUALITY OF NORTH CASPIAN

The distribution of heavy metals in water, sediments and pore waters of the North and Middle Caspian has been analyzed. It is shown that the development of recovery processes at border bottom sediments - bottom water near the continental slope of the Middle Caspian Sea could lead to removal of heavy metals in the water body and may cause secondary pollution of the North Caspian. This is confirmed by the distribution of Mn in free and pore waters of the Northern and Middle Caspian within the period 1994-1995.

**Key words:** Secondary pollution, pore and gravitational water, heavy metals, Caspian Sea

# ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ НА ТЕРРИТОРИИ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ

**Описаны пространственно-временные закономерности и тенденции в динамике состояния питьевой воды на территории Воронежской области за период с 2001 по 2010 г. Осуществлена типизация территории Воронежской области по качеству питьевой воды с применением геоинформационных технологий (в среде MapInfo).**

## Введение

Одним из факторов риска для здоровья населения является низкое качество питьевых вод. Проблема обеспечения населения России питьевой водой нормативного качества и в достаточном количестве во многих регионах стала одной из главных. Практически все поверхностные источники водоснабжения в последние годы подвергаются загрязнению, поэтому качество их вод не соответствует нормативным требованиям. Качество используемых для водоснабжения подземных вод в основном соответствует нормативным требованиям, однако их загрязнение также возрастает.

Известно, что качество воды существенно меняется в системе источник водоснабжения – водоподготовка – водопроводная сеть. В настоящее время около 90 % забираемых для нужд водоснабжения поверхностных и не менее 30 % подземных вод подвергается обработке, но водопроводные сооружения не всегда обеспечивают надежную водоподготовку и подачу населению воды гарантированного качества [1].

В России до 22 % образцов питьевой воды не соответствует санитарно-химическим и до 90 % – бактериологическим нормативам. Наиболее часто в воде регистрируется повышенное содержание железа, фтора, марганца, нитритов, хлоридов, сульфатов. В результате дисбаланса микроэлементов в воде при ее употреблении могут возникать различные заболевания, например эндемическая зубная болезнь, желче- и мочекаменная болезни и др. [2, 3].

**Е.В. Беспалова\***,  
студентка факультета  
географии,  
геоэкологии  
и туризма,  
ФГБОУ ВПО  
«Воронежский  
государственный  
университет»

Воронежская область характеризуется интенсивным техногенным воздействием на среду обитания, в том числе и на водные ресурсы. Обеспечение населения области питьевой водой нормативного качества является в настоящее время одной из приоритетных задач, решение которой необходимо для сохранения здоровья. Все это определяет актуальность выявления зон экологического риска и их геоинформационного картографирования для целенаправленной профилактики заболеваний населения, обусловленных низким качеством питьевой воды.

Целью работы являлась оценка качества питьевой воды и типизация территории Воронежской области по данному признаку. Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) формирование базы данных по качеству питьевой воды за 2001–2010 гг.;
- 2) анализ пространственно-временных тенденций в состоянии питьевой воды;
- 3) типизация территории Воронежской области по качеству питьевой воды с помощью геоинформационных технологий.

## Материалы и методы исследования

Исходный материал был предоставлен Федеральным государственным учреждением здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Воронежской области». В работе использовались методы вероятностно-статистического анализа и геоинформационного картографирования (в среде MapInfo 7.8).

Интегральная оценка качества питьевой воды в Воронежской области проведена с использованием индекса загрязнения воды (ИЗВ) и удельного веса результатов анали-

\* Адрес для корреспонденции: elena\_bespalova@bk.ru

зов (%) с превышением санитарно-химических и микробиологических показателей.

Индекс загрязнения воды рассчитан по формуле:

$$\text{ИЗВ} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i},$$

где  $n$  – число веществ;

$C_i$  – среднее значение концентрации  $i$ -го загрязняющего вещества за год (или период), мг/л;

$\text{ПДК}_i$  – предельно-допустимая концентрация  $i$ -го загрязняющего вещества в питьевой воде, мг/л.

Удельный вес результатов анализов с превышением норматива рассчитан по формуле:

$$\text{УВ} = (n/N) \times 100\%$$

где  $n$  – число анализов, в которых имело место превышение норматива;

$N$  – общее число выполненных анализов.

В *табл. 1* представлены основные требования к качеству питьевой воды (выборка из СанПиН 2.1.4.1074-01).

## Результаты и их обсуждение

**А**нализ данных качества питьевой воды за многолетний период (2001-2010 гг.) свидетельствует, что ИЗВ, рассчитанный по четырем приоритетным для территории Воронежской области загрязнителям (железо, марганец, нитраты, нитриты) варьирует в интервале от 1,19 до 2,80 ед. (*табл. 2*). На основе этих данных построена карта (*рис. 1*), иллюстрирующая качество питьевой воды.

Ранжирование территорий Воронежской области по рейтингу качества питьевой воды позволяет отнести к рангу 1 («низкий» рейтинг

### Таблица 1

Нормативы качества питьевой воды по приоритетным показателям

Показатель	Единицы измерения	Норматив	Класс опасности	Лимитирующий признак вредности
Железо (Fe, суммарно)	мг/л	0,3	3	органолептический
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1	3	органолептический
Нитраты (по $\text{NO}_3$ )	мг/л	45	3	санитарно-токсикологический
Нитрит-ион (по $\text{NO}_2$ )	мг/л	3,0	2	органолептический
Жесткость общая	мг-экв/л	7,0		
Хлориды	мг/л	350	4	органолептический
Сульфаты	мг/л	500	4	органолептический
Общая минерализация	мг/л	1000		

### Ключевые слова:

питьевая вода,  
оценка качества,  
индекс  
загрязнения воды,  
типизация  
территории,  
геоинформационные  
технологии

тинг с высоким ИЗВ) 2 административных района (Бобровский, Новохоперский), где ИЗВ составляет от 2,51 до 2,80 ед. К рангу 5 относятся 4 административных района (Нижедевицкий, Аннинский, Богучарский, Эртильский), где отмечается наиболее низкий уровень загрязнения питьевой воды (ИЗВ=1,19-1,50 ед.).

Неблагополучная ситуация по содержанию в питьевой воде железа отмечается в Бобровском, Таловском, Новохоперском районах. На этих территориях средние многолетние концентрации железа в питьевой воде составляют от 0,38 до 0,49 мг/л и превышают ПДК в 1,27–1,62 раза. Низкий уровень содержания железа в питьевой воде отмечается в Верхнемамонском, Богучарском, Павловском районах (средние концентрации 0,05–0,06 мг/л).

Содержание марганца в питьевой воде наиболее высоко в Бобровском и Панинском районах (1,37–1,50 ПДК). Наиболее низкий уровень содержания марганца отмечается в Рамонском и Нижедевицком районах (средние значения концентрации составляют 0,05 мг/л).

Наиболее высокое содержание нитратов, составляющее 0,50–0,72 ПДК, отмечается в Павловском, Лискинском, Верхнемамонском, Репьевском, Рамонском районах и Борисоглебском городском округе.

Наиболее высокое значение минерализации отмечается в Кантемировском районе (1018,9 мг/л), а наименьшее – в Рамонском, Нижедевицком, Верхнехавском и г. Воронеж (до 400 мг/л).

Концентрация сульфатов в питьевой воде сильно варьирует по территории области от 25,9 мг/л в Нижедевицком районе до 275,5 мг/л в Кантемировском. Аналогично концентрация хлоридов изменяется от 12,1 мг/л в Нижедевицком районе до 229,6 мг/л в Кантемировском.

Как видно из *рис. 2*, содержание сульфатов и хлоридов, как и величина минерализации,

Административно-территориальная единица	Кратность превышения ПДК			Фактическая				ИЗВ	Рейтинг качества воды	
	железо	марганец	нитраты	нитриты	Жесткость, мг-экв/л	Минерализация, мг/л	Сульфаты, мг/л			Хлориды, мг/л
Аннинский	0,40	0,90	0,08	0,001	8,4	576,7	57,7	34,9	1,37	5
Бобровский	1,27	1,37	0,13	0,028	7,7	529,3	117,7	71,2	2,80	1
Богучарский	0,18	0,90	0,35	0,003	7,7	516,2	96,8	124,2	1,44	5
Борисоглебский	0,66	0,90	0,59	0,043	8,2	808,8	275,0	77,0	2,19	3
Бутурлиновский	0,73	0,90	0,26	0,020	10,3	827,4	201,4	158,3	1,91	3
Верхнеамонский	0,17	0,90	0,56	0,002	7,5	549,5	99,5	94,6	1,64	4
Верхнехавский	0,82	0,64	0,14	0,002	5,9	389,5	39,0	21,2	1,61	4
Воробьевский	0,69	0,90	0,06	0,001	7,5	532,4	84,8	104,0	1,66	4
Грибановский	0,51	0,90	0,29	0,003	5,7	751,5	170,3	37,9	1,70	4
Калачеевский	1,03	0,88	0,08	0,001	8,4	631,4	117,4	133,2	1,99	3
Каменский	1,09	0,80	0,19	0,003	6,6	495,7	58,1	39,0	2,09	3
Кантемировский	0,95	0,89	0,36	0,006	12,6	1018,9	271,5	229,6	2,21	2
Каширский	0,84	0,61	0,33	0,003	7,2	540,8	116,7	37,9	1,78	4
Лискинский	0,62	1,00	0,52	0,001	6,2	465,6	59,5	55,2	2,14	3
Нижнедевицкий	0,44	0,50	0,25	0,001	5,4	327,1	25,9	12,1	1,19	5
Новоусманский	0,92	0,66	0,27	0,008	5,9	432,4	92,7	42,1	1,86	3
Новохоперский	1,62	0,80	0,33	0,019	6,2	419,4	76,5	88,2	2,77	1
Ольховатский	0,87	0,90	0,47	0,013	10,3	736,0	159,5	168,2	2,25	2
Острогожский	0,72	0,85	0,43	0,004	6,3	493,2	49,8	62,7	2,00	3
Павловский	0,21	0,90	0,50	0,002	7,6	505,5	92,5	81,6	1,62	4
Панинский	0,45	1,50	0,06	0,001	7,8	550,8	61,4	35,7	2,01	3
Петропавловский	0,66	0,87	0,06	0,001	7,3	499,4	103,6	103,3	1,59	4
Поворинский	0,51	0,90	0,42	0,020	6,8	809,3	286,1	103,3	1,85	3
Подгоренский	0,51	0,90	0,30	0,004	9,0	796,6	171,8	134,1	1,72	4
Рамонский	0,52	0,55	0,72	0,014	4,9	303,2	38,1	22,4	1,81	3
Решевский	0,51	0,83	0,62	0,014	7,1	491,8	78,4	40,5	1,97	3
Россошанский	0,69	0,81	0,47	0,131	9,3	841,5	189,7	143,1	2,10	3
Семилукский	0,78	0,65	0,10	0,003	5,7	448,4	48,7	57,0	1,54	4
Таловский	1,42	0,81	0,14	0,057	9,9	848,2	203,6	169,5	2,42	2
Терновский	1,13	0,90	0,32	0,010	6,8	862,4	264,7	66,7	2,37	2
Хохольский	0,71	0,62	0,42	0,004	6,0	473,6	62,9	80,5	1,75	4
Эртильский	0,49	0,90	0,08	0,001	8,2	597,1	74,3	25,8	1,47	5
г. Воронеж	0,84	0,94	0,20	0,009	4,8	323,1	46,8	27,4	1,99	3

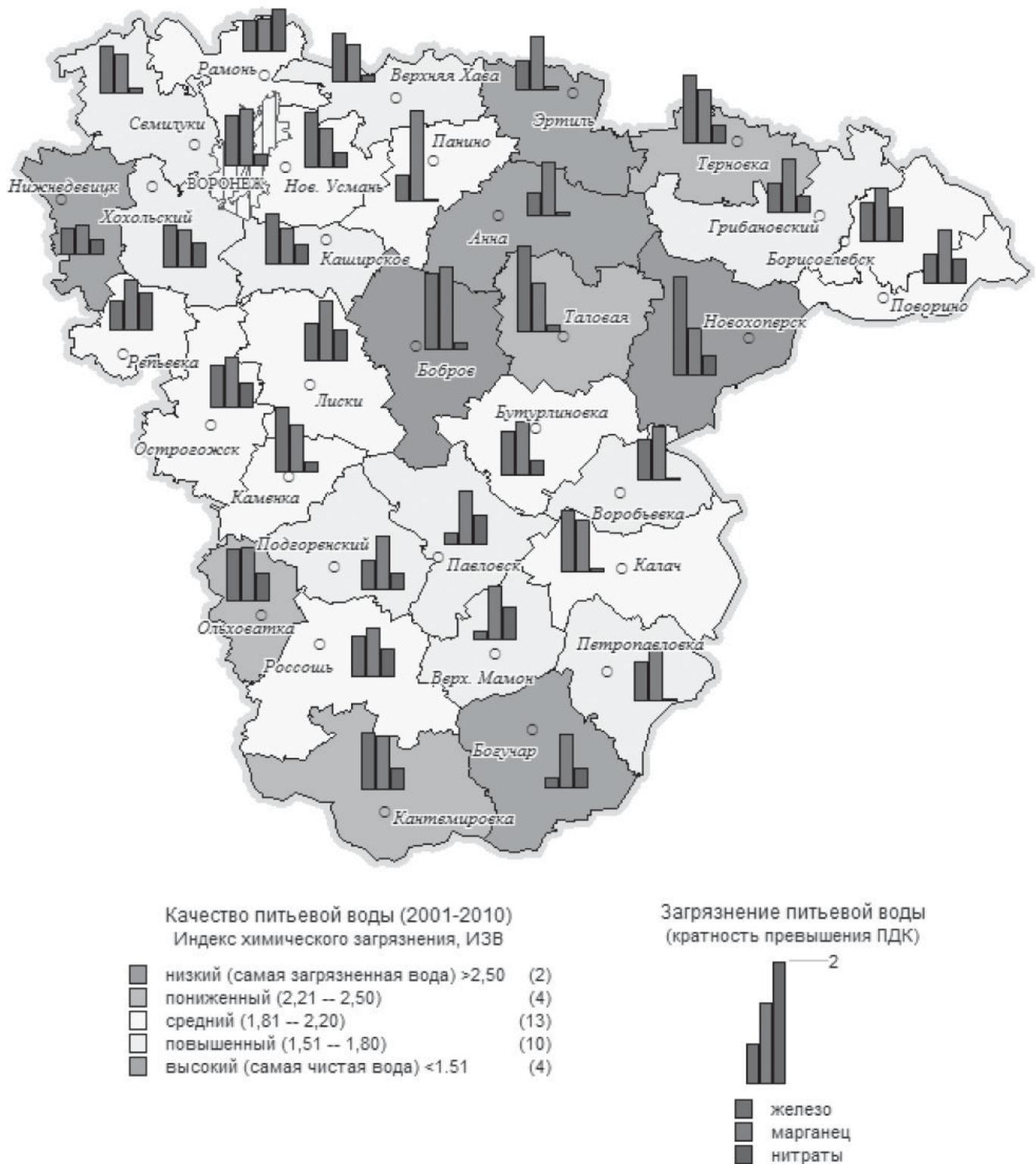
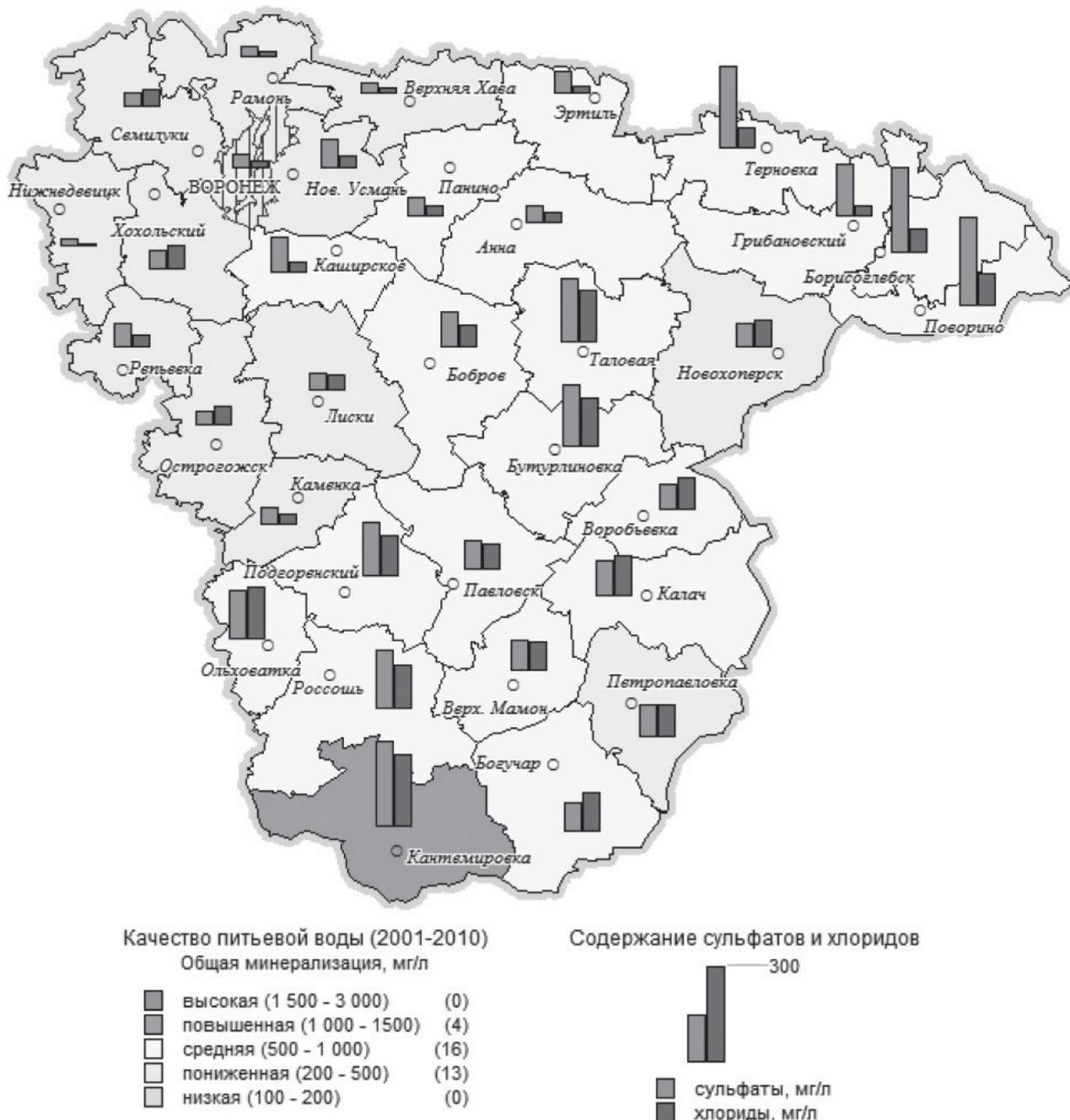


Рис. 1. Качество питьевой воды (химическое загрязнение).



**Рис. 2.** Качество питьевой воды (минерализация).

увеличивается в юго-восточном направлении, что обусловлено как природными факторами (различное геологическое строение территории и соответствующая ему различная растворимость минералов), так и воздействием человека. Антропогенное влияние сводится к сточным водам промышленности, городским ливневым стокам (так как соли и прочие химические реагенты используется зимой для борьбы с оледенением дорожного покрытия), стокам с сельхозугодий (которые обрабатываются химическими удобрениями).

Еще одной проблемой области является повышенная жесткость питьевой воды, величина которой также возрастает в юго-восточных районах региона (рис. 3). На северо-запа-

де области вода умеренной жесткости (3–6 мг-экв/л). В 20 районах области вода жесткая (6–9 мг-экв/л). В шести районах (Бутурлиновский, Кантемировский, Ольховатский, Подгоренский, Россошанский, Таловский) вода очень жесткая (>9 мг-экв/л).

По санитарно-химическим показателям вода в целом по области неудовлетворительного качества (33,3 % проб не отвечают нормативам). По сравнению с 2001 г. в 2010 г. ситуация немного улучшилась, однако заметна волнообразная динамика (рис. 4). Наибольшие значения доли проб с превышением ПДК характерны для Кантемировского, Ольховатского, Эртильского и Воробьевского районов (60–85 %).

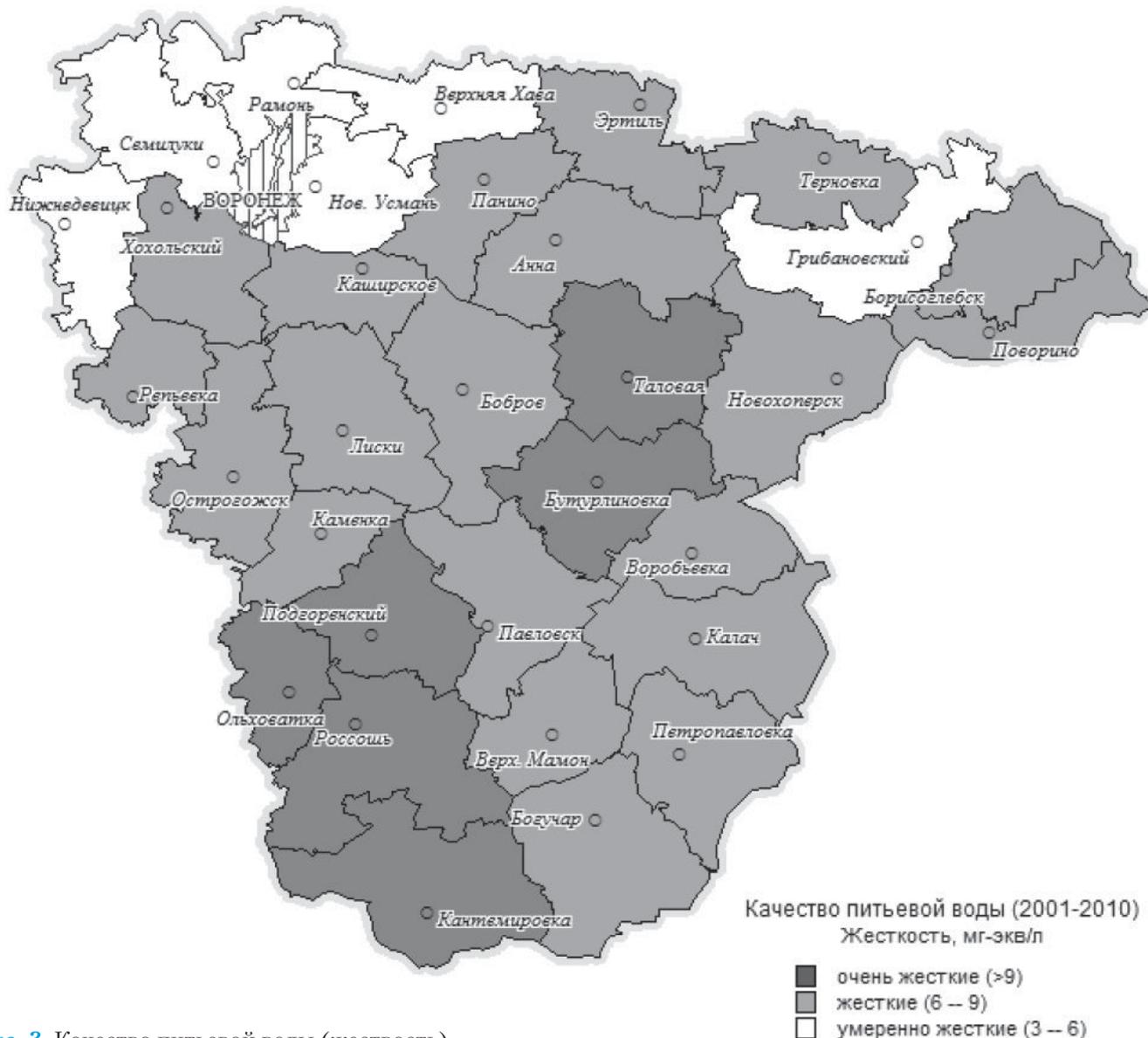


Рис. 3. Качество питьевой воды (жесткость).

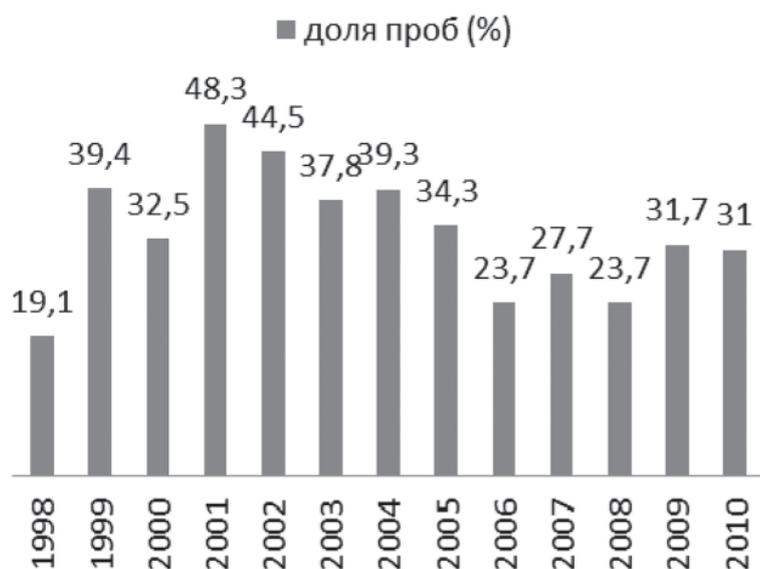
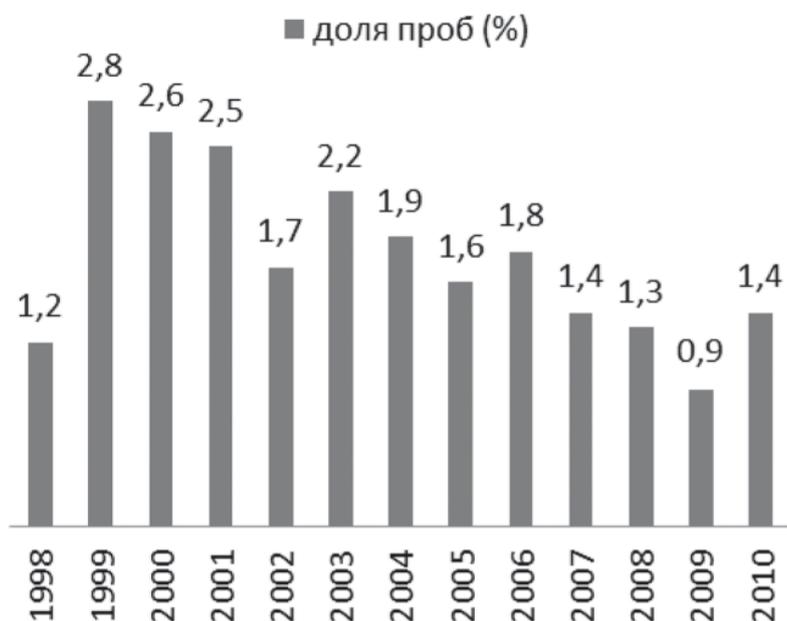


Рис. 4. Доля проб питьевой водопроводной воды в целом по области, не отвечающих санитарно-химическим нормативам (%).

По микробиологическим показателям вода в целом по области удовлетворительного качества (1,8 % проб не отвечают нормативам за данный период). При этом наблюдается снижение доли проб с превышением ПДК за 1998-2010 гг, что отражено на рис.5. Наибольшие значения доли проб с превышением ПДК характерны для Каменского (7,9% проб ненадлежащего качества), Таловского (6,5 %), Нижнедевицкого (5,7 %) районов.

### Заключение

Таким образом, несмотря на принимаемые профилактические меры, качество питьевой воды в области сохраняется на невысоком уровне (ниже среднероссийского). Такое низкое качество питьевой воды обусловлено следующими причинами:



**Рис. 5.** Доля проб питьевой водопроводной воды в целом по области, не отвечающих микробиологическим нормативам (%).

- 1) факторы природного характера (повышенное содержание в воде водоносных горизонтов соединений железа и марганца);
- 2) факторы антропогенного характера (смыв химикатов с сельхозугодий);
- 3) отсутствие эффективной водоочистки в отношении растворенных вредных химических веществ (нитраты);
- 4) отсутствие или ненадлежащее состояние зон санитарной охраны водоисточников;

5) высокая изношенность водопроводов и разводящих сетей, приводящая к вторичному загрязнению воды, отсутствие плановых капитальных ремонтов.

Логично, что для решения проблемы некачественной питьевой воды необходимо искоренить причины, ее вызывающие. Чем раньше человек сделает верный шаг в этом направлении, тем скорее население области будет получать питьевую воду нормативного качества. Выводы данной работы могут послужить исходной информацией для принятия эффективных управленческих решений по обеспечению экологической безопасности и снижению риска экологически обусловленных заболеваний населения.

#### **Литература**

1. Рязанцев А.Н. и др. Экологическая безопасность в строительном комплексе. М.: НИИ-Природа, 1999. 310 с.
2. Келлер А.А. Руководство по медицинской географии / А.А. Келлер, О.П. Щепина, А.В. Чаклина / Под ред. А.А. Келлера. СПб.: Гиппократ, 1993. 352 с.
3. Куролап С.А. Оценка риска для здоровья населения при техногенном загрязнении городской среды / С.А. Куролап, О.В. Клепиков, Н.П. Мамчик. Воронеж: Изд. Воронеж. гос. ун-та, 2006. 220 с.



E.V. Bepalova

## WATER QUALITY ASSESSMENT OF VORONEZH REGION

Time-space tendencies in quality change of drinking water in the Voronezh region within the period of 1998/2001 – 2010 have been heightened in the paper. The territory of Voronezh region has been mapped according to water quality, with geoinformation technology being applied using MapInfo.

**Key words:** drinking water, quality assessment, water pollution index, typing area, geoinformation technology

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ концентрированных СТОЧНЫХ ВОД с использованием биологического метода

**Статья посвящена определению условий и требуемой глубины предварительной физико-химической очистки объединенного потока концентрированных сточных вод совместного производства стирола и оксида пропилена, обеспечивающих повышение их доступности для биодegradации.**

## Введение

**Ж**идкие отходы химических и нефтехимических производств обычно представляют собой многокомпонентные и химически неоднородные смеси веществ с различными физико-химическими свойствами. Ввиду высокой токсичности их относят к особо сложной для очистки группе сточных вод (СВ) и, в большинстве случаев, подвергают обезвреживанию путем сжигания. Метод сжигания применяется и при утилизации объединенного потока высококонцентрированных СВ в технологии совместного производства стирола и оксида пропилена (СОП). В то же время, предварительные исследования показали возможность биологической деструкции ряда компонентов СВ при создании условий функционирования селекционированных микробных сообществ. В связи с этим задачей данного исследования явилось определение условий и требуемой глубины предварительной физико-химической очистки объединенного потока СВ производства СОП, обеспечивающих повышение их доступности для биодegradации.

## Материалы и методы исследования

**А**нализ СВ на химическое потребление кислорода (ХПК), сухой и прокаленный остаток проводили по методикам, изложенным в [1]. Значение pH среды определяли с помощью pH-метра-ионометра

**А.А. Гайфуллин\***,  
кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии факультета нефти и нефтехимии, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

**А.М. Петров**,  
кандидат биологических наук, заведующий лабораторией экологических биотехнологий, ГБУ Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан

«Эксперт-001». Подкисление стоков проводили серной кислотой (ГОСТ 4204-77). Для извлечения органических примесей из воды использовали растворители квалификации «ч».

При исследовании влияния предобработки СВ на рост и урожайность биомассы в качестве исходного резерва микрофлоры использовали специально селекционированное микробное сообщество из лабораторных модельных установок.

В качестве источников углерода и энергии использовались реальные пробы объединенного потока СВ производства СОП или СВ, прошедшие предварительную физико-химическую обработку.

При оценке роста используемой микрофлоры и урожайности биомассы образцы исходной и обработанной воды перед экспериментами предварительно разводили до требуемых значений суммарного содержания органических веществ (примерно 16–17, 12–13, 8–9 и 6–7 г О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по ХПК), после чего доводили pH до 7,2–7,8 единиц и вносили биогенные элементы азот и фосфор.

Накопительную культуру бактерий выращивали на жидкой среде, основу которой составляли реальные или предварительно обработанные СВ. Азот и фосфор вносили в виде солей (г/дм<sup>3</sup>): (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1,18; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0,46; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O – 3,04; MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – 0,25.

В экспериментах использовали 18–24 часовые микробные сообщества. Количество вносимого посевного материала составляло 0,20–0,25 единиц оптической плотности (ФЭК-56М, фильтр 590 нм, кювета 3 мм). О концентрации биомассы судили по оптической плотности, с пересчетом на массу сухих клеток по калибровочному графику. Вес сухой биомассы оценивали согласно методи-

\* Адрес для корреспонденции: gaifullin@kstu.ru

ке, приведенной в [2]. Микроорганизмы культивировали на качалке (120 об/мин) в 0,5-литровых колбах, содержащих 100 мл среды при температуре 28–30 °С. В качестве тест-объекта при определении токсичности СВ использовали равноресничную инфузорию *Paramecium caudatum* [3]. Токсичность СВ выражали через смертность особей после часовой экспозиции в исследуемой пробе в процентах по отношению к контролю.

Моделирование очистки СВ проводили в аэробных условиях в лабораторных установках из органического стекла диаметром 10 см, высотой 50 см, с рабочим объемом 2,0 дм<sup>3</sup> при использовании суспендированной и иммобилизованной на капроновом волокне «вия» микрофлорой. Время очистки СВ варьировали в интервале от 5,6 до 20 ч, рН 7,2–7,5, температура составляла 28032 °С, концентрация растворенного кислорода 2–3 мг/дм<sup>3</sup>; концентрация биомассы – 4,0 ± 1,0 г/дм<sup>3</sup>.

## Результаты и их обсуждение

Объединенный поток СВ производства СОП формируется из локальных химически загрязненных вод, отводимых со стадий окисления этилбензола, эпексидирования пропилена и дегидратации метилфенилкарбинола, содержание органических веществ в которых варьирует от 1,1 до 751 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по ХПК (от 0,27 до 240 г/дм<sup>3</sup> по общему органическому углероду). Средние значения суммарного содержания органических загрязнений в составе объединенного потока СВ и их рН составляют 80,9 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и 9,2, при варьировании значений в интервале от 31,1 до 130,7 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и от 6,1 до 12,4 единиц рН, соответственно (табл. 1).

Высокие значения ХПК у исследованных проб свидетельствуют о значительной концентрации органических соединений в воде. Анализ компонентного состава примесей в стоках выявил, что количественно в СВ преобладают (мас. %, средние значения): метилфенилкарбинол – 0,57; фенол – 0,24; этилбензол – 0,61. Концентрации пропиленгликоля, бензальдегида, стирола, ацетофенона, толуола, бензола и ряда других продуктов на один–два порядка ниже. Из неорганических загрязнений основным является NaOH, обуславливающий щелочную реакцию стоков и высокое значение показателя «прокаленный остаток». Кроме того, в состав примесей входят органические соединения натрия (соли бензойной, муравьиной, уксусной кислот, феноляты натрия). Исследования показали, что все проанализированные пробы объединенного потока СВ

**С.Н. Тунцева**,  
учебный мастер  
кафедры общей  
химической  
технологии  
факультета нефти и  
нефтехимии, ФГБОУ  
ВПО Казанский  
национальный  
исследовательский  
технологический  
университет

**А.Т. Хайруллин**,  
аспирант, ФГБОУ  
ВПО Казанский  
национальный  
исследовательский  
технологический  
университет

**М.З. Зарифьянова**,  
кандидат технических  
наук, доцент кафедры  
общей химической  
технологии  
факультета нефти и  
нефтехимии, ФГБОУ  
ВПО Казанский  
национальный  
исследовательский  
технологический  
университет

производства СОП высокотоксичны и вызывают 100 %-ную гибель тест-объекта *Paramecium caudatum* при контакте со стоками. Для снижения токсичности требуется их 50–100-кратное разведение.

Выбор метода предварительной очистки зависит от многих факторов и, прежде всего, от физического состояния содержащихся в стоке загрязнений. Изучаемый сток содержит растворенные органические примеси, которые находятся как в молекулярно-растворенном, так и в диссоциированном на ионы состоянии. В связи с этим для предварительной очистки могут быть использованы регенеративные методы (сорбция, экстракция) и методы, направленные на образование нерастворимых соединений с последующим их удалением из стоков [4].

Поиск способа предварительной очистки промстока производства СОП проводили путем апробации методов, широко применяемых в технологии очистки СВ от растворенных органических примесей, таких как экстракция, сорбция, окисление, нейтрализация, перегонка. Эксперимент показал, что наибольший практический интерес представляет метод извлечения органических примесей растворителями после предварительного подкисления стока серной кислотой. Сток, обработанный кислотой, проходит легкое разделение на водную и органическую фазы. В присутствии избытка NaOH отдельные примеси в СВ находятся в диссоциированной форме, а при подкислении переходят в недиссоциированную, плохо растворимую в воде форму. Например, фенол обладает слабыми кислотными свойствами, поэтому его растворимость в воде существенно зависит от рН. С изменением кислотности среды состояние фенола в растворах изменяется:



Опытами установлено, что выделяемая при подкислении стока органическая фаза плохо отделяется от воды и не поддается гравитационному разделению из-за близких значений плотностей составляющих компонентов и разных температурных коэффициентов в изменении плотностей.

Хорошая растворимость примесей в органических растворителях позволяет обеспечить полноту удаления их из подкисленного стока путем введения в воду растворителя. При выборе последнего учитывали необходимость максимального извлечения из воды фенола, относящегося к разряду высокотоксичных для микроорганизмов соедине-

ний. В связи с этим были опробованы октиловый спирт и амилацетат, используемые в процессах экстракции фенолов [5], а также этилбензол, применяемый в качестве сырья на производстве СОП.

В целях определения оптимальных условий выделения из воды органических примесей нами исследовано влияние глубины подкисления и природы растворителя на степень очистки воды, которую контролировали по изменению величины ХПК. В ходе эксперимента рН среды варьировали в пределах 10–1, доводя до нужного значения серной кислотой. Объем растворителя составлял 10% от объема стока. Исследование проводили на реальных СВ с рН 9,5 и ХПК 94,10 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> (образец № 3, табл. 1). Полученные результаты представлены на рис. 1.

Анализ опытных данных показал, что степень очистки СВ сильно зависит от кислотности среды. Максимальный эффект 35–38% достигается в области значений рН от 1 до 3. Природа органического растворителя не оказывает существенного влияния на глубину очистки стока. Вероятно, роль растворителя в процессе выделения органических

ких примесей из воды сводится, главным образом, к растворению последних и созданию условий для четкого разделения органической фазы, включающей растворитель и примеси, от водной фазы при отстаивании. Возможно, что экстракция как процесс массопередачи из водной фазы в органическую здесь также имеет место, но ее доля незначительна.

Следующий этап работы был посвящен определению влияния предварительной обработки стоков на изменение их токсичности и биоразлагаемости. Все образцы, прошедшие физико-химическую обработку, исследовались параллельно.

Испытаны следующие варианты предварительной очистки стоков:

1. исходная СВ;
2. СВ после подкисления до значений рН≈5, рН≈2, рН≈1 и извлечения органических примесей амилацетатом;
3. СВ после подкисления до значений рН≈5, рН≈2, рН≈1 и извлечения органических примесей октиловым спиртом;
4. СВ после подкисления до значений рН≈5, рН≈2, рН≈1 и извлечения органических примесей этилбензолом.

Оценка допустимых границ варьирования ключевых параметров биологического разложения продемонстрировала, что микробная ассоциация на исходной СВ (вариант 1) растет в диапазоне рН среды от 6,2 до 8,2. В интервале рН 7,2–7,8 урожай биомассы был наибольшим. Активный рост микробной ассоциации (после продолжительной лаг-фазы) был зафиксирован при начальном ХПК 6,3 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Прирост биомассы в данном случае составлял 0,93 г/дм<sup>3</sup>. Концентрации загрязнений в среде выше 6,5 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> несовместимы с ростом микробной ассоциации в периодических условиях (рис. 2).

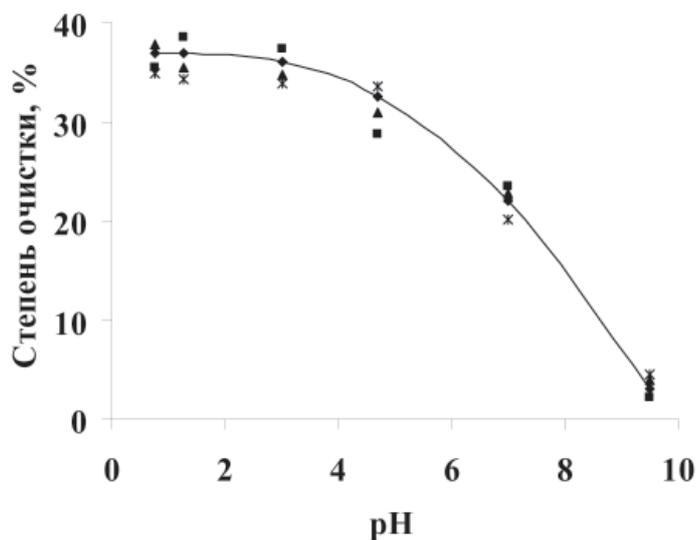
Изучение влияния рН предварительной обработки стока и начальной суммарной концентрации субстрата на урожайность биомассы при использовании в качестве растворителя амилацетата показало, что во всех вариантах рост биомассы начинался после продолжительной лаг-фазы (≈40 ч).

При подкислении СВ до рН 4,99 микробная ассоциация растет при всех испытанных начальных концентрациях субстрата. Максимальный выход биомассы (1,31 г/дм<sup>3</sup>) зафиксирован при начальном ХПК 8,6 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. ХПК начальные 12,7 и 16,4 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> требовали дополнительной 18-20 часовой адаптации микроорганизмов, урожайность биомассы в данных вариантах была существенно ниже (0,4 и 0,36 г/дм<sup>3</sup>). Более глубокое подкисление СВ (до рН 2,0 и 0,86) при физико-химической обработке приводило к увеличению

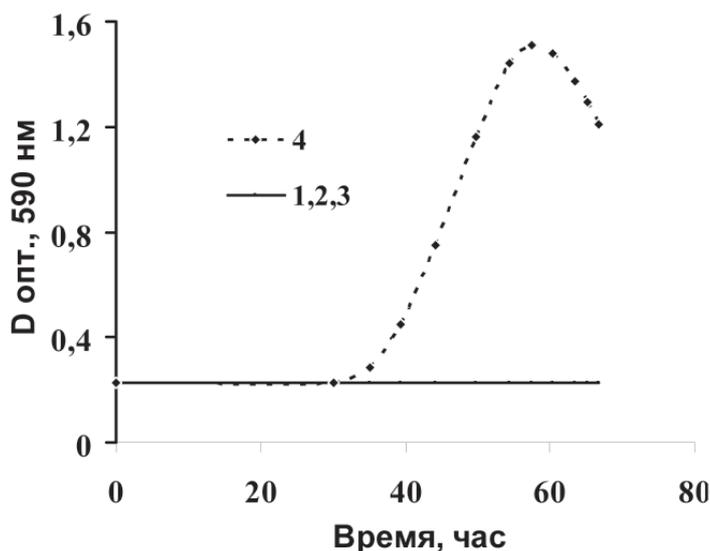
**Таблица 1**

Характеристика объединенного потока СВ производства СОП

Показатели	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
рН	9,02	9,02	9,50	6,10	9,35	12,2	12,4
ХПК, г/дм <sup>3</sup>	93,30	74,24	94,10	31,13	57,81	125,6	130,7
Сухой остаток, г/дм <sup>3</sup>	49,1	32,4	44,7	13,1	24,6	59,8	62,1
Прокаленный остаток, г/дм <sup>3</sup>	16,9	11,7	13,2	5,7	7,5	15,5	17,0



**Рис. 1.** Зависимость степени очистки стока от рН и природы растворителя: амилацетат (■); октиловый спирт (▲); этилбензол (◆).



**Рис. 2.** Влияние концентрации загрязняющих соединений на рост микробного сообщества в исходной СВ. Начальная концентрация (ХПК, гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>): 1 – 16,4; 2 – 12,7; 3 – 8,6; 4 – 6,3.

продолжительности лаг-фазы и 4–5 кратному снижению урожайности биомассы.

При использовании октилового спирта наблюдалось наиболее эффективное снижение токсического действия компонентов СВ. В варианте с подкислением до pH 2,05 при суммарных концентрациях загрязнений по ХПК 13,0 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и 16,9 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> зафиксирован максимальный выход биомассы 1,68 г/дм<sup>3</sup> и 1,59 г/дм<sup>3</sup>, соответственно (табл. 2), а продолжительность лаг-фазы составляла 40 ч. С точки зрения поддержания испытываемой микрофлоры в наиболее активном состоянии данный растворитель более перспективен, чем амилацетат.

Сопоставление результатов испытания этилбензола и амилацетата показывает преимущество использования последнего. В то же время в сравнении с октиловым спиртом этилбензол, при прочих равных условиях, несколько уступает по показателю «выход биомассы» (табл. 3). Тем не менее, как и при использовании октилового спирта, этилбензол обеспечивает активный рост микрофлоры в условиях максимальной из испытанных концентраций загрязнений (по ХПК, 16,4 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>).

Проведенные исследования показали, что СВ производства СОП наиболее доступны для биодеградации после их подкисления до pH 2 и извлечения примесей октиловым спиртом или этилбензолом. В вышеперечисленных вариантах при периодическом культивировании был зафиксирован рост микрофлоры при ХПКисх. СВ до 17 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Учитывая, что эксперименты, выполненные в периодических условиях, не всегда подтверждаются результатами, полученными в

условиях непрерывного культивирования, нами были проведены испытания процесса биологической очистки в режиме непрерывной подачи СВ, прошедших предварительную физико-химическую обработку, при исходной суммарной концентрации органических веществ 14, 17 и 25 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по ХПК и варьировании времени очистки от 5,6 до 20 ч. В качестве растворителя в этих испытаниях использовали этилбензол как более доступный и дешевый.

При моделировании процесса очистки и детоксикации концентрированных СВ производства СОП был использован вариант лабораторной модельной установки, представляющей собой биотенк с иммобилизованным микробным комплексом.

Проведенные испытания показали, что при исходном ХПК СВ 14 и 17 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> снижение суммарной концентрации органических веществ, при времени очистки 5,6, 15 и 20 ч составляет 58 и 57,2 %; 76,6 и 76,2 %; 86,2 и 86,5 %, соответственно. Токсичность воды после 5,6 ч биологической очистки снижается со 100 до 50 % (тест-объект *Paramecium caudatum*), а при времени обработки 15–20 ч – до 20 %.

При повышении начальной концентрации органических веществ до 25 г О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по

**Таблица 2**

Урожайность биомассы микробного сообщества при варьировании pH и суммарной концентрации загрязняющих веществ (растворитель октиловый спирт)

pH предварительной обработки стока	Суммарная концентрация загрязнений по ХПК, гО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>			
	5,3	8,6	13,0	16,9
	Урожайность биомассы, г/дм <sup>3</sup>			
5,21	1,13	1,13	1,28	0,66
2,05	1,13	1,39	1,68	1,59
0,91	1,02	1,1	1,19	1,39

**Таблица 3**

Урожайность биомассы микробного сообщества при варьировании pH и суммарной концентрации загрязняющих веществ (растворитель этилбензол)

pH предварительной обработки стока	Суммарная концентрация загрязнений по ХПК, гО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>			
	5,7	8,9	12,4	16,4
	Урожайность биомассы, г/дм <sup>3</sup>			
5,21	1,24	1,02	0,99	0,99
2,05	0,48	0,48	0,99	1,13
0,91	0,66	0,66	0,73	0,55

ХПК в первые дни наблюдалось увеличение эффективности очистки до 60,8, 88,0, и 92 %, соответственно, при времени аэрации 5,6, 15 и 20 ч. В дальнейшем она составляла 58,5 %, 77,1-79,5 % при времени аэрации 5,6, 15-20 ч, соответственно, и средней токсичности обработанной воды 37,5 и 12,5 %. Процесс очистки СВ при времени аэрации 15-20 ч сопровождался появлением в составе биоценозов модельных очистных сооружений представителей микрофауны – жгутиконосцев и равноресничных инфузорий.

Таким образом, результаты испытания показали, что после предварительной физико-химической очистки происходит снижение общего уровня загрязненности СВ, способствующее интенсификации процесса очистки, снижению токсичности обработанных СВ. Использование иммобилизованной микрофлоры позволяет не только повысить устойчивость микробных ассоциаций к токсикантам, но и повысить глубину деструкции органических загрязнений.

При этом установлено, что после физико-химической обработки СВ их очистка в локальной биологической установке становится возможной при более высоких начальных суммарных концентрациях органических веществ – до 25,0 г О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по ХПК.

## Заключение

**П**роведенные исследования продемонстрировали возможность снижения токсичности, повышения глубины очистки высококонцентрированных СВ производства СОП путем их последовательной физико-химической (подкисление СВ и извлечение органических примесей этилбен-

## Ключевые слова:

сточные воды,  
предварительная  
очистка,  
биологическое  
исследование

золом) и биологической (окисление иммобилизованным аэробным микробным сообществом) обработки.

Предлагаемая схема предварительной обработки высокотоксичных СВ обеспечивает изъятие и возврат в процесс до 38 % органических примесей стока, является экономически и экологически более эффективной альтернативой используемому методу огневого обезвреживания жидких отходов.

Наличие в составе производства СОП мало-загрязненных и нетоксичных потоков жидкости (например, со стадии дегидратации метилфенилкарбинола) при их смешении со СВ, прошедшими физико-химическую очистку, позволяет снизить нагрузку на микробное сообщество локальных очистных сооружений, повысить интенсивность биодegradации неприродных органических соединений.

## Литература

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 446 с.
2. Методы общей бактериологии: Пер. с англ. / Под ред. Ф. Герхардта. М.: Мир, 1983. Т. 1. 536 с.
3. Методические указания по биотестированию природных и сточных вод. Казань: Табигат, 1997. 33 с.
4. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. Л.: Химия, 1977. 464 с.
5. Коренман Я. И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское книжное изд., 1973. 216 с.

A.A.Gayfullin, A.M.Petrov, S.N.Tuntseva, A.T.Khayrullin, M.Z. Zarifyanova

## EFFICIENCY ASSESSMENT OF PRE-TREATMENT PURIFICATION OF SEWAGES BY BIOLOGICAL METHOD

**C**onditions for preliminary physical-chemical treatment of concentrated sewages of combined styrene and propylene oxide productions have been studied. It enhances their availability for biodegradation.

**Key words:** sewage, pre-treatment, biological research

# ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО МЕТАНА В БАРБОТАЖНЫХ ДЕГАЗАТОРАХ

**Проведены исследования по десорбции метана на модели барботажного дегазатора. Получены экспериментальные зависимости для проектирования дегазаторов барботажного типа. Установлены оптимальные режимы работы барботажных десорберов.**

## Введение

**Н**еобходимость удаления метана из подземных вод в процессе их очистки на станциях обезжелезивания определяется не столько технологическими требованиями, сколько требованиями по взрыво- и пожаробезопасности [1]. Исследования по десорбции метана, проведенные на различных конструкциях дегазаторов, показали, что наибольший эффект газоудаления наблюдается в аппаратах барботажного типа [2]. Теоретические исследования десорбции метана в барботажных дегазаторах позволили выявить причины их высокой эффективности, а также установить, что в общем виде процесс десорбции в дегазаторах барботажного типа описывается выражением [3]:

$$Nu = A Re^m Pr^n, \quad (1)$$

где  $Nu$  – диффузионный критерий Нуссельта;  $Pr$  – диффузионный критерий Прандтля;  $Re$  – критерий Рейнольдса.

Раскрыв критерии и переписав выражение относительно  $K_v$ , получена зависимость изменения объемного коэффициента массопередачи  $K_v$ :

$$K_v = A \frac{D_{ж}}{d_{п}^2} \left( \frac{U_{ж} d_{п}}{v_{ж}} \right)^m \left( \frac{v_{ж}}{D_{ж}} \right)^n \quad (2)$$

где  $d_{п}$  – диаметр пузырьков, м;  $D_{ж}$  – коэффициент диффузии удаляемого газа в воде,  $m^2/c$ ;  $v_{ж}$  – кинематический коэффициент

вязкости воды,  $m^2/c$ ;  $U_{ж}$  – средняя скорость движения воды в дегазаторе, м/с.

## Материалы и методы исследования

**Д**ля изучения процесса десорбции метана в лабораторных условиях на модели дегазатора был проведен ряд экспериментов. Диаметр модели, для исключения влияния пристеночного эффекта, принят равным 0,145 м, минимальная толщина продуваемого слоя – 0,6 м, полная высота модели – 2,5 м. Воздухораспределительное устройство выполнено из перфорированных труб. Диаметр отверстий, для предотвращения кольматации окисляющимися железофосфатными комплексами, на основании опыта эксплуатации станций водоподготовки городов Сургута, Лангепаса и др. составил 2 мм. Для исключения попадания воздуха в отводящий трубопровод воздухораспределительная система установлена на высоте 0,6 м от дна аппарата, а ниже запроектирована отстойная зона для выделения пузырьков воздуха из обработанной воды. Подача исходной воды осуществлялась в верхнюю часть модели и с помощью перфорированного дырчатого листа распределялась по площади дегазатора. Отвод дегазированной воды производился с помощью трубопровода, врезанного на высоте 0,3 м от дна аппарата. Схема лабораторной установки приведена на *рис. 1*. Диапазон изменения скоростей движения воды  $U_{ж}$ , воздуха  $U_{г}$  и удельного расхода воздуха в дегазаторе  $q_{уд}$  приняты в соответствии с режимами работы промышленных аппаратов равными:  $U_{ж} = 0,1...2,0$  см/с,  $U_{г} = 1,0...10$  см/с,  $q_{уд} = 1,0...15,0$  м<sup>3</sup> воздуха на 1 м<sup>3</sup> воды.

**Д.В. Глазков\***,  
кандидат  
технических наук,  
доцент, доцент  
кафедры  
«Гидравлика,  
водоснабжение,  
водные ресурсы  
и экология»,  
ФГБОУ ВПО  
Сибирский  
государственный  
университет путей  
сообщения

\* Адрес для корреспонденции: [gdv@myttk.ru](mailto:gdv@myttk.ru)

## Результаты и их обсуждение

Исследования проводились в несколько этапов. На первом этапе изучались массообменные процессы, а именно: устанавливалась зависимость коэффициента десорбции от скорости и удельного расхода воздуха, определялось влияние удельного расхода воздуха на снижение остаточных концентраций метана, а также изучалась зависимость коэффициента массопередачи от скорости движения воды в аппарате. Основные результаты испытаний приведены на рис. 2–5. Анализ полученных результатов позволил сделать следующие выводы:

- 1) подача воздуха в количествах свыше  $15 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  обрабатываемой воды практически не оказывает влияния на величину коэффициента десорбции и не отвечает экономическим показателям;
- 2) значение коэффициента десорбции возрастает прямо пропорционально скорости движения обрабатываемой воды;
- 3) влияние приведенной скорости воздуха на величину коэффициента массопередачи практически исчезает при скоростях более  $5 \text{ см/с}$ ;
- 4) количество метана в отдуваемом воздухе при любых режимах работы не достигает взрывоопасной концентрации  $5 \text{ об.}\%$ .

На втором этапе исследовались основные параметры барботажного слоя: размеры и скорость пузырей, газосодержание, продольное перемешивание.

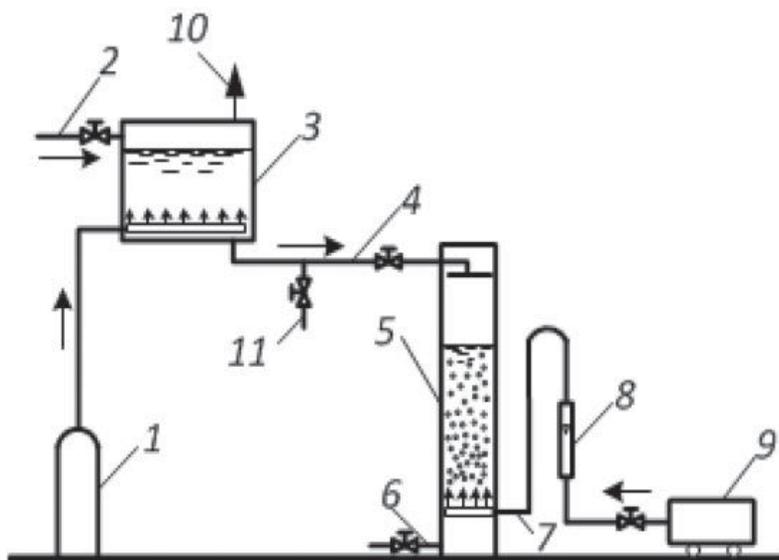


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – баллон с метаном; 2 – подача водопроводной воды; 3 – бак для приготовления исследуемой воды; 4 – трубопровод подачи газированной воды; 5 – дегазатор; 6 – отвод дегазированной воды; 7 – подача воздуха; 8 – ротаметр; 9 – компрессор; 10 – отвод избыточного газа; 11 – пробоотборник.

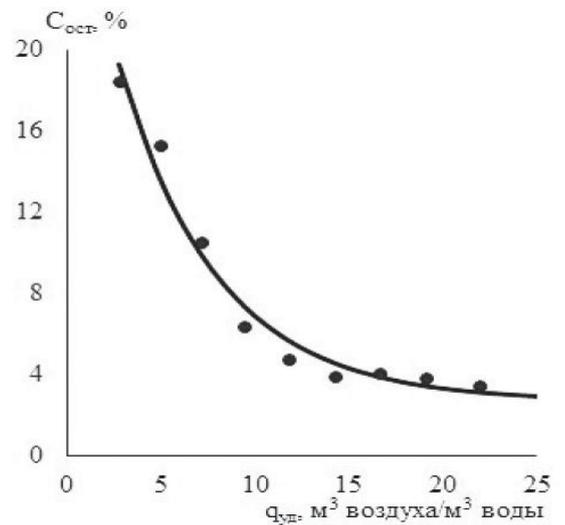


Рис. 2. Зависимость снижения остаточных концентраций от удельного расхода воздуха.

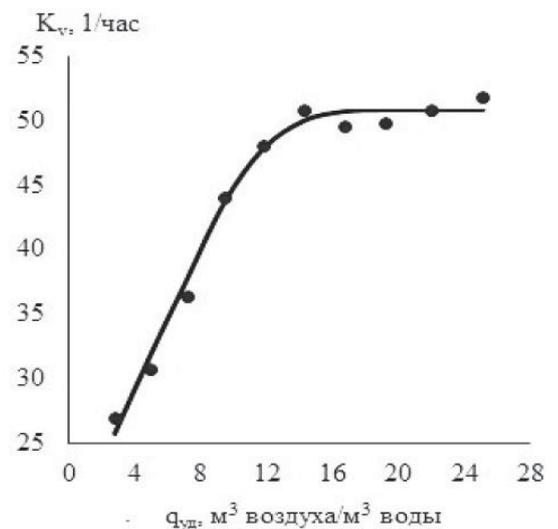


Рис. 3. Зависимость коэффициента десорбции от удельного расхода воздуха.

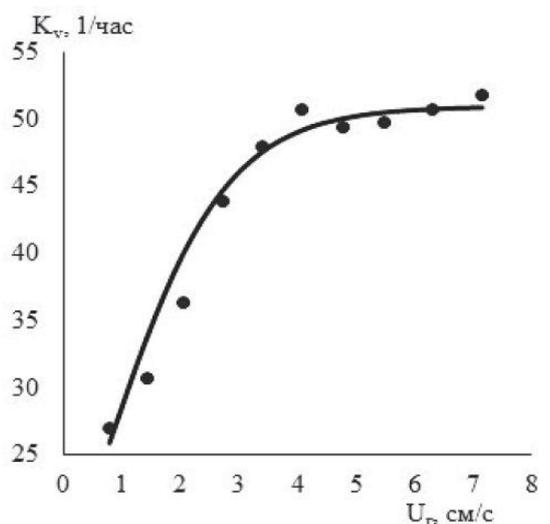
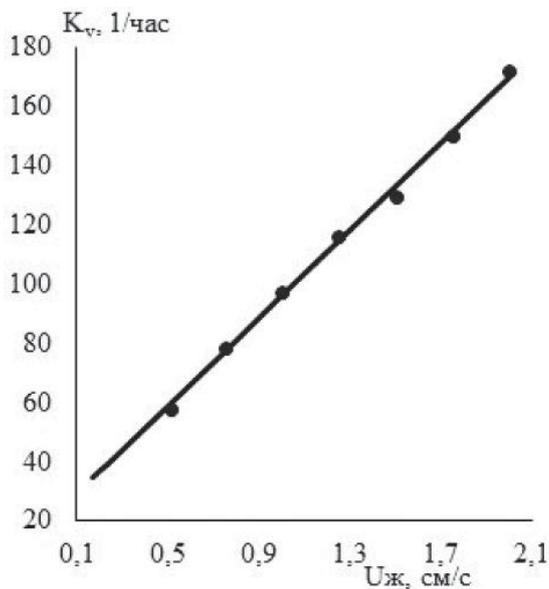


Рис. 4. Зависимость коэффициента десорбции от приведенной скорости продуваемого воздуха.



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента десорбции от приведенной скорости воды.

В результате опытов было определено, что при скоростях продуваемого воздуха  $U_r$  до 5,5 см/с в аппарате устанавливается пузырьковый режим, при котором диаметры пузырей малы, их коалесценция по высоте практически отсутствует, а движение равномерно. При скоростях от 5,5 см/с до 7,15 см/с устанавливается режим турбулентных вихрей. В этом случае скорость коалесценции газовых пузырей существенно возрастает, в потоке одновременно присутствуют как мелкие, так и крупные пузыри, всплывающие с различными скоростями. Средние диаметры пузырей в поставленных опытах изменялись примерно от 6 до 8 мм, при этом уменьшение размеров происходило с увеличением скорости продуваемого воздуха.

И в первом и во втором случаях весь газожидкостный слой разбивался на три зоны. Первая зона располагалась непосредственно над газораспределительным устройством, в ней происходило распределение пузырей по сечению дегазатора. Вторая зона, зона барботажа, занимала большую часть объема аппарата и располагалась над первой. В этой зоне воздух распределялся в воде в виде пузырьков, поведение которых определялось гидродинамикой потока и физико-химическими свойствами жидкости. В третьей зоне, в верхней части барботажного слоя, происходила коалесценция газовых пузырей. Как показали эксперименты, границы зон зависели от приведенной скорости воздуха. При увеличении последней граница третьей зоны смещается вниз, а первой – вверх. Средняя скорость подъема пузырей в барботажном

режиме составила примерно 0,25 м/с, в режиме турбулентных вихрей – 0,5 м/с.

Изучение газосодержания барботажного слоя  $\phi$  выявило, что оно зависит от приведенной скорости воздуха и высоты продуваемого слоя  $H_0$ . При этом величина газосодержания возрастает с увеличением скорости подаваемого воздуха или с уменьшением высоты слоя. Обзор литературных источников [4-7 и др.] и проведенные эксперименты позволили установить, что наиболее точно значения  $\phi$  для различных режимов аппроксимирует уравнение Хикита [4], которое и принято для дальнейших расчетов.

Исследования продольного перемешивания жидкой и газообразной фазы показали, что коэффициент продольного перемешивания  $D_L$ , характеризующий гидродинамическую структуру движущегося потока, не зависит от высоты газожидкостного слоя и увеличивается с возрастанием скорости воздуха, что объясняется увеличением степени циркуляции воды в аппарате. Вместе с этим, во всех работах по изучению продольного перемешивания отмечается увеличение  $D_L$  с увеличением диаметра аппарата за счет усиления поперечной неравномерности [5, 8, 9 и др.]. Заключительным этапом лабораторных исследований стало получение зависимости изменения коэффициента десорбции  $K_v$ , позволяющей аналитическим путем находить значение  $K_v$  для заданных условий работы десорбера. Для этой цели было использовано критериальное уравнение массообмена (1) с преобразованиями, сделанными на основании обработки данных исследований на модели барботажного дегазатора. С учетом проведенных экспериментов оно приняло вид

$$Nu = A Re^m Pr^{0,5}, (3)$$

или в развернутом виде

$$\frac{K_v d_{п\text{ ср}}^2}{D_{ж}} = A \left( \frac{U_{ж} d_{п\text{ ср}}}{(1-\phi)v_{ж}} \right)^m \left( \frac{v_{ж}}{D_{ж}} \right)^{0,5}. (4)$$

Показатель степени  $u$  критерия Прандтля для наблюдаемого режима барботажа, на основании работ [5, 6, 8] и ряда других ученых, принят равным 0,5. Преобразуя данное выражение к виду  $Nu / Pr^{0,5} = A Re^m$  и логарифмируя его, получена линейная зависимость. Используя метод наименьших квадратов, были вычислены коэффициенты регрессии

$$y = 0,66x + 0,29. (5)$$

При уровне значимости  $\alpha=0,05$ , как показала проверка, это уравнение адекватно описывает экспериментальные данные. Проводя

обратные преобразования, было получено критериальное уравнение десорбции метана в барботажных дегазаторах

$$Nu = 1,94 Re^{0,66} Pr^{0,5} . (6)$$

Выразив отсюда  $K_v$ , получаем экспериментальную зависимость изменения коэффициента десорбции от влияющих факторов

$$K_v = \frac{AD_{ж}}{d_{п\text{ ср}}^2} \left( \frac{U_{ж} d_{п\text{ ср}}}{(1-\varphi)v_{ж}} \right)^{0,66} \left( \frac{v_{ж}}{D_{ж}} \right)^{0,5} . (7)$$

Таким образом, определив по заданным условиям работы дегазатора количество компонента G, передаваемого при десорбции из одной фазы в другую и среднюю движущую силу десорбции  $\Delta C_{ср}$  [3], и рассчитав по выражению (7)  $K_v$ , можно установить требуемый объем рабочей части аппарата V, или, зная площадь поперечного сечения, непосредственно рабочую высоту H.

Однако при проектировании промышленных аппаратов большого диаметра ( $D_c \geq 0,2$  м) величина коэффициента десорбции, рассчитанного по уравнению (7), может давать завышенные значения. Это связано с тем, что при увеличении диаметра аппарата растет поперечная неравномерность, неизбежно приводящая к повышению коэффициентов продольного перемешивания. Усиление перемешивания, в свою очередь, приводит к снижению продольного градиента концентрации и, как следствие, к уменьшению средней движущей силы, изменение которой оказывает непосредственное влияние на зна-

**Ключевые слова:**  
растворенные газы,  
десорбция метана,  
барботажный  
дегазатор

чение коэффициентов массопередачи. Поэтому для аппаратов, диаметр которых превышает 0,145...0,2 м, пригодность уравнения (7) необходимо проверять.

## Заключение

**П**одача воздуха в количествах более 15 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> обрабатываемой воды практически не оказывает влияния на величину коэффициента десорбции и газоудаления.

Значение коэффициента десорбции возрастает прямо пропорционально скорости движения обрабатываемой воды.

Влияние приведенной скорости воздуха на величину  $K_v$  практически исчезает при  $U_{г} > 5$  см/с, уменьшение скорости ниже этой величины вызывает резкое снижение значения  $K_v$ .

Зависимость изменения коэффициента десорбции метана в дегазаторах барботажного типа диаметром 0,145...0,2 м при  $Re = 8,5...100$  определяется уравнением (7).

Оптимальный режим работы дегазатора, соответствующий наибольшей эффективности процесса десорбции и минимальным экономическим затратам, осуществляется при следующих параметрах:

- ◆ удельный расход воздуха от 1 до 15 м<sup>3</sup> воздуха на 1 м<sup>3</sup> воды;
- ◆ приведенная скорость движения воздуха 4...5 см/с;
- ◆ скорость движения воды должна удовлетворять перечисленным условиям, т.е.  $U_{ж} = q_{уд} / U_{г}$



Количество метана в отдуваемом воздухе не достигает взрывоопасной концентрации 5 об.%, при любых режимах работы, что удовлетворяет требованиям технологии и требованиям по взрывобезопасности.

### *Литература*

1. Артеменок Н.Д. Очистка подземных вод нефтегазоносных регионов Западной Сибири для целей хозяйственно-питьевого водоснабжения. Дис. д-ра. техн. наук. С.-Петербург, 1992. 318 с.
2. Глазков Д.В. Оценка методов удаления растворенных газовых примесей из подземных вод Западно-Сибирского мегабассейна // Вопросы гидравлики, водоснабжения, водоотведения: Сб. науч. тр. Новосибирск, 2001. С. 28-33.
3. Глазков Д.В. Теоретические исследования десорбции метана из подземных вод Западно-Сибирского мегабассейна в дегазаторах барботажного типа // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2010. № 3. С. 52 – 55.

4. Hikita H. Gas hold-up in bubble columns / H. Hikita, S. Asai, K. Tanigawa, K. Segawa, M. Kitao // The Chemical Engineering Journal. 1980. V. 20. P. 59-67.
5. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.:Химия, 1966. 768 с.
6. Кастальский А.А. Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки. М.: Госстройиздат, 1957. 148 с.
7. Кутателадзе С.С. Гидродинамика газожидкостных систем / С.С. Кутателадзе, М.А. Стырикович. М.: Энергия, 1976. 296 с.
8. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1979. 439 с.
9. Жукова Т.Б. Исследование и моделирование барботажных реакторов колонного типа / Т.Б. Жукова, В.В. Кафаров. М.: ВИНТИ, 1991. 100 с.



D.V. Glazkov

## DYNAMICS OF DISSOLVED METHANE REMOVAL IN BUBBLE DEGASSER

Methane desorption has been studied with bubble degasser being a model. The experimental correlations were obtained and used for bubble degasser design. The optimum operating conditions for bubbling stripper were fixed.

**Key words:** dissolved gas, methane desorption, bubble degassing

# ПРИМЕНЕНИЕ методов квалиметрии для ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

**Разброс количественных характеристик качества воды нередко превосходит их среднее значение, при этом погрешность измерения может быть соизмерима с разбросом, а ошибка, обусловленная недостаточным объемом выборки – с погрешностью. В этих условиях интерпретация результатов лабораторного исследования требует использования методов квалиметрии, в числе которых в работе предложены интервальные непараметрическая (по альтернативному признаку) и параметрическая оценки, базирующиеся на математическом аппарате теории толерантных интервалов. Предложен метод определения вероятности выхода за поле допуска контролируемых показателей с оценкой рисков водопотребителя и поставщика. Рассмотрены примеры использования перечисленных методов с целью установления на допустимом уровне указанных рисков и обеспечения отношений доверия на рынке водохозяйственных услуг. Даны рекомендации по ограничению неопределенности результатов оценки качества воды при принятии управленческих решений в сфере водопользования.**

## Введение

**П**риродные или переработанные воды – важнейший компонент многих промышленных технологий, успешное функционирование и развитие которых требует достоверной научно обоснованной статистической информации о показателях качества этой жидкости. Действующая в настоящее время официальная статистическая водная отчетность, несмотря на длительную историю своего развития, обеспечивает лиц, принимающих водохозяйственные решения, только усредненными во времени детерминированными показателями без оценки уровня их неопределенности, часто недопустимо высокой. Не учитывается изменчивость (вариабельность) характеристик, возникающая под влиянием факторов природного и техногенного происхождения, хотя стандартное отклонение этих величин часто соизмеримо с их абсолютными значениями; не учитывается, что в полный бюд-

**О.М. Розенталь\***,  
доктор технических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

жет неопределенности информации добавляются характеристики рассеяния результатов измерительного контроля, выполненного по аттестованным методикам. Поэтому государственная, территориальная и корпоративная водная статистика применима только в тех случаях, когда не требуется высокая точность и не нужны прогнозные оценки, что не обеспечивает устойчивость водопользования и не отвечает требованиям инновационного развития водохозяйственной инфраструктуры [1]. Данные государственных докладов о качестве пресной воды не позволяют отличить пригодную для использования воду от непригодной, поскольку часто вероятности правильных и ложных заключений о ее соответствии установленным требованиям равны между собой [2]. Поэтому нередко ошибочные водохозяйственные решения, повышающие экологические, социальные и экономические риски.

Глобализация происходящих в стране процессов и курс на водно-сберегающие технологии, заданные Водной стратегией Российской Федерации до 2020 года, программой Генеральной Ассамблеи ООН «Вода для жизни», программой «Вода России – XXI век», создают новые вызовы. Необходима методология высоконадежной водной статистики, обеспечивающая возможность интерпретации данных, полученных в условиях неопределенности, с точностью, приемлемой для каждого конкретного вида водопользования. Поставленные задачи квалиметрии воды – отрасли знаний, позволяющей обеспечить корректную диагностику показателей качества воды и повысить до необходимого уровня надежность управленческих решений, особенно важны:

- ♦ в промышленных регионах с повышенным уровнем водопользования и наиболее высокой изменчивостью показателей качества воды;
- ♦ в электронной, атомной и оптической промышленности, в медицине, в инновационных отраслях экономики, везде, где нечеткая

\* Адрес для корреспонденции: [orosental@rambler.ru](mailto:orosental@rambler.ru)

информация о качестве используемой воды негативно отражается на результатах деятельности;

- при переходе в режим ресурсосберегающего рационального водопользования, при котором поставщик любых вод, питьевых, технологических, сточных, стремится минимизировать затраты путем приближения к предельно допустимым показателям качества, тем самым все более рискуя нарушить установленные требования;

- для урегулирования арбитражных споров водопользователей и органов власти, а также межрегиональных и международных отношений в случае трансграничного переноса вод недостаточно известного качества.

Показатели качества воды только в некоторых случаях, например, в замкнутых объемах, могут рассматриваться как величины постоянные. В открытых техногенных и природных средах, особенно при интенсивном физико-химическом взаимодействии воды с окружающей средой, разброс этих показателей нередко превышает их средние значения [2, 3], вследствие чего результаты периодических измерений не отражают реальную картину [4]. При этом без специальной оценки данных невозможно признать несоответствующей воду, 40 или 30 % проб которой содержат сверхнормативную концентрацию нежелательных посторонних веществ, или признать ее пригодной, если несоответствующих проб только 20 или 10 %. Необходимы вероятностные модели и статистические методы квалиметрии со своими областями применимости, ограничениями и допусками [5]. В данном обзоре рассматриваются преимущественно методы интервальной оценки, распространенной в практике многих видов хозяйственной деятельности [6].

## Результаты и их обсуждение

Статистический подход к квалиметрии воды может быть использован корректно при условии, что отсутствуют систематические факторы изменчивости контролируемых показателей, а их среднеквадратические отклонения  $\sigma$  от математического ожидания  $\mu$  тем менее вероятны, чем они значительнее. Тогда диапазон случайных отклонений этих показателей можно приближенно установить в доверительных границах и использовать так называемый индекс воспроизводимости [6]

$$k_p = \frac{\text{допустимый разброс}}{\text{фактический разброс}}$$

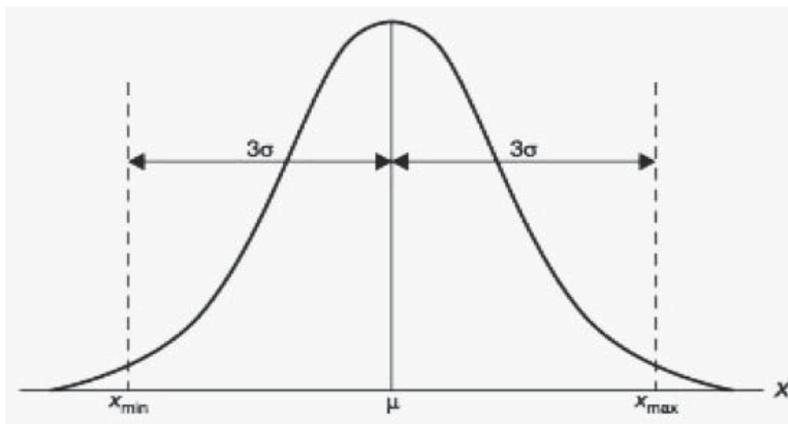


Рис. 1. Случай равенства разбросов.

Здесь возможные границы допуска,  $x_n$  и  $x_b$  – нормативы, не связанные с вероятностными соотношениями, тогда как границы доверительного интервала – величины случайные, например, равные  $\pm 3\sigma$ . Поэтому в общем случае

$$k_p = \frac{x_b - x_n}{6\sigma},$$

а для одностороннего поля допуска, ограниченного предельно допустимой концентрацией (ПДК) постороннего компонента в воде<sup>1</sup>:

$$k_{PH} = \frac{\text{ПДК} - \mu}{3\sigma},$$

Если  $k_p = 1$  (рис. 1), то качество воды следует считать приемлемым. В случае нормального распределения контролируемого показателя здесь вероятность ошибки только 0,27 %<sup>2</sup>.

Общепринята оценка показателей качества в модели Тейлора [7, 8] с помощью функции потери качества, которая скачкообразно меняется от 0 до 1 на границах поля допуска. На рис. 2 а приведен случай двухстороннего ограничения допускового интервала, как это принято для веществ, обеспечивающих физиологическую полноценность питьевой воды [9]. Более общий подход представлен в модели Тагути [8], оперирующей представлением о плавной функции потери качества

$$F = \left[ \frac{2}{x_e - x_n} \left( x_i - \frac{x_e + x_n}{2} \right) \right]^2,$$

возрастающей по мере отклонения контролируемого показателя от середины поля

<sup>1</sup> Не снижая общности изложения, рассматриваем далее ПДК как порог, ограничивающий максимально допустимое содержание загрязняющих веществ в любой воде, питьевой, природной, технологической, медицинской, сточной.

<sup>2</sup> Если учитывать погрешность измерения и недостаточность объема выборки, то следует задавать  $k_p > 1$ . При  $k_p = 1,33$  прогнозируемое число несоответствий будет  $8,4 \cdot 10^{-6}$ , при  $k_p = 1,66 - 6 \cdot 10^{-7}$ , при  $k_p = 2 - 0,1 \cdot 10^{-7}$  и т.д.

допуска (рис. 2 б). Для воды, содержание посторонних веществ в которой ограничено только верхним пределом, эта функция может иметь вид, представленный на рис. 2 в. Промежуточное положение между подходами Тейлора и Тагути занимает модель «ступенчатого» риска несоответствия, принятая, например, в нормах IBWA (International Bottled Water Association) международной ассоциации производителей бутилированной воды. Национальный стандарт [10], распространяющийся на воду, расфасованную в емкости, также использует схему «двухступенчатого» риска (рис. 3 а). При этом функция  $F$  равна нулю для узкого допуска и единице – за пределами широкого допуска (рис. 3 б). Оценка соответствующей функции полезности  $U(x)=1-F$  (рис. 3 в) обосновывает категории питьевой воды, содержащей полезные компоненты. Подобным образом регламентируется качество среды обитания и разведения аквакультур, а также воды, используемой при ядерном синтезе, в электронике, при производстве трансформаторных сталей и т.д. Многоступенчатая градация показателей качества предусмотрена

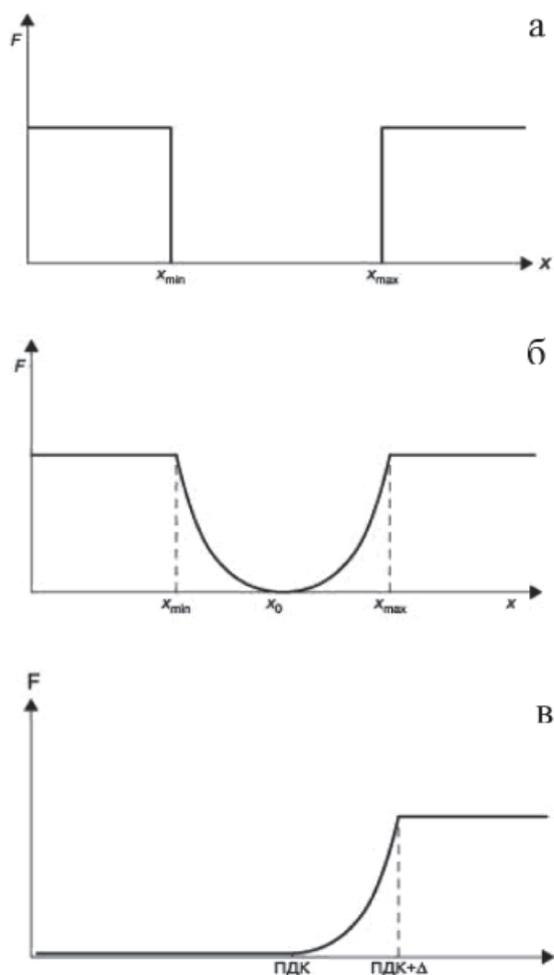
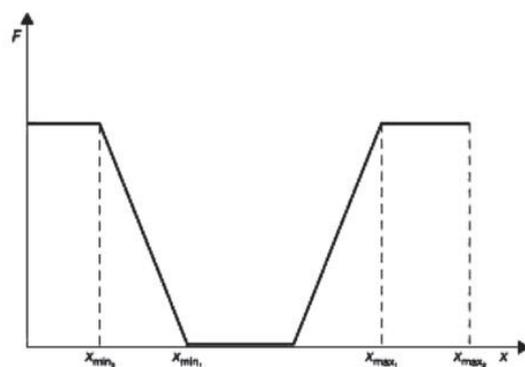
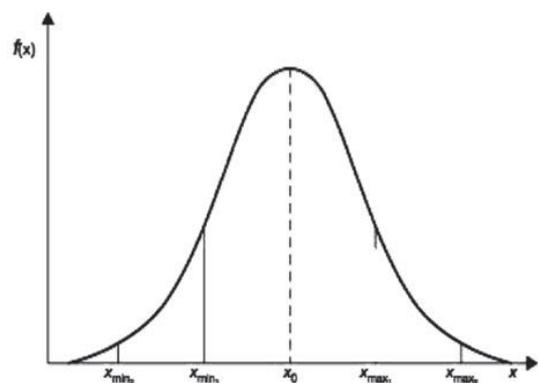


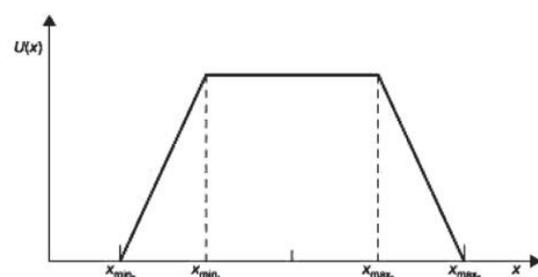
Рис. 2. Функция потери качества.



а



б



в

Рис. 3. Структура двухступенчатого риска (а) и соответствующие функции потерь (б) и полезности.

Руководством [11] «для каждого вредного фактора на основе оценки вероятности и степени тяжести последствий».

Типичной задачей квалиметрии воды является оценка вероятности попадания показателей качества в допусковый интервал по результатам выборочных измерений. При этом оценивается не истинная вероятность  $R$  выполнения неравенства типа  $C \leq \text{ПДК}$  или их невыполнения  $1-R$ , а значения измеренных величин

$$\hat{R} = \frac{n-d}{n}, \quad 1-\hat{R} = \frac{d}{n},$$

где  $n$  – количество исследованных проб воды,  $d$  – число несоответствий. Здесь вероятность ошибочной оценки существенно

зависит от плана проведения эксперимента, как это иллюстрирует следующий пример.

**Пример 1.** Вероятность выполнения установленных требований ограничена уровнем  $R_{\text{зад}} = 0,9$ . Эта цифра в выборках (величина  $\hat{R} = 0,9$ ) была получена в следующих сериях исследований:

- 1-я серия:  $d=1$  при  $n=10$ ,
- 2-я серия:  $d=5$  при  $n=50$ ,
- 3-я серия:  $d=10$  при  $n=100$ .

Результатам какой серии испытаний следует более всего доверять?

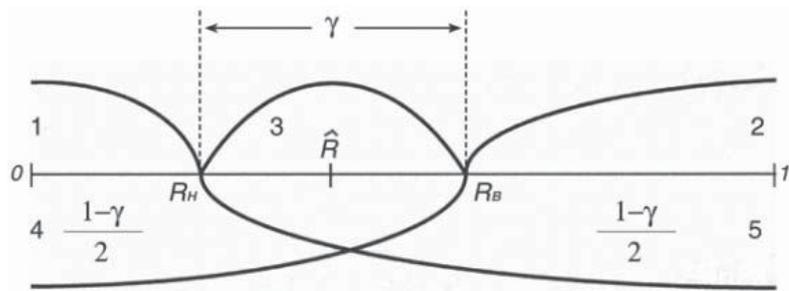
**Решение.** Даже человек, далекий от статистических методов анализа охотнее всего поверит результатам, полученным при  $n=100$ , и менее всего – при  $n=10$ . Этот интуитивный вывод справедлив по той причине, что, хотя результат измерений неизбежно отличается от истинного, интервал между верхней и нижней доверительными границами  $\Delta R = R_B - R_H$  тем меньше, чем больше  $n$ . Это легко подтвердить формально, задавшись доверительной вероятностью  $\text{Prob} \{R_H \leq R \leq R_B\} = \gamma$ , и используя статистические таблицы, например, для биномиального распределения. Так, при  $\gamma=0,9$  значение  $R_{\text{зад}}$  находится в интервалах:

- 1-я серия:  $d=1, 0,6 \leq R \leq 0,995$ ,
- 2-я серия:  $d=5, 0,8 \leq R \leq 0,959$ ,
- 3-я серия:  $d=10, 0,836 \leq R \leq 0,94$ .

Более общий подход предполагает проверку статистических гипотез о соответствии/несоответствии качества воды установленным требованиям. Из рис. 4 видно, что если заданная вероятность  $R_{\text{зад}}$  лежит в области 1  $[0, R_H]$ , то это означает, что с вероятностью  $\gamma$  выполняется неравенство  $R > R_H > R_{\text{зад}}$ . Следовательно, принимается гипотеза о том, что, скорее всего, вода соответствует установленным требованиям ( $R > R_{\text{зад}}$ ). Для области 2, где  $R < R_B < R_{\text{зад}}$  принимается гипотеза о малой вероятности желаемого результата:  $R < R_{\text{зад}}$ , а для 3 – гипотеза  $R = R_{\text{зад}}$ . Для объединенных областей 1+3, т.е. 4 или 2+3, т.е. 5 справедливы гипотезы  $R \geq R_{\text{зад}}$ ,  $R \leq R_{\text{зад}}$  соответственно. И хотя человек, неискушенный в статистике, может не обнаружить различий между областями 1 и 4 или 2 и 5 из-за сходства условий  $R > R_{\text{зад}}$  и  $R \geq R_{\text{зад}}$  в первом случае или  $R < R_{\text{зад}}$  и  $R \leq R_{\text{зад}}$  во втором, но достоверности решений при этом существенно различаются. Так, для области 1 вероятность выполнения условия  $R < R_{\text{зад}}$  мала и при заданной доверительной вероятности составляет

$$\gamma_i = \frac{1 - \gamma}{2} = 0,05,$$

что означает низкий риск водопотребителя, а вероятность условия  $R > R_{\text{зад}}$  велика:



**Рис. 4.** Области экспериментальной оценки результатов выборочного контроля, допускаемые для различных гипотез.

$\gamma_2 = 1 - \gamma = 0,95$ , что означает высокий риск поставщика воды. Для области 3, ограниченной с двух сторон, вероятность выполнения условия  $R = R_{\text{зад}}$  есть  $1 - (0,05 + 0,05) = 0,9$ . Поэтому для области 4, в противовес найденному для области 1,  $\gamma_1 = 0,9 + 0,05 = 0,95$ ,  $\gamma_2 = 0,05$ .

Итак, даже если истинная величина  $R$  значительно больше  $R_{\text{зад}}$ , все же с вероятностью  $1 - \gamma_2 = 0,05$  она может достигать значения верхней доверительной границы  $R_B$ . Если это учитывается, то для доказательства того, что установленные требования почти наверняка выполняются, т.е. обеспечивается условие  $R_H \geq R_{\text{зад}}$ , в вышеприведенном примере потребуется уже большее число измерений, а именно при  $R_H = R_{\text{зад}} = 0,9$ :

1-й случай –  $d=1, n=46$  (вместо 10),  $\hat{R}_1 = 0,978$ ,  $R_B = 0,99$ ,

$$R_{\text{ср}} = \frac{R_H + R_B}{2} = 0,95,$$

2-й случай –  $d=5, n=100$  (вместо 50),  $\hat{R}_2 = 0,95$ ,  $R_B = 0,98$ ,  $R_{\text{ср}} = 0,94$ ,

3-й случай –  $d=10, n=150$  (вместо 100),  $\hat{R}_3 = 0,933$ ,  $R_B = 0,96$ ,  $R_{\text{ср}} = 0,93$ .

Как видно, в 1-м случае количество измерений приходится увеличивать почти в 5 раз, во втором – в 2, а в 3-м – только в полтора раза, т.е. чем меньше  $d$ , тем заметнее увеличение  $n$  (и тем больше  $\hat{R}$  вследствие измерительных ошибок).

Планы квалитетрии воды необходимо устанавливать для признания ее соответствия/несоответствия (пригодности/непригодности). Таковы планы:

1. при  $R_H \geq R_{\text{зад}}$  принимают гипотезу  $R > R_{\text{зад}}$ , что означает признание пригодности,
2. при  $R_B \leq R_{\text{зад}}$  принимают гипотезу  $R < R_{\text{зад}}$ , что означает признание непригодности,
3. при  $R_H < R_{\text{зад}} < R_B$  принимают гипотезу  $R = R_{\text{зад}}$  (если разброс  $\Delta R = R_B - R_H$  допустим), либо продолжают измерения.

Для принятия решения «вода пригодна» было бы логично задавать не фиксированное значение  $R_{\text{зад}}$ , а некоторый допустимый

интервал значений этой величины. Если бы, например, в примере 1 на основании предварительных исследований было установлено не  $R_{зад} = 0,9$ , а интервал  $0,85 \leq R_{зад} \leq 0,95$ , то единственным условием признания пригодности был бы факт нахождения доверительного интервала  $\Delta R$  внутри заданного:  $0,85 \leq R_H \leq R_B \leq 0,95$ . Для условий примера 1 это неравенство приближенно выполняется при  $d=11$  и  $n=120$  – значениях, для которых  $R_H = 0,852$ ,  $R_B = 0,948$ ,  $\hat{R} = 0,908$ , а риски поставщика воды и потребителя равны между собой:  $\alpha = \beta = 0,05$ .

При установлении только фиксированного значения  $R_{зад}$  без указания доверительной вероятности, а также допустимых рисков  $\alpha$  и  $\beta$ , как это принято в современной практике водных отношений, для проверки выполнения установленных требований можно рассматривать только гипотезу  $R < R_{зад}$ . Если она не подтверждается, то нет оснований для браковки, т.е. вода признается пригодной, хотя это заключение может быть ошибочным. Поэтому представляет интерес определение объема измерений в случае браковки непригодной для использования воды (план № 2). В рассмотренном примере 1:

1. если  $d=1$ , то ни при каких значениях  $n$  верхняя ( $\gamma=0,9$ ) величина  $R_B$  не может быть меньше 0,9. Например, уже при  $n=3$ :  $R_B = 0,983$ , т.е. воду забраковать практически невозможно;
2. если  $d=5$ , то ситуация меняется. Так, при  $n=20$ :  $R_B = 0,89$ , а при  $n=21$ :  $R_B = 0,901$ ;
3. если  $d=10$ , то при  $n=55$ :  $R_B = 0,898$ , а при  $n=60$ :  $R_B = 0,906$ .

Как видно, для признания пригодности воды по плану 1 требуется существенно больший объем измерений, чем для признания непригодности по плану 2. Поэтому процедура признания пригодности требует осторожности. Поставщик заинтересован настаивать на том, что если вода не бракуется, то это означает, что она пригодна, т.к. для него процедура браковки по плану 2 (при сравнительно малом  $n$ ) наиболее привлекательна. Что же касается водопользователя, то ему следует рассчитать нижние доверительные границы оценки вероятности  $\hat{R}$  и приближенные средние значения

$$R_{cp} = R_H + \frac{\Delta R}{2}$$

рассматриваемой вероятности (без учета несимметричности доверительных интервалов):

1.  $d = 1$ :  $R_H = 0,196$ ,  $\hat{R} = 0,66$ ,  $R_{cp} = 0,589$ ;
2.  $d = 5$ :  $R_H = 0,563$ ,  $\hat{R} = 0,76$ ,  $R_{cp} = 0,732$ ;
3.  $d = 10$ :  $R_H = 0,734$ ,  $\hat{R} = 0,83$ ,  $R_{cp} = 0,82$ .

Здесь средние значения, как и следовало ожидать, примерно совпадают с нижними и верхними доверительными границами при  $\gamma = 0,5$  (0,201; 0,734; 0,823), и значительно ниже средних величин, найденных ранее для приемочного контроля. Таким образом, квалиметрия воды по плану 2 вместо плана 1 сопровождается потерей части информации. Соответственно, и кажущееся очевидным правило «если нельзя утверждать, что вода непригодна, то она пригодна для использования» не эквивалентно правилу «если вода пригодна, то она не отвергается», которое более надежно свидетельствует о выполнении установленных требований.

*Квалиметрия методом параметрического допускового интервала* не требует сравнения каждого отдельного результата измерения с допуском. Вместо этого по совокупности результатов строится закон распределения измеряемого показателя и определяется вероятность выхода за допуск. Для анализа возникающих при этом суммарных ошибок целесообразно принять, что измеряемый показатель  $x$  подчиняется нормальному закону распределения вероятности с известными  $\mu$  и  $\sigma^2$ . Тогда вероятность  $R$  нахождения искомой характеристики в симметричном допуске  $[x_B, x_H]$  определяется по разности интегральных функций с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией:

$$\Phi\left(\frac{x_B - \mu}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{x_H - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1+R}{2} - \frac{1-R}{2} = R.$$

$$\text{При этом } \left| \mu \pm u_{1+R} \frac{\sigma}{2} \right| \leq x_{доп} \quad (1)$$

где  $x_{доп}$  – любое допустимое значение  $x$ , так что

$$\frac{x_B - \mu}{\sigma} = -\frac{x_H - \mu}{\sigma} = \frac{x_{доп} - \mu}{\sigma}, \quad u_{1+R} -$$

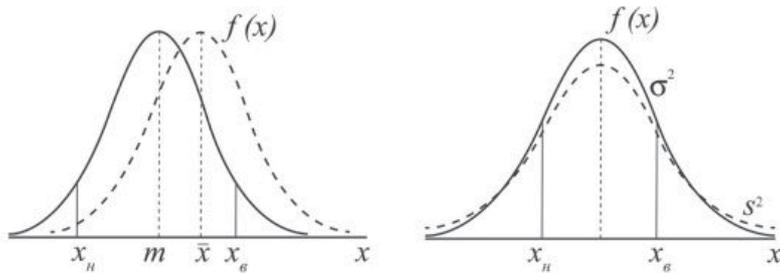
– квантиль распределения.

Поскольку значения  $\mu$  и  $\sigma^2$  определяются по результатам  $x_i$  измерений, то вместо этих (истинных) характеристик имеем их оценки

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (\text{рис. 5}),$$

распределение которых при увеличении  $n$  стремится к нормальному с параметрами:

$$\begin{aligned} \mu[\bar{x}] &= \mu; \quad \sigma^2[\bar{x}] = \frac{\sigma^2}{n}; \\ \mu[S^2] &= \sigma^2; \quad \sigma^2[S^2] = \frac{2\sigma^4}{n-1}. \end{aligned} \quad (2)$$



**Рис. 5.** Влияние на долю распределения R: отклония  $(x - \mu)$  (слева) и  $S^2/\sigma^2$  (справа).

Искомые характеристики с доверительной вероятностью  $\gamma$  лежат в интервалах с границами:

$$\bar{x} - t_{\frac{1+\gamma}{2}} \frac{S}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{\frac{1+\gamma}{2}} \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$\text{и } \frac{S^2(n-1)}{\chi_{\frac{1+\gamma}{2}}^2} \leq \sigma^2 \leq \frac{S^2(n-1)}{\chi_{\frac{1-\gamma}{2}}^2},$$

где  $t$ ,  $\chi^2$  – квантили распределения Стьюдента и Пирсона, соответственно.

Таким образом, с учетом отклония оценок  $x$  и  $S^2$  от  $\mu$  и  $\sigma^2$ , в допуске  $[x_H, x_B]$  окажется уже не доля R, а некоторая оценка этой доли, для которой может быть построен собственный доверительный (толерантный<sup>3</sup>) интервал  $x \pm kS$ . В нем доля распределения R находится с вероятностью  $\gamma$ :

$$P \left\{ \int_{\bar{x}-kS}^{\bar{x}+kS} f(x) dx \geq R \right\} = \gamma \quad (3)$$

где  $f(x)$  – плотность распределения вероятности параметра  $x$ .

Для оценки  $k$  исследуем одну из границ толерантного интервала, например,  $z = x + kS$ , также величины случайной. Из (2) следует, что распределение  $z$  асимптотически нормально с математическим ожиданием и дисперсией:

$$\mu[z] = \mu + k\sigma, \quad \sigma^2[z] = \sigma^2 \left[ \frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)} \right],$$

(приближение достаточно хорошее уже при  $n \geq 5$ ). Поэтому доверительный интервал можно представить в виде:

$$\mu + \sigma \left[ k - u_{\frac{1+\gamma}{2}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}} \right] \leq$$

$$\leq \bar{x} + kS \leq \mu + \sigma \left[ k + u_{\frac{1+\gamma}{2}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}} \right]$$

<sup>3</sup> В границах толерантного интервала, в отличие от интервала доверительного, содержится лишь заданная доля контролируемых показателей, соответствующих установленным требованиям

$$\text{Потребовав } u_{\frac{1+R}{2}} = k - u_{\frac{1+\gamma}{2}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}}, \quad (4)$$

получим, что с доверительной вероятностью

$$\frac{1+\gamma}{2}$$

случайная величина  $x + kS \geq \mu + u_{\frac{1+R}{2}}$

отсекает площадь  $\geq R$ , т.е. выполняется условие (3). Это позволяет с приемлемым приближением рассчитать коэффициент

$$k = \frac{x_{\text{доп}} - x}{S},$$

определяющий толерантный интервал и являющийся оценкой соответствующего квантиля стандартного нормального распределения  $u_{\frac{1+R}{2}}$ .

Здесь точность оценки характеризуется дисперсией

$$\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)},$$

а выражение (4) представляет собой нижнюю доверительную границу для приведенного квантиля  $u_{\left(\frac{1+R}{2}\right)_x}$ ,

и, соответственно, для R.

Чем больше объем выборки, тем меньше дисперсия оценки и тем ближе  $k$  к оцениваемому квантилю. Так, например, при  $n=50$ ,  $\gamma=R=0,9$ :  $k=1,916$ , а соответствующее значение квантиля  $u_{\frac{1+R}{2}}=1,645$ .

При  $n=100$  для тех же значений  $\gamma$  и R уже  $k=1,822$ , что ближе к значению  $u_{\frac{1+R}{2}}$ .

Из соотношения (4) легко получить два частных случая:  $\mu$  известно,  $\sigma^2$  оценивается или, наоборот,  $\mu$  оценивается,  $\sigma^2$  известно. В первом случае (4) сводится к виду

$$u_{\frac{1+R}{2}} = k \left( 1 - u_{\frac{1+\gamma}{2}} \sqrt{\frac{1}{2(n-1)}} \right),$$

во втором – к виду

$$u_{\frac{1+R}{2}} = k - u_{\frac{1+\gamma}{2}} \sqrt{\frac{1}{n}}.$$

Как и следовало ожидать, в этих случаях разница между  $k$  и  $u_{\frac{1+R}{2}}$  меньше.

Так, для тех же значений  $\gamma$  и  $R$  при  $n = 50$  или  $100$ :  $k = 1,895$  или  $1,812$ , соответственно, в случае известного  $\mu$ . Если же известно  $\sigma^2$ , то тогда в той же последовательности  $k = 1,689$  или  $1,667$ . Таким образом, неизвестность дисперсии оказывает большее влияние на значение коэффициента  $k$ .

*Метод непараметрического интервала* используется, если плотность распределения  $f(x)$  не известна. Указанный интервал может быть найден при замене пределов интегрирования на порядковые статистики  $x_{(s)}, x_{(r)}$ , где упорядоченные по возрастанию значений выборки в ранжированных совокупностях  $x_{(min)} = x_{(1)} < x_{(2)} < \dots < x_{(r)} < \dots < x_{(s)} < \dots < x_{(n-1)} < x_{(n)} = x_{(max)}$ .

В этом случае интеграл  $\int_{x_{(r)}}^{x_{(s)}} f(x) dx$

не зависит от плотности вероятности  $f(x)$ . Выражение для непараметрического толерантного интервала можно переписать в виде:

$$P\{P(x_{(s)}) - P(x_{(r)}) \geq R\} = 1 - I_R(s-r, n-s+r+1), \quad (5)$$

где  $I_R = \frac{n!}{(n-2)!} \int_0^R z^{n-2} (1-z) dz$  –

– неполная бета-функция.

В общем случае (5) не выполняется точно. Однако  $r$  и  $s$  можно выбрать так, чтобы удовлетворить неравенству

$$P\{P(x_{(s)}) - P(x_{(r)}) \geq R\} \geq \gamma.$$

С этой целью для одностороннего толерантного интервала выбирается либо  $r=0$ , либо  $s=n+1$ , а для двухстороннего –  $s=n-r+1$ . Так, при выборе  $r=1, s=n$  получим двухсторонний толерантный интервал

$$nR^{n-1} - (n-1)R^n = 1 - \gamma,$$

а при выборе  $r=0, s=n$  – односторонний  $R^n = 1 - \gamma$ , где  $R$  – доля распределения, ограниченная в 1-м случае наименьшим и наибольшим, а во втором – наибольшим значением в выборке (ПДК). Нетрудно видеть, что последнее выражение совпадает с выражениями для нижней доверительной границы при оценке вероятности по частоте, полученными из уравнений Клоппера-Пирсона

$$\sum_{r=0}^d \frac{n!}{r!(n-r)!} R^{n-r} (1-R)^r = 1 - \gamma$$

при числе измерений, выходящих за пределы допуска  $d=1$  (двусторонний интервал) или  $d=0$  (односторонний интервал).

Совмещение порядковых статистик  $x_{(s)}, x_{(r)}$  с границами допуска позволяет для расчета

непараметрического толерантного интервала использовать интегральный закон биномиального распределения, зависимость от  $n$  и  $d$ . Он содержит величину  $R$  в качестве параметра, поэтому здесь доверительный и толерантный интервалы совпадают.

В заключение раздела еще раз рассмотрим влияние объема выборки  $n$  на величину  $R$ . Пусть допуск рассчитан так, что  $k=3$ , т.е. в допуске при известных  $\mu, \sigma^2$  была бы заключена доля  $R=0,997$  (уровень несоответствия  $q=1-R=0,003$ ). Пусть также оценки  $\bar{x}, S^2$  определены по  $n=50$  измерениям. Тогда при  $\gamma=0,95$ :

$$\begin{aligned} u_{\frac{1+R}{2}} &= k - u_{\frac{1+\gamma}{2}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}} = \\ &= 3 - 1,96 \sqrt{\frac{1}{50} + \frac{9}{2 \cdot 49}} = 2,34. \end{aligned}$$

При этом  $R=0,98$ . Следовательно, действительный уровень несоответствия составляет уже  $q=0,02$ , т.е. больше расчетного почти в 7 раз.

Данная ситуация может быть скомпенсирована корректировкой соотношения между значениями  $\sigma$ , обусловленными измерительной неопределенностью и изменчивостью контролируемого показателя. Поэтому  $\sigma$  измерения должно быть снижено в  $3/2,34 \approx 1,3$  раза, что позволяет сохранить  $R=0,997$  путем повышения точности измерений.

Таким образом, при квалиметрии воды необходимо оценивать односторонние толерантные интервалы:

♦ параметрический, для которого справедливо выражение

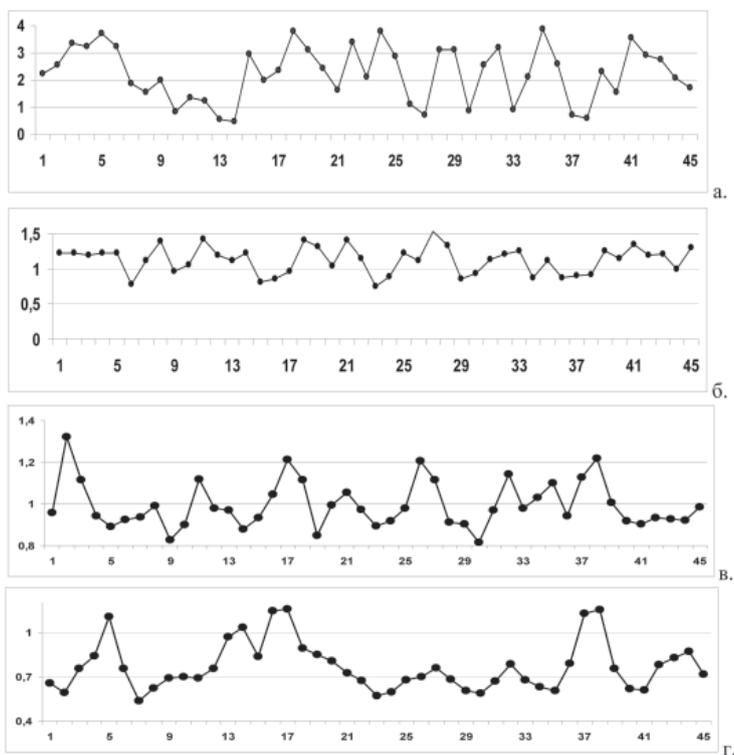
$$u_R = k - u_\gamma \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}}$$

♦ непараметрический, для которого

$$\sum_{r=0}^d \frac{n!}{r!(n-r)!} R^{n-r} (1-R)^r = 1 - \gamma,$$

где  $R_H$  – нижняя доверительная граница доли распределения  $R$ , находящегося в заданном одностороннем допуске.

**Пример 2.** На рис. 6 приведены выполненные в 2000-2001 гг. результаты измерения содержания меди в воде системы питьевого водоснабжения госпиталя для инвалидов войн (г. Екатеринбург). Видно, что если бы измерения, результаты которых приведены на рис. 6 а, осуществлялись только в точках 10, 13, 14, 27, 37, 38, то исследователь сделал бы вывод об удовлетворительном качестве явно неудовлетворительной воды. Грубость такой оценки обусловлена недоучетом неточности



**Рис. 6.** Концентрация меди (ед. ПДК) в воде исходной (а) и очищенной путем сорбции (б), электрохимической обработки (в) и обратного осмоса (г). Измерения 2001-2002 гг.

ошибки выборки. Поэтому, хотя и можно предположить, что качество воды на рис. 6 а, скорее всего, не удовлетворяет установленным требованиям, а на рис. 6 г – удовлетворяет, в других случаях однозначные выводы делать затруднительно. Требуется, используя предложенные методы квалиметрии и данные рис. 6, а также результаты дополнительной доочистки воды при  $n=45$ ,  $d=3$ ,

#### Таблица 1

Результаты квалиметрии воды, в том числе с учетом (+n) и без учета (-n) объема выборки

Обозначение на рис. 6	n - d	$\dot{R}$	$\bar{x}$	S	k	$u_R$		R		$R_p$
						+n	-n	+n	-n	
a	9	0,2	2,476	1,314	$\frac{1-2,476}{1,314} = -1,123$	-1,366	-1,123	0,09	0,13	0,11
б	16	0,35	1,12	0,19	$\frac{1-1,12}{0,19} = -0,63$	-0,83	-0,63	0,21	0,27	0,24
в	31	0,69	0,99	0,11	$\frac{1-0,99}{0,11} = -0,1$	-0,1	0,1	0,46	0,54	0,57
г	39	0,87	0,76	0,29	$\frac{1-0,76}{0,29} = -0,82$	0,6	0,82	0,72	0,79	0,77
д	42	0,93	0,688	0,235	$\frac{1-0,688}{0,235} = -1,37$	1,1 1,37	1,37	0,86	0,91	0,86

$\dot{R}=0,93$ ,  $\bar{x}=0,688$ ,  $S=0,235$ , проанализировать качество воды. Принять  $\gamma=0,9$ .

**Решение.** Определяем количество положительных результатов измерений n-d (столбец 2 табл. 1). Далее относим их к числу измерений  $n=45$ , что позволяет получить вероятность  $\dot{R}$  обнаружения воды, соответствующей требованиям по содержанию меди (столбец 3). После этого оцениваем выборочные средние и стандартные отклонения ( $\bar{x}$ , S), а также коэффициент при  $x_{доп}=1$  ( $k=1-x/S$ ) и квантиль  $u_R$ . Далее при установленной  $\gamma=0,9$  находим величины R и  $R_H$  (табл. 1). Как видно из сравнения столбцов «+n» и «-n», отказ от учета измерительных ошибок при оценке параметрического толерантного интервала (R), а также переход к простому определению частоты попаданий в допуск при оценке непараметрического интервала ( $R_H$ ) снижают гарантию правильного контроля, причем ошибка тем вероятнее, чем ниже качество воды. Видно также, что при учете n:  $R \leq R_H$ . Это естественно объясняется тем, что непараметрический толерантный интервал учитывает только факт выхода за допуски, параметрический же позволяет установить, как далеко отстоят результаты от допустимой границы.

Рис. 7 иллюстрирует влияние разброса измеряемого параметра на долю распределения R значений, не превышающих ПДК. При  $\mu > \text{ПДК}$  (рис. 7, слева, примеры на рис. 6 а, б) уменьшение дисперсии приводит к уменьшению этой доли, поэтому повышение точности измерений не улучшает результат. Таким образом, условие  $\mu > \text{ПДК}$  является условием признания непригодности воды. Условие

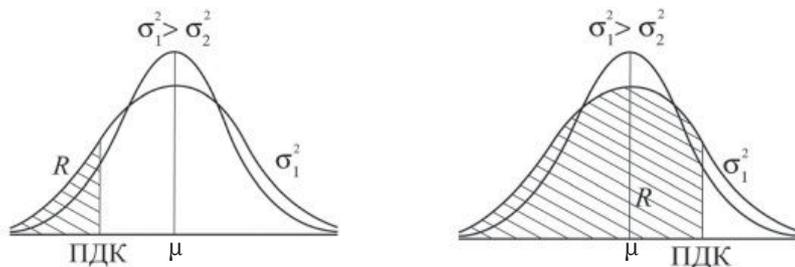


Рис. 7. Влияние дисперсии на величину R.

Таблица 2

Электросопротивление воды, кОм • 10м

Разновидность стали	Не менее:				
	1 класс	2 класс	3 класс	4 класс	5 класс
Грунтовая	32	28	23	18	Не ограничивается
Безгрунтовая	28	25	22	18	Не ограничивается

≈ПДК (пример на рис 6 в) означает приблизительно равные доли распределений параметра, больших и меньших ПДК. И, наконец, условие  $\mu < \text{ПДК}$  (рис. 7, справа, пример – на рис. 6 г) не позволяет признать непригодность, причем уменьшение дисперсии приводит к увеличению R. Поэтому если не устраивает риск 1- R, следует повысить точность измерений.

Поскольку по действующим СанПиН [12] любое превышение ПДК является одинаково нежелательным, целесообразно использовать непараметрический толерантный интервал, обеспечивающий в ряде случаев более низкие оценки риска. Такую же рекомендацию можно дать, если основной объем результатов измерений ниже ПДК, однако дисперсия значительна. Это видно в случае 6 д (табл. 1), где оценка вероятности по частоте совпадает с параметрической оценкой, благодаря чему может быть осуществлена относительно просто, без требования об условии нормальности распределения параметра.

**Пример 3.** Потребительские свойства электротехнической стали зависят от класса деионизированной воды, используемой в составе суспензий для термозащитных покрытий металла. Стандарт организации предусматривает оценку этого класса путем однократного измерения электрического сопротивления воды с погрешностью  $\pm 2\%$  во всем диапазоне значений. Требуется:

1. оценить корректность классификации качества воды в стандарте (табл. 2);
2. охарактеризовать достоверность оценки класса качества воды;
3. рекомендовать методику повышения достоверности этой классификации.

Решение.

1. Из рис. 8, иллюстрирующего табл. 2, видно, что качество воды на участках между классами 2 и 3, а также между 3 и 4 с учетом принятой погрешности измерений неопределенны. При этом действующие правила не содержат указание на вероятность нахождения в допуске или на ограничения в нормируемых участках классов качества. Непрерывная аппроксимация снижения электросопротивления, как функции потери качества (нелинейная по Тагути [7] или линейная) позволила бы судить более обоснованно.

2. Делать корректные выводы о достоверности оценки класса качества воды без информации о распределении вероятностей значений контролируемых показателей не представляется возможным. Однако, если результат измерения совпадает с номинальным для данного класса значением, а абсолютная погрешность соответствует  $3\sigma$ , то вероятность  $\alpha$  отнести воду ко 2-му классу, если в действительности она принадлежит 1-му классу (ошибка 1-го рода – риск участка водоподготовки) составляет 0,0015. Такова же вероятность  $\beta$  отнести воду к 1-му классу, если она принадлежит ко 2-му (ошибка 2-го рода – риск цеха подготовки стали). Если же результат измерения близок к границе допуска или совпадает с ней, то риски повышаются до уровня  $\alpha = \beta = 0,5$ .

3. Достоверность принимаемых решений можно существенно повысить проведением многократных измерений ( $n > 1$ ). Тогда в качестве результата принимается средняя оценка математического ожидания

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i \text{ с дисперсией } \sigma^2/n.$$

Задача классификации в этом случае ставится как задача проверки статистической гипотезы о равенстве математического ожидания  $\mu$  нормативному значению этой величины (ПДК).

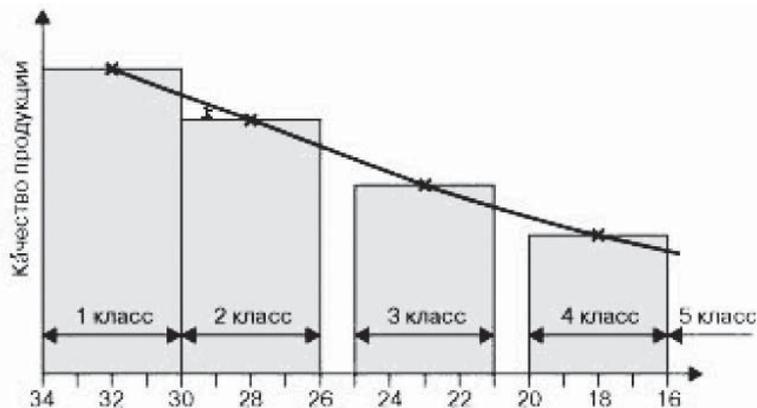


Рис. 8. Классы воды в зависимости от ее электросопротивления.

При этом нулевая гипотеза ( $\mu_0 = \text{ПДК}$ ) принимается в области

$$\bar{x} \geq \text{ПДК} - u_{1-\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

а альтернативная гипотеза  $\mu_1 = \text{ПДК} - \Delta$  – в области

$$\bar{x} \leq \text{ПДК} - \Delta + u_{1-\beta} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{рис. 9}),$$

где  $u_{1-\alpha}$ ,  $u_{1-\beta}$  – квантили стандартного распределения. Для граничной точки  $A$  в случае нулевой гипотезы имеем

$$\frac{\bar{x} - \mu_N}{\sigma / \sqrt{n}} = u_{1-\alpha} = -u_{1-\alpha}$$

а в случае альтернативной гипотезы –

$$\frac{\bar{x} - \text{ПДК} + \Delta}{\sigma / \sqrt{n}} = u_{1-\beta}$$

Отсюда 
$$\frac{\Delta}{\sigma} = \frac{u_{1-\alpha} + u_{1-\beta}}{\sqrt{n}}.$$

К сожалению, вероятные характеристики разброса неизвестны и подлежат оцениванию по выборке. Для суммарной дисперсии  $\sigma^2_{\Sigma}$  в этом случае будет оценка

$$S^2_{\Sigma} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2,$$

а решающее правило классификации несколько усложняется:

$$\frac{\bar{x} - \text{ПДК}}{\sigma_{\Sigma} / \sqrt{n}} = t_{1-\alpha}(n-1); \quad \frac{\bar{x} - \text{ПДК} + \Delta}{S_{\Sigma} / \sqrt{n}} = t^*_{1-\beta}(n-1, \frac{\Delta}{\sigma_{\Sigma}} \sqrt{n}),$$

где  $t_{1-\alpha}$  – квантиль распределения Стьюдента с параметром  $(n-1)$ ;  $t^*_{1-\beta}$  – квантиль нецентрального  $t$ -распределения с параметром нецентральности

$$\frac{\Delta}{\sigma_{\Sigma}} \sqrt{n}.$$

Используя нормальную аппроксимацию нецентрального  $t$ -распределения ( $n \geq 10$ ), получим

$$\frac{\Delta}{\sigma_{\Sigma}} = \frac{t_{1-\alpha} + u_{1-\beta} \sqrt{1 + \frac{1}{2} \frac{t_{1-\alpha}^2}{n-1}}}{\sqrt{n}}.$$

**Ключевые слова:**

квалиметрия воды, функция потерь качества, статистическая гипотеза, толерантный интервал

По оценкам лаборатории  $\Delta = 4 \text{ кОм} \cdot 10 \text{ м}$ . Если принять эту величину и считать, что  $\sigma$  определяется только неточностью измерений, т.е. если  $3\sigma = 2$ ,  $\sigma = 2/3$ ,  $\alpha = \beta$ , то тогда  $\Delta/\sigma = 6$ . В этом случае отличить нулевую гипотезу от альтернативной можно, даже если  $n=1$ . При этом  $\alpha = \beta = 0,0015$  и результат измерения совпадает со средним значением для каждого класса воды.

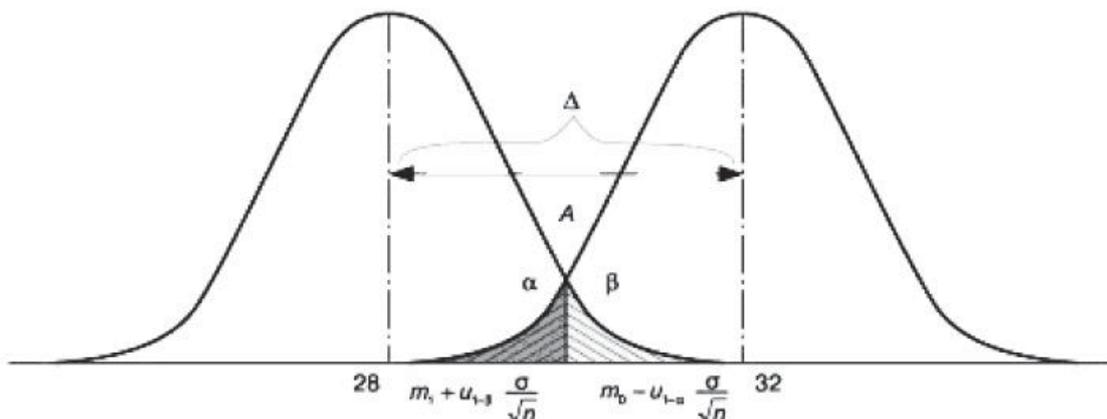
В общем случае суммарная дисперсия должна быть больше, чем дисперсия, связанная с неточностью измеренных значений. Пусть, например, дисперсия разброса в 2 раза больше дисперсии результатов измерений, т.е.  $\sigma^2_{\Sigma} = 2\sigma^2 + \sigma^2 = 3\sigma^2$ . Тогда при  $n=1$  различимое расстояние между классами составит уже  $\Delta = 4 \sqrt{3}$  принятых единиц, а для различения  $\Delta = 4$  тех же единиц нужно будет провести, по крайней мере,  $n=3$  измерения или допустить увеличение ошибок  $\alpha = \beta \approx 0,05$ . Если же известна не дисперсия, а ее оценка, число измерений возрастает до  $n=6$  или ошибки составят  $\alpha = \beta \approx 0,1$ .

Ниже показано, что удовлетворительным является режим измерений, при котором дисперсия измерительной погрешности на порядок меньше дисперсии разброса контролируемых показателей. В этом случае  $\sigma^2_{\Sigma} = 10\sigma^2 + \sigma^2 = 11\sigma^2$  и ошибки возрастут до значения  $\alpha = \beta \approx 0,2$ , или, с учетом погрешности оценки  $\sigma^2_{\Sigma}$ , составят уже  $\alpha = \beta \approx 0,4$ .

*Эффективность квалиметрии воды* определяется отношением истинного и «кажущегося» (вследствие неточности измерений) соответствия/несоответствия качества воды установленным требованиям, и зависит от вероятностей:

- $P_1$  – правильного признания выполнения установленных требований,
- $P_2$  – ложного признания нарушения установленных требований,
- $P_3$  – ложного признания выполнения установленных требований,

**Рис. 9.** Области принятия нулевой и альтернативной гипотез.



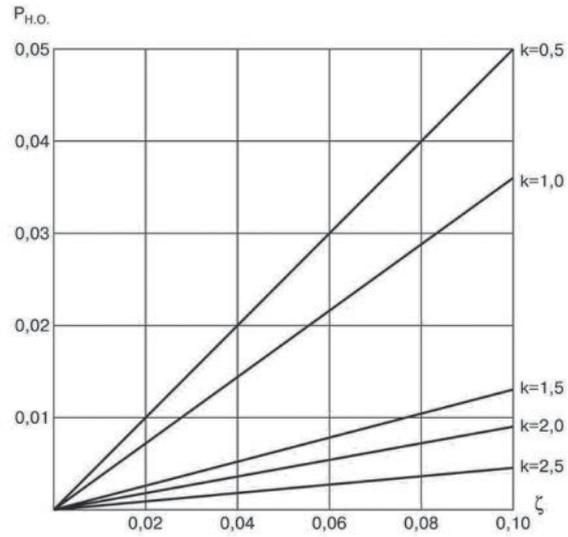
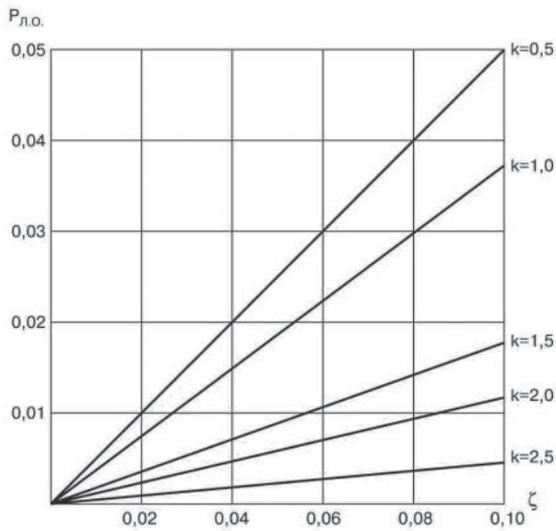


Рис. 10. Зависимости  $P_2$  (слева) и  $P_3$  от  $k$  и  $\zeta = \sigma_0/\sigma$ .

$P_4$  – правильного признания нарушения требований.

Введенные вероятности функционально связаны между собой через совместную плотность распределения вероятностей фактического и кажущегося рассеяния показателей с дисперсиями  $\sigma$  и  $S$ , соответственно. В литературе по допусковому контролю [6] приводятся номограммы, облегчающие расчеты. Пример таких номограмм для нормального распределения случайных величин приведён на рис. 10, где величина  $k = (x_B - \mu) / \sigma = (\mu - x_H) / \sigma$  табулирована при заданных значениях риска  $P_3 + P_4$  и имеет смысл индекса воспроизводимости.

Эффективность квалиметрии воды оценим из соотношения рисков ошибок, возникающих при использовании или без использования описанных методов квалиметрического оценивания. В первом случае риски зависят от суммарной вероятности неправильных решений, возникающих вследствие ошибок выборки и погрешности измерений и составляют  $\Pi_2 \beta (1 - R_0) + \Pi_1 \alpha R_0$ , где  $R_0 = P_1 + P_2$ ,  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  – характеристики потерь вследствие ложных оценок. Во втором случае потери равны  $\Pi_2 (1 - R_0)$ , поскольку  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1$  (в отсутствие квалиметрии нарушения не обнаруживаются). Таким образом, искомый коэффициент определяется соотношением:

$$E = \frac{\Pi_2 (1 - R_0)}{\Pi_2 \beta (1 - R_0) + \Pi_1 \alpha R_0} = \frac{1}{\beta + \frac{\Pi_1 R_0}{\Pi_2 (1 - R_0)} \alpha}$$

Необходимым условием, без выполнения которого квалиметрия бесполезна, является неравенство  $E > 1$ . Отсюда вытекает требование

к рациональному соотношению ошибок первого и второго рода:

$$\frac{\Pi_1 R_0}{\Pi_2 (1 - R_0)} < \frac{1 - \beta}{\alpha}$$

При этом достаточным условием, при выполнении которого целесообразность квалиметрии гарантирована, является обеспечение требуемого значения коэффициента эффективности  $E_{TP}$  из неравенства

$$\frac{\Pi_1 R_0}{\Pi_2 (1 - R_0)} < \frac{1 - \beta}{E_{TP} \alpha}$$

и полезных частных условий

$$\frac{\Pi_1 R_0}{\Pi_2 (1 - R_0)} < \frac{1}{E_{TP} \alpha}, \quad \beta < \frac{1}{E_{TP}}$$

Когда нет информации о соотношении потерь, они принимаются равными между собой:  $\Pi_1 = \Pi_2$ . Тогда при  $\alpha = \beta$  необходимое и достаточное условия соответственно имеют вид:

$$\alpha < 1 - R_0; \quad \alpha < \frac{1 - R_0}{E_{TP}}$$

Предложенная модель позволяет по заданному значению  $R_0$  сначала оценить величины  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ , а затем и искомое значение  $\zeta$ . Например, в предельном случае при  $E = 1$  для  $R_0 = 0,9$  требуется выполнение неравенства  $\alpha \leq 0,1$ . Тогда  $P_2 = \alpha R_0 \leq 0,09$ ;  $P_3 = \beta (1 - R_0) \leq 0,01$ . С учетом  $k = 1,64$  из номограммы рис. 10 для  $P_3$  получаем  $\zeta \approx 0,1$ .

Погрешность квалиметрии воды с учетом неточности измерений зависит от количества исследованных проб  $n$  следующим образом:

$$\frac{x_{\max} - x_{\min}}{\sigma_\Sigma} = \frac{u_{1-\alpha/2} - u_\beta}{\sqrt{n}}$$

где  $\sigma_\Sigma = \sqrt{\sigma^2 + S^2}$ ,  $u_{1-\alpha/2}$ ,  $u_\beta$  – как и ранее, квантили нормального распределения. Из этого соотношения можно определить влия-

ние неточности измерений на риски ошибочных заключений. Например, значение  $\zeta = S/\sigma = 0,1$ , соответствующее увеличению  $\sigma_S$  по сравнению с  $\sigma$  на 0,5 %, эквивалентно увеличению объема выборки  $n$  на 0,1 % или уменьшению одностороннего квантиля  $u_{1-\alpha}$  с 1,282 до 1,275 при  $\alpha = \beta = 0,1$ . Это соответствует увеличению ошибок первого и второго рода на 0,2 %.

С другой стороны, варьируя значения ошибок  $\alpha$  и  $\beta$ , можно подобрать удовлетворительную точность измерений. Например, если допустимое увеличение ошибок первого и второго рода составляет 1 % против приведенного выше, т.е.  $\alpha = \beta = 0,11$ , то  $\zeta \approx 0,3$ . В целом, варьируя значениями ошибок  $\alpha$  и  $\beta$  можно подобрать удовлетворительную точность измерения. Так, принимая  $\zeta \sim 1$  и используя в этом случае приведенные номограммы с пропорциональным изменением на них масштаба осей абсцисс и ординат, получим повышенные значения  $P_2$  и  $P_3$ . Например, для  $k = 2$  это будет уже не 1 %, как выше, а  $\sim 10$  %. Соответственно,  $P_2$  и  $P_3$  образуют в сумме полный объем неверной оценки соответствия, равный 20 %, что согласуется с данными Минприроды России об объемах сверхнормативных сбросов металлургических заводов (на уровне 23 %).

Из номограмм *рис. 6* видно также, что достаточно низкие значения вероятностей  $P_2$  и  $P_3$ , составляющие, например, при равенстве допустимого и доверительного интервалов ( $k = 0,5$ )  $\sim 5$  % достигаются при  $S \approx 0,1\sigma$ . Именно это соотношение и следует использовать при установлении периодичности количественного контроля качества воды.

*Оценим вероятность арбитражных ситуаций*, возникающих при различии результатов измерений, выполненных на идентичных пробах воды разными лабораториями, например, органов производственного и государственного контроля. Сделать это в общем случае без знания функции распределения контролируемых показателей не удастся. Однако для приближенной оценки достаточно ограничиться рассмотрением

нескольких предельных случаев для нормально распределенных величин. Если, например, средняя концентрация равна ПДК (*рис. 11 а*), то вероятность признания воды соответствующей установленному требованию при допустимой погрешности  $\pm\Delta = \pm 3\sigma$ , есть 0,9985 (заштрихованная площадь), а вероятность несоответствия – только 0,0015. Если же эта концентрация больше ПДК на величину  $\Delta$  (*рис. 11 б*), то последние вероятности равны и составляют 0,5, а если меньше (*рис. 11 в*) – 1 и 0.

Таким образом, в случае, проиллюстрированном на *рис. 11 в*, соответствие воды установленному требованию будет признано с высокой вероятностью 0,9985. Несоответствие будет признано в случае *рис. 11 б* с той же вероятностью, а в случае *рис. 11 а* – с вероятностью  $\sim 0,5$ . Следовательно, вероятность арбитражных ситуаций в случаях *11б* и *11в* маловероятна (не превышает  $0,9985 \cdot 0,0015$ ), а в случае *11а* –  $0,5 \cdot 0,5 = 0,25$ .

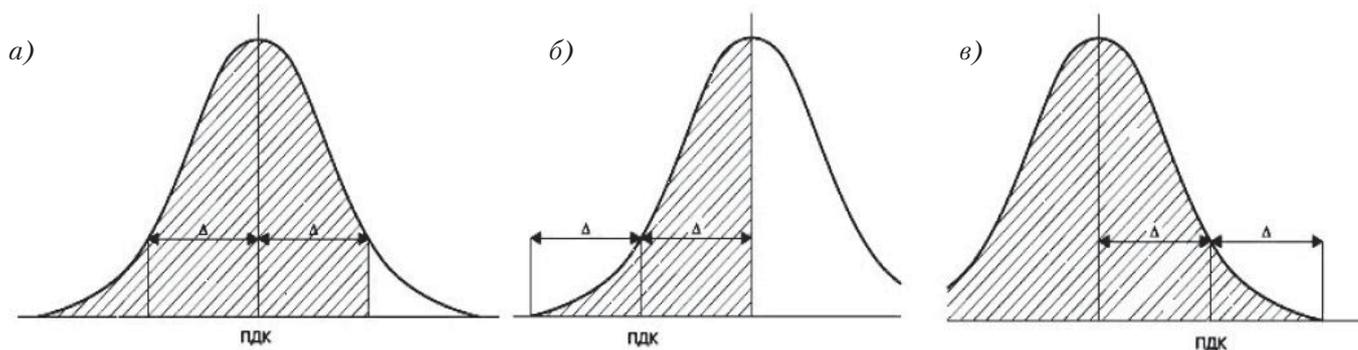
Установить, как часто наступают подобные ситуации, можно путем использования упрощенных методов. Например, заменой непрерывного распределения дискретным, состоящим из трех точек

$$\mu, \mu + \sqrt{\frac{3}{2}} \sigma, \mu - \sqrt{\frac{3}{2}} \sigma \quad [13],$$

где  $\mu$  – математическое ожидание результата измерений – случайной величины, подчиняющейся нормальному закону распределения с массами, равными 1/3. При этом показатель эксцесса для дискретного распределения 1,5, а для нормального – 3, причем, три первых момента обоих распределений, а также вероятности возникновения каждого из трех рассмотренных случаев (*рис. 11*) совпадают. Поэтому вероятность возникновения спорной ситуации в среднем

$$\frac{0,0015 + 0,0015 + 0,25}{3} \approx 0,08,$$

**Рис. 11.** Нормальное распределение плотности вероятности переменного показателя и установленное для него одностороннее поле допуска (заштриховано).



т.е. почти 10 %. Это – значимый результат, показывающий минимальную частоту водных споров при встраивании водопользования в корректные рыночные отношения<sup>4</sup> и важность использования адекватных проблеме методов квалиметрии. Тем более, если в условиях надвигающегося глобального «водного голода» [1] доочистка сырых, сточных и других вод будет наиболее жестко ограничиваться допустимым уровнем (ПДК), при котором вероятность арбитражных ситуаций повысится до 25 % (случай 11 а).

## Заключение

**Р**азвитие рыночных отношений, необходимость инноваций и переход к новым доступным технологиям при одновременном ужесточении правил водопользования, а также быстрое повышение цены пресной воды принципиально меняют условия производства водоемкой продукции. Увеличивающаяся стоимость водозабора и отведения сточных вод вынуждает предприятия минимизировать эти виды деятельности и максимально полно реализовать полученные разрешения так, чтобы контролируемые показатели пользования природными водными ресурсами сближались с нормативно допустимыми. К сожалению, при этом, как нетрудно показать [2], настолько увеличивается потеря достоверности результатов измерений, что вероятности оценки качества воды по альтернативному признаку (соответствия или несоответствия установленным требованиям) выравниваются, а надежность принимаемых водохозяйственных и арбитражных решений падает. Рассмотренные в данной работе методы позволяют оптимизировать указанные потери по критерию «минимум измерений – максимум достоверности» и обеспечить водопользователей доказательными материалами для конструктивного взаимодействия с поставщиками и органами государственного водного контроля (надзора), а также продемонстрировать собственную водно-экологическую ответственность. Тем самым может быть достигнут режим устойчивого водопользования на основе квалиметрии воды, т.е. системной диагностики ее качества, предполагающей, как показано выше, учет указанных факторов.

1. Бюджет неопределенности информации о качестве воды формируется в целом за счет вариабельности контролируемых показате-

лей, погрешности их измерения и ошибок выборки. Каждая из этих составляющих в разных случаях может быть либо преобладающей, либо малозначительной, либо соизмеримой с остальными, но все они в сумме приводят к определенной потере достоверности результатов лабораторных измерений и риску принятия ошибочных водохозяйственных управленческих решений. Условием снижения этого риска является использование методов квалиметрии воды с оценкой вероятности попадания показателей ее качества в допусковый интервал при приемлемой доверительной вероятности. Выбор метода зависит от поставленной задачи:

- ♦ для установления факта выхода контролируемых показателей за границы допуска, достаточно исследования непараметрического интервала, особенно если любое превышение ПДК одинаково нежелательно,

- ♦ в случаях, когда по условиям водопользования требуется определить, насколько далеко отстоят контролируемые показатели от допустимых границ, необходимы параметрические оценки.

2. Диагностика показателей качества воды эффективна, если периодичность и метрологическая погрешность измерений подобраны таким образом, чтобы разброс результатов исследования, обусловленный их неточностью, был на порядок меньше разброса исследуемых показателей, обусловленного их изменчивостью. Тогда риски водопотребителя и поставщика достаточно малы, и, например, в случае равенства допустимого и доверительного интервалов составляют всего ~0,05. При этом неприемлемо правило «Точность никогда не бывает лишней». Избыточная точность может быть разорительной, однако, неточность губительна для водного фонда в условиях развития водоемких технологий и глобализации водопользования.

3. Минимальная частота водных споров в корректных рыночных отношениях водопользования составляет 10 %. Это указывает на значимость адекватных проблеме методов квалиметрии воды с целью разрешения арбитражных ситуаций, число которых может достигать 25 % по мере встраивания водохозяйственных услуг в рыночные отношения. Актуальность задачи повышается, если:

- ♦ регламентируется содержание наиболее опасных веществ, содержание которых жестко ограничено, а измерительные погрешности, соответственно, повышены,

- ♦ рыночные отношения диктуют поставщику необходимость экономии и ограничения водоподготовки установленным уровнем

<sup>4</sup> Спорные ситуации могут возникать и чаще, например, вследствие систематических погрешностей измерений

(ПДК), а потребитель требует гарантий выполнения этого требования.

4. Правило «если нельзя утверждать, что вода непригодна, то она пригодна для использования» только на первый взгляд кажется справедливым, и не эквивалентно правилу «если вода пригодна, то она не отвергается». Процедура признания пригодности воды для использования требует осторожности, поскольку:

- поставщик воды заинтересован настаивать на первом правиле, требующем меньшего числа измерений,

- потребитель – на втором правиле, требующем больших усилий, но и более надежно свидетельствующем о выполнении установленных требований.

### Литература

1. Данилов-Данильян В.И. Вода – стратегический фактор развития экономики России // Вестник Российской академии наук. 2007. Т. 77. № 2. С. 108-114.

2. Розенталь О.М. Оценка соответствия качества вод установленным требованиям. / О.М. Розенталь, А.И. Авербух // Вода: химия и экология. 2010. № 11. С. 47-52.

3. David Walker, Accuracy and precision in sampling water (Тщательность и точность в осуществлении отбора проб воды) // ISO Focus. 2006. № 6. Р. 21-24.

4. Статистическое управление процессами: Оптимизация бизнеса с использованием кон-

трольных карт Шухарта / Д. Уилер, Д. Чамберс. М.: Альпина Бизнес Букс. 2009. 409 с.

5. Azgaldov G.G., Kostin A.V. Applied Quality: Its Origins, Errors and Misconceptions // Benchmarking: An International Journal. 2011. Vol. 18. №3, P. 428–444

6. Теоретические основы испытаний и экспериментальная отработка сложных технических систем / Л.Н. Александровская, В.И. Круглов, А.Г. Кузнецов и др. М.: Логос. 2003. 736 с.

7. Sullivan, L. P. Reducing Variability: A New Approach to Quality. Quality Progress. 1984. 17, pp. 15-21.

8. Taguchi G. Quality engineering in Japan // Commun. Statist. Theor. Mech., 1985. V. 14. № 11. P. 2785-2801.

9. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. С.Е. Беликова. М.: Изд. Аква-Терм, 2007. 240 с.

10. СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества.

11. Руководство по качеству питьевой воды. 2004. Изд. 3. Т. 1. Рекомендации. ВОЗ: Женева

12. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода и водоснабжение населенных мест питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

13. Ефимов В.В., Исаев Ю.В. Идеи Г. Тагути в системе допусков. В сб. «Все о качестве», вып 14, М.: Изд. НТК «Трек», 2006. с. 2-57.



O. M. Rosenthal

## QUALIMETRY METHODS FOR LABORATORY RESULTS ANALYSIS

Spread in quantitative characteristics of water quality often exceeds their average value, with measurement error being comparable with the scatter, and the error caused by insufficient sample size being comparable with accuracy. Under these circumstances, interpretation of the results of laboratory research requires the use of such methods as qualimetry, which include interval nonparametric and parametric estimation based on the mathematical tool of the theory of tolerance intervals. Method for probability estimation of controlled parameters exceedance for water risk assessment has been developed. The method has been tested in order to fix an acceptable level of risk, and to establish trust-based business relations on water service market. Recommendations to limit the uncertainty of the results of water quality assessment management have been made.

**Key words:** water qualimetry, loss of quality, statistical hypothesis, tolerance interval



# Особенности накопления взвешенных веществ ВОДНЫМИ РАСТЕНИЯМИ *Potamogeton perfoliatus* L., *Ceratophyllum demersum* L. Волгоградского водохранилища

**Приведен анализ данных по накоплению взвешенных веществ на поверхности побегов в *Potamogeton perfoliatus* L. и *Ceratophyllum demersum* L. в условиях Волгоградского водохранилища. Выведены уравнения для просчета количества взвеси на непромытых растениях данных видов. Проведено сравнение зольности растений *P. perfoliatus* и *C. demersum* в Волгоградском водохранилище с их зольностью в других водоемах.**

## Введение

**В**ажным элементом природного аквального комплекса является высшая водная растительность (ВВР), принимающая участие в биотическом балансе, процессах формирования качества воды и биологического режима водохранилища. ВВР образует геохимический барьер для различных веществ, эффективность которого зависит от структуры растительного покрова и параметров водных масс. Заросли макрофитов оказывают гидравлическое сопротивление водному потоку, с одной стороны снижают его энергию, а с другой увеличивают скорость осаждения взвешенных веществ, активизируя процесс заиления акватории [1].

Объектом исследования является Волгоградское водохранилище – водоём равнинного типа, последнее в сети Волжского каскада. Его площадь составляет более 3,1 тыс. км<sup>2</sup>, полный объём – свыше 31,4 км<sup>3</sup>, полезный объём – 8,2 км<sup>3</sup>; длина водохранилища по фарватеру достигает 526 км, средние значения ширины и глубины – 5,9 км и 10,1 м, соответственно, при этом наибольшая ширина акватории, не прерываемая береговой линией островов, достигает 13,7 км, а глубина – 42 м [2].

**А.И. Кочеткова\***,  
аспирант,  
ФГБОУ ВПО  
Волгоградский  
государственный  
университет

Количество взвесей на растениях прямо или косвенно связано с мутностью и количеством взвешенных веществ в толще воды, что определяет её относительную прозрачность (далее прозрачность). Мутность в открытой части Волгоградского водохранилища колеблется, в основном, от единицы до десятков граммов на кубический метр и может достигать во время шторма 300-500 г/м<sup>3</sup> [3].

По данным [3] средняя величина прозрачности для озерного участка водохранилища составляет 2,2-2,8 м. В период интенсивных штормов в прибрежной зоне прозрачность воды резко уменьшается и может составлять лишь несколько сантиметров. На вертикали г. Вольск (речной участок водохранилища) средняя прозрачность воды составляет 1,37 м, максимальная – 2,4 м, минимальная – 0,4 м.

Среднегодовое содержание взвешенных веществ в воде Волгоградского водохранилища за период с 2008-2010 гг. на гидрологических створах составляет по годам, соответственно: 5,2, 4,2 и 3 мг/дм<sup>3</sup> (в 2,5 км выше ГЭС, г. Волжский); 5,3, 5 и 3,5 мг/дм<sup>3</sup> (в 3 км ниже г. Камышин) и 4,8, 4,8 и 3,2 мг/дм<sup>3</sup> (в 1,5 км выше г. Камышин) [4-6].

Цель работы заключалась в анализе зольности растений *Potamogeton perfoliatus* L. и *Ceratophyllum demersum* L. и массы сорбированных взвешенных веществ поверхностью листьев и стеблей и известковых отложений на листьях в условиях Волгоградского водохранилища.

\* Адрес для корреспонденции: AIKochetkova@mail.ru

Материалом для исследования послужили пробы макрофитов, отобранные в ходе экспедиций «Волжского плавучего университета» в период максимальной физиологической активности ВВР (июль) 2006–2011 гг. Образцы промытых и непромытых от взвесей и известковых отложений на поверхности растений подвергались сжиганию в муфельной печи сухим методом до полного сгорания органического вещества при температуре 400-450 °С.

Анализ зольности в пробах промытых и непромытых растениях показал значительные расхождения данного показателя. Основная причина несоответствия заключается в наличии взвеси и известковой корки на листьях и стеблях растений в непромы-

тых образцах. В результате проделанной работы были получены формулы для расчета процента взвеси в непромытых растениях *P. perfoliatus* (1) и *C. demersum* (2):

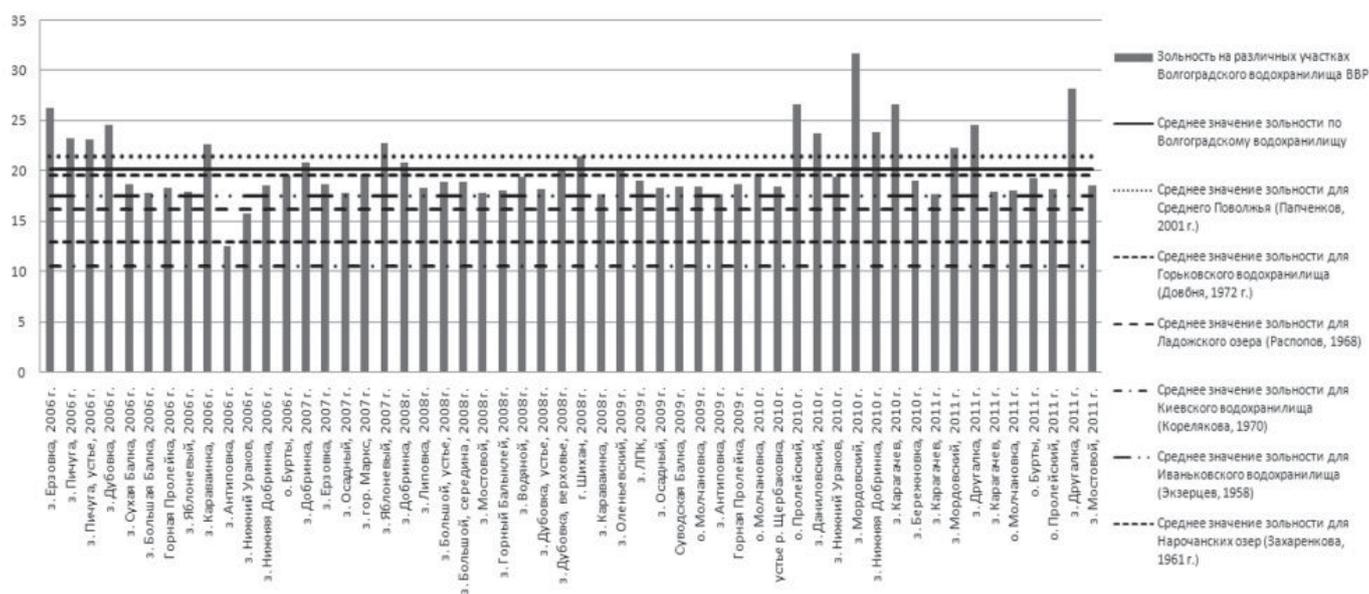
$$y = 0,0076x^2, R^2 = 0,57 \quad (1)$$

$$y = 20,69 \ln(x) - 59,725, R^2 = 0,68 \quad (2)$$

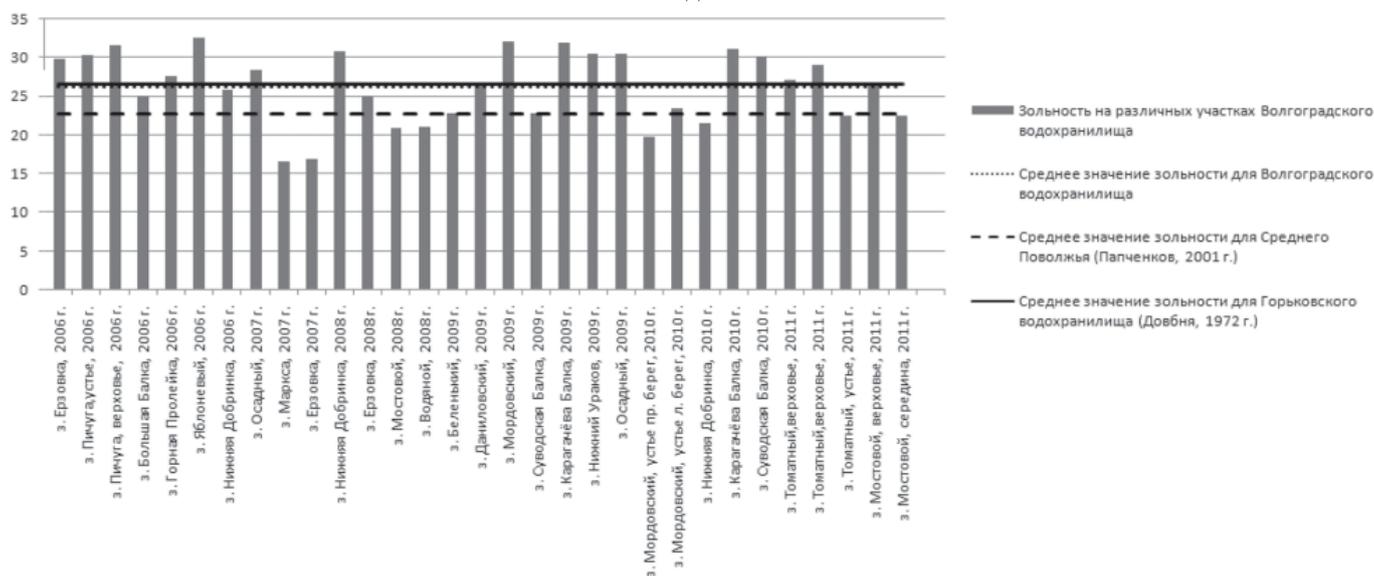
где  $x$  – зольность непромытых растений (%),  $R$  – коэффициент детерминации.

Применение формул (1) и (2) позволяет рассчитать реальную зольность непромытых растений, необходимую для расчета количества органического вещества и калорийности растений (рис. 1 и 2).

↓ **Рис. 1.** Сравнительный анализ значения зольности (%) *Potamogeton perfoliatus* L. Волгоградского водохранилища с другими водоемами.



↓ **Рис. 2.** Сравнительный анализ значения зольности (%) *Ceratophyllum demersum* L. Волгоградского водохранилища с другими водоемами.



## Результаты и их обсуждение

При сравнении полученных данных с результатами анализов тех же видов растений, взятых из других водоемов, можно заметить, что колебания содержания зольной фракции у растений значительны. Зольность *P. perfoliatus* из Волгоградского водохранилища в среднем составляет 20,2%. В условиях других водоемов она колеблется от 10,5% на Киевском водохранилище до 21,4% в водоемах и водотоках Среднего Поволжья [7, 8]. Средняя зольность, произрастающего на Волгоградском водохранилище *C. demersum* составляет 26,3%. Она близка к данным по Среднему Поволжью (22,8%) и Горьковскому водохранилищу (26,6%) [7, 8]. Таким образом, зольность *C. demersum* в большей степени определяется его биологией, чем типом водоема. Расхождения же в результатах с другими водоемами по *P. perfoliatus* скорее всего объясняется различиями в объемах накопления известковых отложений на поверхности листьев, что не всегда учитывается при подготовке проб для анализа [7].

На зольность растений, безусловно, влияет химический состав воды. Вода Волгоградского водохранилища относится к среднеминерализованной с содержанием ионов от 204 до 235 мг/л (данные по основным створам за июль 2011 г.). По характеру ионного состава это гидрокарбонатно-кальциевая вода со значениями  $\text{HCO}_3^-$  109,8–229 мг/л и  $\text{Ca}^{2+}$  36,8–50,0 мг/л [9]. Киевское водохранилище, также как и Волгоградское, относится к среднеминерализованным и имеет сходные пределы колебания минерализации в летний сезон – от 162 до 335 мг/л. Содержание ионов гидрокарбонатов и кальция в его воде 102–177 мг/л и 27–53 мг/л, соответственно [10]. Из этого следует, что вариабельность значений зольности *P. perfoliatus* связана не только с минерализацией, содержанием кальция и гидрокарбонатов в воде, но и дру-

### Ключевые слова:

высшая водная  
растительность,  
Волгоградское  
водохранилище,  
взвешенные  
вещества,  
*Potamogeton  
perfoliatus* L.,  
*Ceratophyllum  
demersum* L.,  
зольность

гими условиями среды, влияющими на накопление веществ растениями.

При описании структуры растительного покрова в гео- и гидробиологии принято уделять внимание проективному покрытию (процентная доля растений в горизонтальной проекции на поверхность дна от поверхности пробной площадки) и биомассе (количество вещества, накопленного растительным сообществом на единицу площади к моменту наблюдения) [11, 12]. Между проективным покрытием и биомассой растений существует положительная связь. При этом для сообществ *P. perfoliatus* одним и тем же классом проективного покрытия надземная воздушно-сухая биомасса выше, чем у сообществ *C. demersum* (табл. 1).

Для сопоставления данных по массе взвесей, сорбированных исследуемыми видами ВВР, нами был произведен их перерасчет на воздушно-сухую биомассу растений 100 г/м<sup>2</sup>. Эти данные методом статистической группировки дифференцируются на три кластера с произвольным интервалом: от 8-20 г, 21-30 г, 31-46 г (табл. 2).

Количество взвеси, сорбированной ВВР, обуславливается экологическими условиями произрастания *P. perfoliatus* и *C. demersum*. Первое растение относится к экогруппе погруженных укореняющихся гидрофитов, произрастающих в стоячей и текущей воде, а также в прибойной зоне. Второе относится к экогруппе гидрофитов, свободно плавающих в толще воды с предпочтением глухих заливов водохранилищ с малоподвижной водой (табл. 1) [13, 14]. На Волгоградском водохранилище экологически пластичный вид *P. perfoliatus* встречается на всех мелководьях с глубиной до 6 м и довольно значительной скоростью течения. Сообщества *P. perfoliatus* занимают большие площади в устьях заливов, образуют протяженные полосы зарослей на открытых мелководных участках, незащищенных от ветро-волнового воздействия, имеющих высокую скорость течения, что способствует переносу значительных объемов взвешенных веществ (табл. 1 и 2). Очевидно, этим обусловлен такой высокий процент проб (76,9 %) с содержанием взвеси и известковых отложений в пределах 31–46 г. и обстановка

Таблица 1

Надземная воздушно-сухая биомасса *Potamogeton perfoliatus* L. и *Ceratophyllum demersum* L. (г/м<sup>2</sup>) и средняя скорость потока движения воды в их зарослях (м/с)

вид	Классы проективного покрытия, % [8]				Средняя скорость движения воды [1]
	до 30	31-60	61-90	91-100	
<i>C. demersum</i>	20	60	140	340	0,05
<i>P. perfoliatus</i>	-	95	250	450	0,12 *

\* скоростные характеристики течений в зарослях *P. perfoliatus* приняты по данным для сообществ *P. lucens*,

« - » данные отсутствуют.



**Таблица 2**

Количество проб (%) при различной массе взвеси на поверхности растений с надземной воздушно-сухой биомассой 100 г/м<sup>2</sup>

Вид	Масса взвеси на поверхности ВВР, г		
	8-20	21-30	31-46
<i>P. perfoliatus</i>	11,54	11,54	76,92
<i>C. demersum</i>	13,3	40	46,7

для сорбирования взвеси поверхностью тела у растений *C. demersum* менее благоприятна. Это показывают и наши данные, согласно которым у роголистника масса взвеси и отложений от 31 до 46 г была отмечена лишь в 46,7 % проб.

По данным, приведенным в [15], площадь зарастания Волгоградского водохранилища в 2003 г. составила 24 тыс. га, или 7,5 % от всей акватории водоёма. На большинстве волжских водохранилищ наиболее распространенным гидрофитом является *P. perfoliatus* [16]. Например, в условиях залива Рыбинского водохранилища и подпорного участка по рекам Юхоть и Улейма, которые по морфологии и гидрологическим условиям могут быть моделью Волгоградского водохранилища, этот рдест занимает 40 % площади зарастания водоёма [17]. Интерпретируя эти данные, можно подсчитать, что на Волгоградском водохранилище заросли *P. perfoliatus* занимают площадь около 9600 га и аккумулируют в себе 14,1 тыс. т взвешенных веществ, что составляет приблизительно 0,6 % среднего годового стока наносов с бассейна водосбора водохранилища. Расчет производился по среднему арифметическому значению надземной воздушно-сухой массы *P. perfoliatus*, составляющей 450 г/м<sup>2</sup>. Но это только воздушно-сухая масса веществ и взвесей, которые накапливают растения на своей поверхности. Вместе с тем, хорошо известно, что растительность оказывает существенное сопротивление движению воды, способствуя осаждению взвешенных веществ на поверхность растений и дно водоёма до 10 % от годового твердого стока реки [1].

## Заключение

**П**ри определении зольности водных растений необходимо учитывать наличие взвеси и известковых отложений на их поверхности.

Путем смывания с поверхности водных растений, накопленных ими взвесей и отложений можно судить о их роли в осадконакоплении и освобождения воды от взвесей.

Способность водных растений накапливать взвеси зависит не только от физиологических особенностей, но и от условий произрастания в водоеме.

## Литература

1. Казмирук В.Д. Зарастающие водотоки и водоемы: динамические процессы формирования донных отложений / В.Д. Казмирук, Т.Н. Казмирук, В.Ф. Бреховских. М.: Наука, 2004. 310 с.
2. Филиппов О.В. Абразия на Волгоградском водохранилище: современное состояние и перспективы развития процесса // Проблемы комплексного исследования Волгоградского водохранилища. Сб. науч. статей / Под. ред А.В. Плякина. Волгоград: Волгоградское науч. изд-во, 2009. С. 6-24.
3. Филиппов О.В. Формирование природных аквальных комплексов озерной части Волгоградского водохранилища в условиях измененного гидрологического режима. Дис. к-та. геогр. наук. Волгоград, 2004. 217 с.
4. Доклад о состоянии окружающей среды Волгоградской области в 2008 г. / Ред. колл.: В.И. Новиков и др. Комитет природных ресурсов и охраны окружающей среды Администрации Волгоградской области. Волгоград: Панорама, 2009. 384 с.
5. Доклад о состоянии окружающей среды Волгоградской области в 2009г. / Ред. колл.: В.И. Новиков и др. Комитет природных ресурсов и охраны окружающей среды Администрации Волгоградской области. М.: Глобус, 2010. 304 с.
6. Доклад о состоянии окружающей среды Волгоградской области в 2010 г. / Ред. колл.: О.В. Горелов и др.; Комитет природных ресурсов и охраны окружающей среды Администрации Волгоградской области. Волгоград: Смотри, 2011. 352 с.



7. Довбня И.В. Содержание зольных элементов в прибрежно-водных и водных растениях Горьковского водохранилища // Биология внутренних вод. 1972. Информ. бюлл. № 15. С. 13-21.
8. Папченков В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль: ЦМП МУБиНТ, 2001. С. 142-153.
9. Сиденко В.И. Гидрохимический режим Волгоградского водохранилища в 1968-1972 гг. // Волгоградское водохранилище (гидрохимический режим, кормовая база и состояние запасов рыб после создания Саратовского гидроузла) / Ред. коллегия А.И. Яковлева, Г.К. Небольсина, В.П. Вьюшкова. Приволжское книжное изд-во. 1976. Т. 14, С. 3-16.
10. Денисова А.И. Растворенные газы, биогенные элементы и солевой состав водохранилища // Киевское водохранилище (гидрохимия, биология, продуктивность) / Отв. ред. Я.Я. Цееб, Ю.Г. Майстренко. Киев: Наукова Думка. 1972.. С. 18-63.
11. Садчиков А.П. Экология прибрежно-водной растительности (учебное пособие для студентов ВУЗов) / Садчиков А.П., Кудряшов М.А. М.: НИИ-Природа, РЭФИА, 2004. 220 с.
12. Папченков В.Г. Основные гидробиологические понятия и сопутствующие им термины / В.Г. Папченков, А.В. Щербаков, А.Г. Лапиров // Гидробиология: методология, методы. Материалы Школы по гидробиологии. 2003. Рыбинск: ОАО «Рыбинский Дом печати», 2003. С. 27-38
13. Лисицина Л.И. Флора водоемов волжского бассейна. Определитель сосудистых растений / Л.И. Лисицина, В.Г. Папченков, В.И. Артеминко. М.: Товар-во науч. изданий КМК, 2009. 219 с.
14. Папченков В.Г. О классификации растительных водоемов и водотоков // Гидробиология: методология, методы. Материалы Школы по гидробиологии. Рыбинск: ОАО «Рыбинский Дом печати», 2003. С. 23 -26.
15. Шашуловский В.А. Формирование биологических ресурсов Волгоградского водохранилища в ходе сукцессии его экосистемы / В.А. Шашуловский, С.С. Мосияш. М.: Товар-во научных изданий КМК, 2010. 250 с.
16. Папченков В.Г. Особенности зарастания водохранилища / В.Г. Папченков, О.И. Козловская // Современное состояние Шекнинского водохранилища. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2002. С. 199-210.
17. Папченков В.Г. Растительный покров залива и подпорного участка рек Юхоть и Улейма // Ярославский педагогический вестник. 2011. Т. 3 (естественные науки), № 1. С. 119-127.



A.I.Kochetkova

## ACCUMULATION OF SUSPENDED PARTICLES BY AQUATIC PLANTS *Potamogeton perfoliatus* L., *Ceratophyllum demersum* L. OF VOLGOGRAD RESERVOIR

Data on accumulation of suspended particles of *Potamogeton perfoliatus* L. and *Ceratophyllum demersum* L. offshoots in Volgograd region have been analyzed. Equations for suspension calculation of unwashed plants of these species have been developed. A comparison of the ash content of plant *P. perfoliatus* and *C. demersum* of Volgograd Reservoir with ash content of plants from different reservoirs has been made.

**Key words:** higher aquatic vegetation, Volgograd Reservoir, suspended solids, *Potamogeton perfoliatus* L., *Ceratophyllum demersum* L., ash

# ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ ПСКОВСКОГО ОЗЕРА

**Приводятся результаты исследований состояния высшей водной растительности Псковского озера в современный период (2007-2008 гг.) в условиях повышенного уровня трофии. Выявленные изменения состава и структуры растительных сообществ, а также увеличение площади зарастания свидетельствуют о возрастании трофического статуса этого водоёма.**

## Введение

Чудско-Псковское озеро по площади водной поверхности (3555 км<sup>2</sup>) принадлежит к числу крупнейших водных объектов Европы. Оно состоит из трёх частей (озёр), различающихся по ряду лимнологических показателей: северной – Чудского, южной – Псковского и соединяющего их пролива – Тёплого озера. Это трансграничный водоём, 56 % площади которого принадлежит России, 44 % – Эстонии. Южная часть Чудско-Псковского водоёма – Псковское озеро почти полностью располагается на территории Российской Федерации (рис. 1).

В отличие от других частей (Чудского и Тёплого) Псковское озеро характеризуется меньшей площадью (708 км<sup>2</sup>), относительной мелководностью (средняя глубина 3,8 м, максимальная 5,3 м), повышенной цветностью (58°Pt-Co шкалы) и высоким содержанием биогенных элементов и органических веществ (оцениваемому по БПК<sub>5</sub>) (табл. 1). Воды Чудско-Псковского озера относятся к обычному типу природных вод умеренной географической зоны, к группе среднеминерализованных водоёмов, гидрокарбонатному классу кальциевой группы [2]. Трофический статус Псковского озера оценивается как эвтрофный с признаками гипертрофии [3]. Увеличение уровня трофии водоёмов всегда сопровождается их зарастанием. Чувствительность водных растений к обеспечению питательными веществами дает возможность рассматривать их в качестве показате-

**К.Б. Михайлова\***,  
младший научный  
сотрудник,  
Псковское отделение  
ФГБНУ «ГосНИОРХ»



**Рис. 1.** Карта-схема водосборного бассейна Чудско-Псковского озера.

ля процессов антропогенного эвтрофирования [4].

Изучением высшей водной растительности Чудско-Псковского озера российские и эстонские ботаники начали заниматься только со второй половины прошлого века. Основное внимание уделялось флористическим исследованиям (изучению видового состава) [5-7].

Работы по структуре растительных сообществ немногочисленны [5,8].

Целью настоящего исследования было изучение состава и структуры растительных сообществ Псковского озера в современный период.

\* Адрес для корреспонденции: [kristina.pismo@yandex.ru](mailto:kristina.pismo@yandex.ru)

**Таблица 1**

Некоторые гидрологические и гидрохимические показатели Чудско-Псковского озера\*

Показатели		Чудское озеро	Псковское озеро
Площадь, км <sup>2</sup>		2611	708
Глубина, м	максимальная	12,9	5,3
	средняя	8,3	3,8
рН		8,1	8,1
Цветность (в градусах Pt-Co шкалы)		29	58
О <sub>2</sub> , % насыщения		105,0	101,6
БПК <sub>5</sub> , мг О/л		1,62	2,49
Р общ.		0,044	0,107
N общ.		0,674	1,245
Fe общ.		0,108	0,218
Σi, мг/л (общая сумма минеральных ионов)		244,4	218,0

\* Таблица составлена по данным отчёта о НИР [1].

## Результаты и их обсуждение

**М**атериалом для данной работы послужили исследования высшей водной растительности, проведённые в июле-августе 2007-2008 гг. с использованием общепринятых методов [9-11]. Выявление единиц классификации растительности проведено по принципу доминирования, так как он широко описан в отечественной литературе и был использован предыдущими исследователями растительности Чудского-Псковского озера. В одну группу формаций объединены сообщества, эдификаторы которых принадлежат к одной экологической группе. Для выявления степени участия растительных сообществ в растительном покрове Псковского озера использована 4-балльная шкала [12]: 1 – сообщества отмечены единично; 2 – встреча-

ются редко, как вкрапления в другие сообщества; 3 – встречаются довольно часто, больших площадей не занимают; 4 – обычные сообщества, занимают большие относительно других площади.

В настоящее время в составе растительного покрова Псковского озера выявлено 38 ассоциаций, относящихся к 18 формациям, 6 группам формаций, 3 классам формаций и 1 типу растительности. Синтаксономическая структура водной и прибрежно-водной растительности на уровне формаций представлена в табл. 2.

По участию в растительном покрове Псковского озера выделяются два класса формаций: *Aquiphytosa genuine* (гидрофитная растительность) и *Aquiherbosa helophyta* (воздушно-водная растительность).

Из первого класса по количеству ассоциаций (9) преобладает группа формаций погруженных укореняющихся гидрофитов, особенно формация рдеста стеблеобъемлющего (*Potamogeton perfoliati*) – 3 ассоциации (4 балла). Превалируют одновидовые сообщества, которые располагаются повсеместно на глубине от 0,5 до 1,8 м, образуя сплошные полосы в прибрежной части и на расстоянии от 100 до 1000 м от берега.

На более глубоких участках распространены ассоциации, образованные рдестом блестящим (*Potamogeton lucens* L.) и урутью колосистой (*Myriophyllum spicatum* L.). Последний вид в 70-е годы в Псковском озере вообще не встречался. По мнению некоторых исследователей, расширение зарослей урути свидетельствует о переходе водоёмов на более высокий трофический уровень [13].

В маловодный 2007 г. на песчаных мелководьях выделилась формация рдеста гребенчатого (штукении гребенчатой). Чистые заросли штукении или совместно с рдестом



Таблица 2

Характеристика растительности Псковского озера

Растительные сообщества	Количество ассоциаций	Участие в растительном покрове (в баллах)
Тип: водная растительность – Aquiphytosa Класс формаций: гидрофитная растительность – Aquiphytosa genuine		
Группа формаций макроводорослей		
Формация Charophyteta	1	1
Группа формаций погруженных укореняющихся гидрофитов		
Формация Potameta perfoliati	3	4
Формация Potameta lucentis	1	2
Формация Potameta pectinati	2	1
Формация Myriophylleta spicati	2	3
Формация Batrachietta circinati	1	1
Группа формаций укореняющихся гидрофитов с плавающими листьями		
Формация Persicarieta amphibii	1	2
Формация Nupharetta luteae	2	3
Формация Nymphaeta candida	2	1
Группа формаций гидрофитов, свободно плавающих в толще воды		
Формация Stratioteta aloidis	2	2
Формация Lemneta trisulcae	2	1
Группа формаций гидрофитов, плавающих на поверхности воды		
Формация Lemno minori – Spirodeleta	1	1
Группа классов: прибрежно-водная растительность – Aquiherbosa vadosa Класс формаций: воздушно-водная растительность – Aquiherbosa helophyta		
Группа формаций низкотравных гелофитов		
Формация Butometa umbellate	1	3
Формация Sagittarieta sagittifoliae	2	3
Формация Equiseteta fluviatilis	1	2
Формация Alismateta graminis	2	1
Группа формаций высокотравных гелофитов		
Формация Scirpeta lacustris	4	3
Формация Typheta angustifoliae	2	1
Формация Phragmiteta australis	6	4
Формация Glycerieta maximae	1	2
Класс формаций: гигрогелофитная растительность – Aquiherbosa hygrophelophyta		
Формация Cariceta acutae	1	2
Формация Eleocharieta palustris	1	1

стеблеобъемлющим и харовыми водорослями встречались небольшими пятнами на глубине 0,1-0,4 м (проективное покрытие до 100 %, средняя надземная биомасса 78 г/м<sup>2</sup>). В 70-е годы сообщества этого вида встречались только в Чудском озере (биомасса 20 г/м<sup>2</sup>) [5].

В группе формаций укореняющихся гидрофитов с плавающими листьями наиболее распространена формация кубышки жёлтой (*Nupharetta luteae*) – 2 ассоциации (3 балла). Её сообщества приурочены к глубинам 0,5-2,0 м и заиленным грунтам. Особенно мощные заросли отмечаются в устьевых участках рек. В этих же местообитаниях, а также в затишных участках озера довольно широко встречаются сообщества из группы формаций растений, свободно плавающих в толще воды: формация телореза (*Stratioteta aloidis*) – 2 ассоциации и формация ряски малой и многокоренника (*Lemno minori – Spirodeleta*) – 2 ассоциации.

Класс формаций *Aquiherbosa helophyta* состоит из сообществ высокотравных и низкотравных гелофитов. Основными ценозообразователями из высокотравных гелофитов являются тростник южный (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) (6 ассоциаций) и камыш озёрный (*Schoenoplectus lacustris* (L.) Palla) (4 ассоциации). Заросли тростника распространены вдоль всей береговой линии, окружают многочисленные острова, отдельными пятнами – «островками» выходят в озеро. Ширина зарослей тростника колеблется от 50 до 1000 м (чаще всего 150-300 м). Наиболее распространены в озере односоставные заросли тростника. Кроме того, тростник образует сообщества с камышом, хвощом приречным, кубышкой жёлтой, рогозом узколистным и др. Фитомасса тростниковых зарослей тесно связана с морфологическими показателями, плотностью зарослей и колеблется в пределах от 400 до 2448 г/м<sup>2</sup>.

Сообщества камыша озёрного располагаются сразу за тростником небольшими пятнами, а в ряде мест по занимаемой площади превосходят тростниковые заросли. Камыш образует фитоценозы с телорезом, тростником, ситнягом болотным, айром.

В последние годы в составе прибрежно-водной растительности Псковского озера выделяется формация рогоза узколистного (*Typheta angustifoliae*), сообщества которого встречаются в небольших заливах на глубине до 1 м. Особенно большие площади зарослей рогоза выявлены в южной части Псковского озера и дельте р. Великая.

Такой же характер распространения в озере имеют сообщества манника большого (*Gly-*

### Таблица 3

Средняя биомасса (г/м<sup>2</sup>) некоторых ассоциаций макрофитов Псковского озера в разные годы (абсолютно сухое вещество)

Название ассоциаций	1966-1970 гг. [5]	1988-1989 гг. [8]	2007-2008 гг. (наши данные)
<i>Phragmitetum australis</i>	130,0	880,0	1631,9
<i>Phragmiteto- Scirpetum lacustris</i>	370,0	636,2	1216,2
<i>Scirpetum lacustris</i>	–	130,0	834,8
<i>Potametum perfoliati</i>	690,0	48,6	105,2
<i>Potametum lucentis</i>	–	167,6	110,1

Примечание: «–» – данные отсутствуют.

*ceria maxima* (Hartm.) Holmb.), которые встречаются на глубинах от 0 до 0,6 м. Манник формирует сообщества с хвощом приречным, рогозом узколистным, горцем земноводным.

Растительные сообщества, объединяемые в группу формаций низкотравных гелофитов (*Aquihervosa helophyta humilis*) встречаются на глубине 0,1-0,5 м. По характеру распространения в озере выделяются сообщества, образованные стрелолистом обыкновенным (*Sagittaria sagittifolia* L.) и сусаком зонтичным (*Butomus umbellatus* L.).

Гигрогелофитная растительность представлена двумя формациями, эдификаторами которых являются осока острая (*Carex acuta* L.) и ситняг болотный (*Eleocharis palustris* (L.) Roem. et Schult). В 2007 г. к ним добавился еще один вид – ситняг игольчатый (*Eleocharis acicularis* (L.) Roem. et Schult). Чистые заросли или совместно с лютиком ядовитым (*Ranunculus sceleratus* L.) небольшими пятнами располагались на освободившихся от воды песчаных отмелях, образуя плотные дернины.

В целом высшими водными растениями покрыто 12% площади озера. Общая площадь зарослей составляет почти 85 км<sup>2</sup>. В 70-е годы зарастаемость Псковского озера составляла 5 % [5], в 90-е – 7% [8].

При сопоставлении наших результатов с материалами прежних исследователей выявлены определенные изменения. В первую очередь, увеличилось разнообразие растительных сообществ. В 70-е годы прошлого века, по данным [5], в Псковском озере водная и прибрежно-водная растительность была представлена только 24 ассоциациями. Наиболее распространенными являлись камышово-тростниковая, рдестово-тростниковая и рдестовая ассоциации. Изменения в составе водной растительности Псковского озера также связаны с появлением в последние годы новых сообществ, эдификаторами

которых являются рогоз узколистный, манник большой, кубышка желтая и уруть кололистая. Повышение уровня трофии водоёма под влиянием антропогенных факторов, устойчивое повышение общей биомассы фитопланктона, интенсивное цветение цианобактерий оказало существенное влияние на структурные показатели и биомассу сообществ макрофитов (табл. 3).

Как видно из данных таблицы, прослеживается некоторое сокращение по годам биомассы настоящих водных и увеличение биомассы прибрежно-водных растений.

Уменьшение биомассы сообществ рдестов (*Potametum perfoliati*, *Potametum lucentis*), возможно, связано с резким уменьшением прозрачности воды в летний период (с 1,2 м в 1970 г. до 0,4 м в 2007 г.) из-за интенсивного «цветения» воды, вызванного массовым развитием цианобактерий. Особенно высокие показатели количественного развития этой группы водорослей (биомасса 40,98 г/м<sup>2</sup>) отмечались в Псковском озере в 1996 г. [14].

### Заключение

Таким образом, в современный период растительный покров Псковско-Чудского водоема характеризуется большим видовым и фитоценотическим разнообразием. Наибольшее распространение в Псковском озере имеют сообщества, эдификаторами которых являются тростник южный и рдест стеблеобъемлющий. На развитие водной растительности большое влияние оказывают колебания уровня воды в озере и его трофический статус. Зарастаемость Псковского озера имеет явную тенденцию к увеличению. В последние годы в составе и структуре растительных сообществ Псковского озера наблюдаются изменения, свидетельствующие об увеличении трофического статуса этого водоёма.

### Литература

1. Афанасьев Е.А. Гидролого-гидрохимический режим Чудско-Псковского озера в 2008 г. // Отчет о НИР Псковского отделения ФГНУ «ГосНИОРХ». Псков. 2009. С. 17–35.
2. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат. 1970. 444 с.
3. Laugaste R.I. Planctonic algae and epiphyton of the littoral in Lake Peipsi, Estonia / Laugaste R.I., Lessok K. // Limnologia 2004. V. № 34. P. 90-97.
4. Гигевич Г.С. Биоиндикаторная роль макрофитов при антропогенном воздействии (на

примере озёр Белоруссии) // Антропогенные изменения экосистем малых озёр (причины, последствия, возможность управления). Кн. 2. СПб.: Гидрометеиздат. 1991. С. 204-206.

5. Недоспасова Г.В. Высшая водная растительность Псковско-Чудского водоема // Известия ГосНИОРХа. 1974. Т. 83. С. 26-32.

6. Тувикене Х.М. О высшей водной растительности Чудско-Псковского озера // Гидробиология и рыбное хозяйство Псковско-Чудского озера. Таллин: Валгус. 1996. С. 75-80.

7. Мязметс А.Х. История исследований Чудско-Псковского озера // Очерки по истории гидробиологических исследований в СССР. М.: Наука. 1981. С. 106-111.

8. Судницына Д.Н. Особенности зарастания Псковско-Чудского озера // Экологические проблемы Северо-Запада. Псков: ПГПИ. 1991. С. 32-35.

9. Катанская В.М. Высшая водная растительность континентальных водоемов СССР. Л.: Наука. 1981. 187 с.

**Ключевые слова:**

Псковское озеро,  
гипертрофный  
водоём,  
высшая водная  
растительность,  
ценотический состав

10. Белавская А.П. Водные растения России и сопредельных государств. СПб.: [б.и.] 1994. 64 с.

11. Папченков В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль: ЦМП МУБиНТ 2001. 200 с.

12. Вейсберг Е.И. Макрофитная растительность системы озёр Большое Миасово-Малое Миасово (Челябинская обл) // Материалы VI Всероссийской школы-конференции по водным макрофитам «Гидрботаника 2005». Ярославль: Рыбинский Дом печати. 2006. С.224-227.

13. Yershov I. Phytocoenoses in lakes of the Valdai Hills. Rybinsk: 2002. 136 p.

14. Ястремский В.В. Оценка интенсивности «цветения» воды сине-зелеными водорослями в Чудско-Псковском озере. // Развитие туризма в Балтийском регионе: предпосылки. Современное состояние и перспективы. Материалы международной общественно-научной конференции. Псков: ПГПУ. 2010. С. 181-184.



K.B.Mikhailova

## HIGHER AQUATIC VEGETATION OF LAKE PSKOV

Higher aquatic vegetation of Lake Pskov within the period 2007-2008 years has been studied under high-level trophy conditions. Changes in the composition and structure of plant communities, as well as an increase of overgrowth show trophic status of the pond.

**Key words:** Lake Pskov, hypertrophy, macrophyte aquatic vegetation, cenosis

# СОРБЦИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}$ полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

**Методом классической полярографии в статических условиях изучена сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных ароматических аминов и полиэтиленimina. Установлено, что они обладают высокими кинетическими и сорбционными характеристиками и превосходят по своей поглощающей способности известные промышленные иониты. Эффективность удаления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  из сульфатных растворов, содержащих 0,1 г/л металла, составляет 92-99 %.**



## Введение

**В** настоящее время для получения цветных металлов в технологические процессы вовлекаются значительные объемы бедных руд, дающие большое количество отходов, в том числе сточных вод (СВ). Цветная металлургия является одним из крупнейших водопотребителей [1, 2]. Доля ее в общем водопотреблении промышленности составляет 10 %, при этом на процессы гидрометаллургии ежегодно расходуется порядка 10 млрд м<sup>3</sup> пресной воды. Из этого количества 8 % идет на хозяйственно-бытовые и 92 % – на промышленные нужды, которые на 50 % обеспечиваются свежей водой и на 50 % – использованием очищенных промышленных СВ в системе оборотного водоснабжения.

Наибольшее водопотребление характерно для никель-кобальтового и медного производств – 1270 и 380 млн м<sup>3</sup>/год, соответственно. Они же дают и максимальное количество сбрасываемых СВ – 165 и 72 млн м<sup>3</sup>/год. Свежая вода расходуется предприятиями цветной металлургии на приготовление пульпы и растворов, промывку различных осадков, охлаждение химической аппарату-

**Е.Е. Ергожин**,  
академик  
Национальной  
академии наук  
Республики  
Казахстан,  
доктор химических  
наук, профессор,  
заведующий  
лабораторией  
ионообменных смол  
и мембран,  
генеральный  
директор,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

**Т.К. Чалов\***,  
доктор химических  
наук, профессор,  
главный научный  
сотрудник,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

ры и на другие цели [3]. При этом большая часть воды загрязняется токсичными веществами – тяжелыми металлами и их соединениями, и сбрасывается обратно в водоемы, нанося непоправимый вред окружающей среде. Кроме того, со сбросными водами теряется много ценных компонентов – меди, никеля и других цветных и редких металлов. В различных СВ количество металлов колеблется в широких пределах. Медь относится к числу нормируемых минеральных компонентов, присутствие ее в природных, сточных, водопроводных и котловых водах регламентируется на уровне ПДК. Для меди ПДК в питьевой воде составляет 1,0 мг/г [4]. В то же время в кислых стоках заводов обработки цветных металлов содержится 60–120 мг/л, в СВ гальванических цехов – 80–100 г/л меди [5]. В промстоках участков никелирования концентрация никеля составляет 0,5 г/л [3]. На одном и том же предприятии со сложным технологическим циклом СВ могут

\* Адрес для корреспонденции: [chalov.45@mail.ru](mailto:chalov.45@mail.ru)

быть совершенно разными по составу. Так, солевой сток никелевого производства содержит 50 г/л  $H_2SO_4$  и 200 мг/л меди, а СВ пиromеталлургических переделов содержат 0,5–1,0 мг/л никеля и 0,1 мг/л меди. При кучном выщелачивании окисленных и смешанных руд Калмакырского месторождения раствором, содержащим 6,75 г/л  $H_2SO_4$ , промышленные растворы содержат 1,47–3,83 г/л меди [6].

Сокращение потребления свежей воды для технологических нужд, введение полного водооборота на предприятиях цветной металлургии и очистка всех промышленных стоков перед их сбросом в водоемы является важнейшей и сложной технической задачей. Основной проблемой комплексного использования сульфидных медно-никелевых руд является повышение полноты извлечения меди и никеля, что приведет не только к улучшению экологической обстановки, но и к повышению технико-экономических показателей производства. Несмотря на большое количество существующих физико-химических методов очистки стоков, не удастся достичь такого качества воды, которое удовлетворяло бы требованиям, предъявляемым к водным объектам.

К наиболее перспективным методам извлечения ионов тяжелых металлов из СВ относятся ионный обмен и сорбция, преимуществами которых являются возможность удаления загрязнений практически до любой остаточной концентрации, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом [7, 8]. По сравнению с реагентными химическими способами очистки сорбционные методы являются более экологически и энергетически выгодными. В настоящее время для извлечения и концентрирования ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  из стоков различных предприятий металлургического производства предлагаются и успешно используются различные ионообменные материалы [9–12]. Однако разработка новых малоотходных технологий и эффективных сорбентов по-прежнему остается актуальной.

Среди многочисленных типов известных ионитов большой интерес вызывают ионообменные материалы, получаемые на основе эпоксидных соединений, придающих им комплекс уникальных свойств (долговечность, стойкость к агрессивным средам и др.), и различных аминов, содержащих первичные, вторичные и третичные аминогруппы, способные за счет наличия неподеленной пары электронов у атомов азота к комплексообразованию с ионами переходных металлов. Нами из анилина (А), бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) синтезированы эпоксиамины,

**Е.А. Мельников,**  
инженер,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

**К.Х. ХакиMBOLАТОВА,**  
кандидат химических  
наук, старший  
научный сотрудник,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

**А.И. Никитина,**  
кандидат химических  
наук, ведущий  
научный сотрудник,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

конденсацией которых с полиэтиленимином (**ПЭИ**) получены новые полифункциональные аниониты А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ [13].

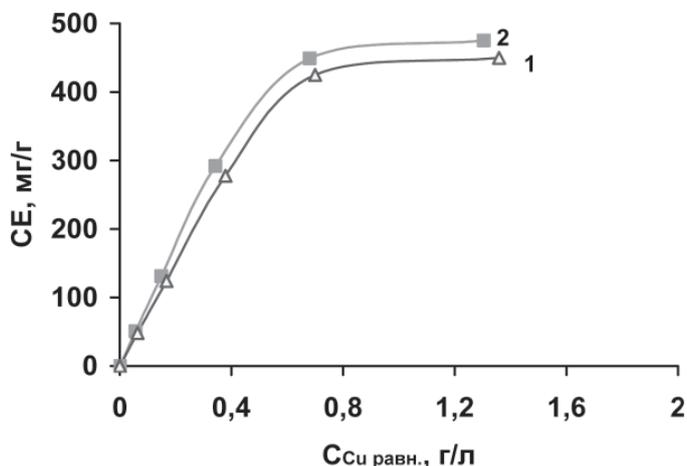
В настоящей работе приводятся данные по исследованию сорбционных свойств новых полифункциональных анионитов на основе эпоксидных производных ароматических аминов и полиэтиленимины по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

## Материалы и методы исследования

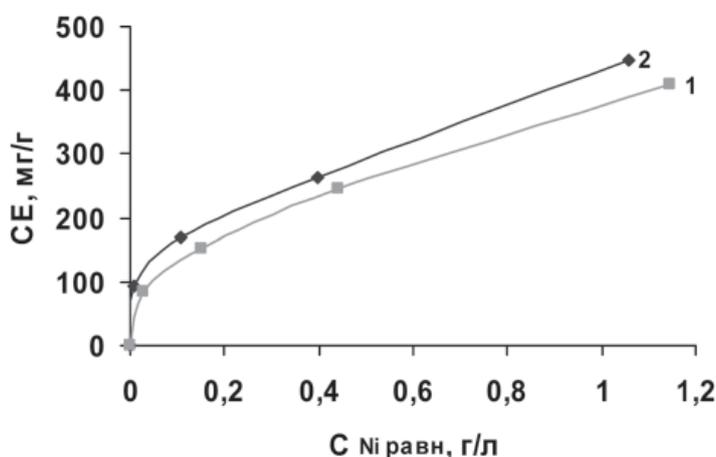
В качестве объектов исследования были взяты аниониты А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ в ОН-форме, имеющие статическую обменную емкость (**СОЕ**) по 0,1 н раствору  $HCl$ , соответственно, 4,30 и 7,76 мг-экв/г, с размерами гранул 0,5–1,0 мм. Сорбцию ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  ионитами изучали в статических условиях из сернокислых растворов при соотношении ионит:раствор 1:400, комнатной температуре  $20 \pm 2$  °С, варьируя продолжительность сорбции от 1 ч до 7 сут, концентрацию меди в растворах  $CuSO_4$  от 0,11 до 2,48 г/л (рН от 1,2 до 4,7), концентрацию никеля в растворах  $NiSO_4$  от 0,10 до 2,17 г/л (рН от 1,2 до 5,3).

Для исследования сорбции использовали метод классической полярографии, обладающий экспрессностью и высокой точностью, погрешность в определении концентрации металлов в растворах которым не превышает 2–3 отн.% [14]. Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при  $25 \pm 0,5$  °С, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный

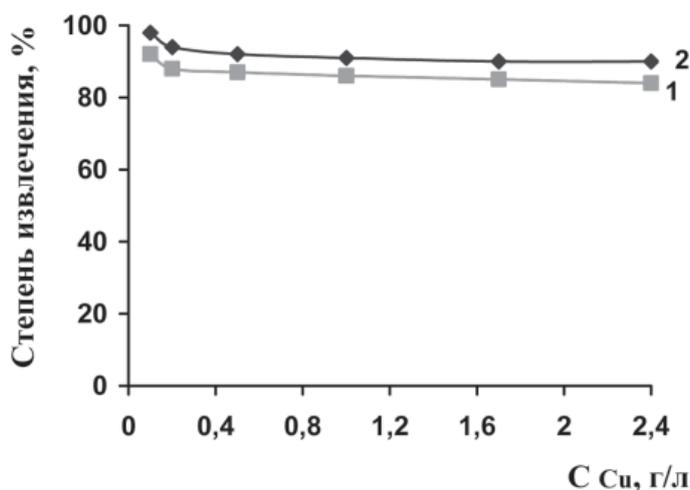




**Рис. 1.** Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из сульфатных растворов анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2). Продолжительность контакта 7 сут.



**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из сульфатных растворов анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2). Продолжительность контакта 7 сут.



**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2) от концентрации растворов  $\text{CuSO}_4$ .

электрод. Сорбционную емкость (**СЕ**) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли на фоне  $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  по волнам восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0,16 \text{ В}$ ) и ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -1,12 \text{ В}$ ).

## Результаты и их обсуждение

Целью определения оптимальных параметров сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  исследовали зависимость обменной емкости анионитов А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ от рН растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$ , концентрации ионов металлов в растворах и продолжительности их контакта с ионитами. Как видно из рис. 1 и 2, где представлены изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , СЕ анионитов возрастает с повышением содержания ионов металлов в растворах. Резкий подъем кривых при их малых равновесных концентрациях свидетельствует о том, что анионитами А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ можно извлекать ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с достаточной полнотой. Максимальная сорбционная емкость ионитов коррелирует с их значениями СОЕ и наиболее высока для анионита на основе бензиламина, ЭХГ и ПЭИ.

Из рис. 3 следует, что концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  незначительно влияет на степень их извлечения, которая при содержании меди в исходных растворах  $0,1\text{--}2,4 \text{ г/л}$  составляет для анионитов А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ  $84,6\text{--}92,1$  и  $90,7\text{--}97,5 \%$ , соответственно. Сорбция ионов  $\text{Ni}^{2+}$  по сравнению с катионами  $\text{Cu}^{2+}$  в большей степени зависит от концентрации растворов, особенно сильно на анионите А-ЭХГ-ПЭИ (рис. 4). Если при содержании никеля  $2,2 \text{ г/л}$  степень извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  для А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ равна, соответственно,  $59,4$  и  $84,6 \%$ , т.е. ниже таковой для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , то при концентрации катионов  $\text{Ni}^{2+}$   $0,1 \text{ г/л}$  их степень извлечения несколько выше, чем ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и составляет для А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ  $94,3$  и  $99,1 \%$ , соответственно. Известно [15], что выбор рН, при котором достигается наиболее полное извлечение тех или иных ионов из СВ, означает нахождение условий наименьшего расхода сорбента для достижения заданной эффективности очистки. От него в значительной степени зависит ассоциация молекул и ионов в растворе, что сильно отражается на их сорбции. Установлено, что кислотность среды оказывает незначительное влияние на поглощение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ (рис. 5). С увеличением рН растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$  СЕ ионитов воз-

растает, достигая для А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ максимальных значений по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  при рН 4,7 807,2 и 864,4 мг/г (25,4 и 27,2 мг-экв/г), по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  при рН 5,3 499,1 и 710,4 мг/г (17,0 и 24,2 мг-экв/г).

Не менее важным для разработки технологии сорбционных процессов является исследование кинетики поглощения ионов металлов ионитами. Исследованные аниониты обладают близкими и высокими кинетическими свойствами. Равновесие в системе ионит–раствор  $\text{NiSO}_4$  устанавливается для А-ЭХГ-ПЭИ за 1 ч, для БА-ЭХГ-ПЭИ – за 3 ч (рис. 6). Для достижения равновесного состояния между анионитами и раствором  $\text{CuSO}_4$  требуется 5 ч.

На основании проведенных исследований установлено, что сорбционная способность по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  БА-ЭХГ-ПЭИ выше, чем А-ЭХГ-ПЭИ, что, вероятно, обусловлено различием в их структуре, которую схематично можно представить следующим образом (см. стр 78).

Имеющиеся литературные данные по сорбции ионов меди слабоосновными анионитами [16, 17] показывают, что они сорбируются ими за счет образования внутримономерных комплексов, в которых в качестве лиганда выступают азотсодержащие группы анионита, обладающие слабой основностью. Для образования комплексных соединений ионов меди при контакте с анионитом необходимо совместное присутствие в нем двух-трех типов ионогенных групп. Аниониты А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ содержат вторичные и третичные аминогруппы. Кроме того, в них имеются ОН-группы, которые, вероятно, также могут участвовать в образовании внутримономерных комплексных соединений. Об образовании комплексных соединений А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  свидетельствуют не только результаты аналитических определений, но и сильно изменившийся внешний вид анионитов, окраска которых после контакта с раствором  $\text{CuSO}_4$  напоминает по цвету аммиакат меди и после извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  аниониты окрашиваются в зеленый цвет, характерный для солей никеля.

Сродство анионитов к ионам металлов-комплексообразователей зависит от их пористости и электронодонорной способности функциональных групп [18]. Во фрагменте анилина структуры А-ЭХГ-ПЭИ электронная плотность на атоме азота из-за сопряжения с ароматическим кольцом, по-видимому, ниже, чем у атома азота бензиламина, в котором это сопряжение нарушается благодаря наличию  $\text{CH}_2$ -группы. В результате образующиеся комплексные соединения между

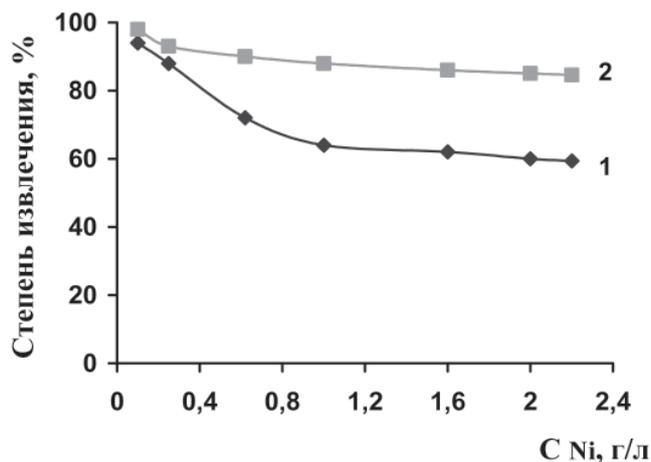


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2) от концентрации растворов  $\text{NiSO}_4$ .

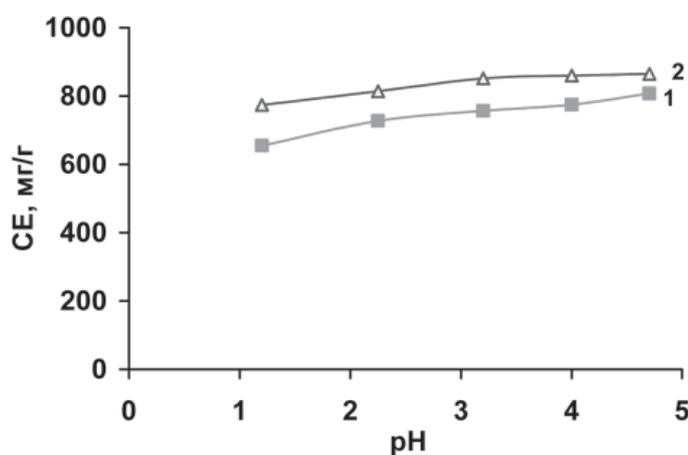


Рис. 5. Зависимость сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  от рН растворов  $\text{CuSO}_4$  анионитами: А-ЭХГ-ПЭПА (1), А-ЭХГ-ПЭИ (2) и БА-ЭХГ-ПЭИ (3). Продолжительность контакта 7 сут,  $C_{\text{Cu}} = 2,6$  г/л.

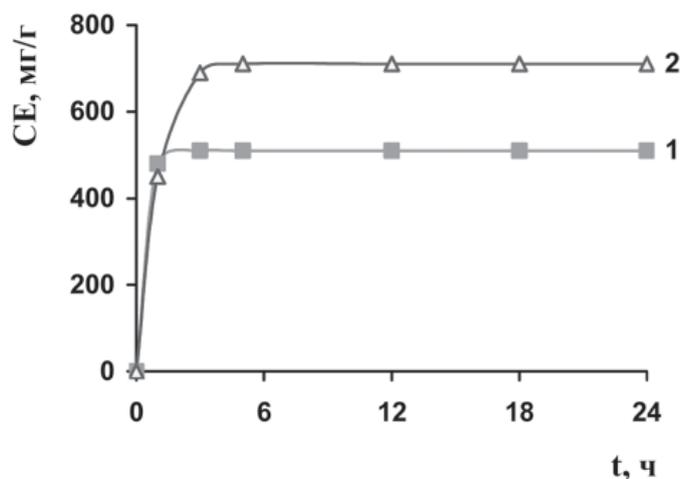
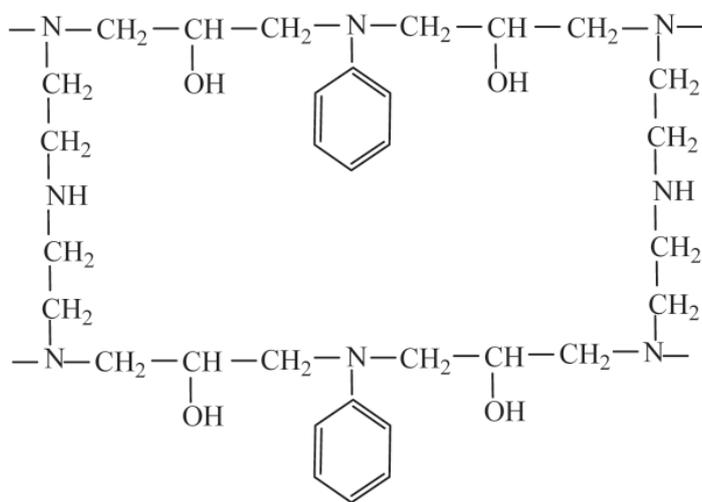
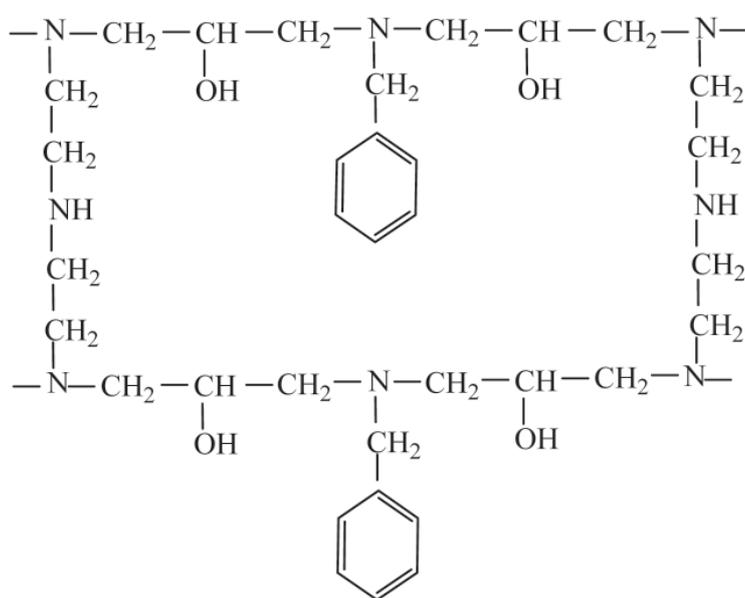


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из сульфатных растворов анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2),  $C_{\text{Ni}} = 2,2$  г/л, рН 5,3.



А-ЭХГ-ПЭИ



БА-ЭХГ-ПЭИ

ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  и БА-ЭХГ-ПЭИ обладают, вероятно, большей устойчивостью и поэтому его сорбционная способность выше, чем у А-ЭХГ-ПЭИ.

## Заключение

Промышленные аниониты ЭДЭ-10п, АМ-7 и АН-31 имеют СЕ по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , соответственно, 1,84 мг-экв/г (58,5 мг/г), 3,50 мг-экв/г (111,2 мг/г) и 4,08 мг-экв/г (129,6 мг/г) [18, 19]. Наиболее подходящий для извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из СВ цехов никелирования катионит КУ-2 имеет обменную емкость 4,3 мг-экв/г [20]. СЕ анионита на основе аллилглицидилового эфира и ПЭИ составляет 4,8 мг-экв/г, ионита, син-

тезированного из эпоксидной смолы ЭД-20, аллилбромиды и ПЭИ – 4,2 мг-экв/г [21]. Сопоставление литературных данных с сорбционными характеристиками новых полифункциональных анионитов А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ показывает, что они значительно превосходят по извлекающей способности промышленные иониты.

Таким образом, благодаря высоким сорбционным и кинетическим свойствам аниониты на основе эпихлоргидрина и полиэтиленмина являются перспективными сорбентами для очистки СВ предприятий цветной металлургии и металлообрабатывающей промышленности от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Литература

1. Передерий О.Г. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии / О.Г. Передерий, Н.В. Мишкевич // М.: Металлургия. 1991. 192 с.
2. Ергожин Е.Е. Иониты на основе отходов древесины для сорбции цветных металлов / Е.Е. Ергожин, Н.Н. Чопабаева, А.И. Никитина, Б.Т. Таирова // Сотрудничество для решения проблемы отходов. Материалы 5-й международ. конф. Харьков, 2008. С. 277-278.
3. Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии / М.: Металлургия. 1977. 272 с.
4. Земскова Л.А. Сорбция и электросорбция  $\text{Cu}$  (II) модифицированными углеродными сорбентами / Л.А. Земскова, И.В. Шевелева, А.В. Войт, Т.Б. Емелина, В.Ю. Глущенко // Цветные металлы. 2007. № 2. С. 57-60.
5. Ергожин Е.Е. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  сульфокатионитами на основе растительного сырья и глицидилметакрилата / Е.Е. Ергожин, А.И. Никитина, Н.А. Бектенов, Г.К. Кабулова // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 2011. № 3 (387). С. 14-16.
6. Порубаев В.П. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта, свинца, цинка и кадмия / В.П. Порубаев, К.Б. Лебедев, Л.Ф. Пятигорец, А.А. Салин // Труды Казмеханобра. Алма-Ата, 1970. № 3. С. 161-168.
7. Ергожин Е.Е. Полиэлектролиты и комплексоны / Е.Е. Ергожин, Б.Е. Бегенова. Алматы: Print-S. 2010. 164 с.
8. Ергожин Е.Е. Ионообменные и полупроницаемые мембраны / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов. Алматы: ЭВЕРО. 2004. 245 с.
9. Патент РФ №2311467. Способ извлечения никеля и сопутствующих металлов / Синегрибов В.А., Кольцов В.Ю., Логвиненко И.А., Мельник Д.В., Батшев В.И.; опубл. 27.11.2007.

10. Вийнберг Б. Ионообменная установка для извлечения никеля в Южной Африке // Цветные металлы. 2010. № 2. С.55-57.
11. Иканина Е.В. Метод извлечения тяжелых металлов из сточных вод новым композиционным сорбентом / Е.В. Иканина, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 1-4. С. 256-260.
12. Селицкий Г.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования / Г.А. Селицкий, Ю.А. Галкин // Metallurgy and Machine Building. 2008. № 2 (11). С. 5-7.
13. Мельников Е.А. Новые полифункциональные аниониты на основе эпоксиаминов / Е.А. Мельников, Т.К. Чалов, Е.Е. Ергожин, К.Х. ХакиMBOLATOVA, А.И. Никитина // Материалы междунар. молодежной научно-практ. конф. «Альфред Нобель и достижения мировой науки и цивилизации за 110 лет». Казань. 2011. С. 68-69.
14. Крюкова Т.А. Полярографический анализ / Т.А. Крюкова, С.И. Синякова, Т.В. Арефьева М.: Гос. научн.-техн. изд-во хим. литературы. 1969. 772 с.
15. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наукова думка, 1983. 240 с.
16. Солдатов В.С. Кислотно-основные сорбционные свойства аминокарбоксильного

**Ключевые слова:**

аниониты,  
сорбция,  
ионы меди (II)  
и никеля (II)

- полиамфолита / В.С. Солдатов, В.А. Савельева, М.К. Макаров // Журн. физ. химии. 1973. Т.47. №4. С. 984-987.
17. Казакевич Ю.Е. Исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств волокнистых полиакрилонитрильных ионитов полиаминного типа / Ю.Е. Казакевич, О.В. Асташкина, Е.Я. Данилова, Л.В. Емец, Л.А. Вольф // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 8. С. 1856-1861.
18. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. М.: Химия, 1980. 336 с.
19. Челнакова П.Н. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами / П.Н. Челнакова, В.А. Колодяжный // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 78-82.
20. Лебедев К.Б. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов, В.С. Пахолков, В.А. Чемезов. М.: Металлургия. 1975. 352 с.
21. Ергожин Е.Е. Исследование комплексообразующей способности анионитов на основе некоторых полиаминов, аллильных и оксидных соединений / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, Р.А. Исакова, А.И. Никитина // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 10. С. 1693-1698.



E.E. Egorzhin, T.K. Chalov, E.A. Melnikov, K.H. Hakimbatova, A.I. Nikitina

## Cu<sup>2+</sup> AND Ni<sup>2+</sup> SORPTION BY ANION EXCHANGE RESINS BASED ON EPOXIDE DERIVATES OF AROMATIC AMINES AND POLYETHYLENEIMINES

Sorption of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions has been studied by classical polarography method by polyfunctional anion exchangers based on epoxy derivatives of aromatic amines and polyethyleneimine. They are proved to have high kinetic and sorption characteristics, and are superior in absorptive capacity. The removal efficiency of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions from sulfate solutions containing 0,1 g/l of metal is 92-99%.

**Key words:** anion exchangers, sorption, copper (II)ions, nickel (II) ions

# ИССЛЕДОВАНИЕ утилизации шлама водоподготовки ТЭС в качестве СОРБЕНТА ПРИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ **СТОЧНЫХ ВОД** ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

**Рассмотрена возможность утилизации шлама водоподготовки ТЭС в качестве сорбента в процессе биологической очистки сточных вод промышленных предприятий с целью повышения степени их очистки. Особое внимание уделяется вопросу совместной утилизации осадка, образовавшегося после биосорбционной очистки стоков. Рассматривается возможность совместного сжигания шлама и активного ила.**

## Введение

С развитием науки и техники все большую актуальность приобретает вопрос утилизации осадков промышленных предприятий. Применение отходов промышленности в технологических процессах позволяет широко использовать их в народном хозяйстве в качестве вторичных материальных ресурсов. В настоящее время значительное количество промышленных осадков остаются не использованными или используются весьма ограниченно. Шлам водоподготовки ТЭС образуется в процессе предварительной очистки природной воды от примесей при проведении процессов известкования и коагуляции в значительных объемах и далее складывается на шламоотвалах. Существуют разнообразные технологии переработки и использования шлама в различных отраслях промышленности, однако до сих пор данной проблеме уделяется недостаточно внимания.

Авторами предлагается возможность утилизации данного отхода ТЭС в качестве сорбента в процесс биологической очистки сточных вод.

Ряд ранних исследований [1-3] показал, что шлам водоподготовки может успешно

**Л.А. Николаева\***,  
кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология воды и топлива», ФГБОУ ВПО Казанский государственный энергетический университет

**Р.Я. Недзвецкая**,  
аспирант, ФГБОУ ВПО Казанский государственный энергетический университет

использоваться на стадии биологической очистки сточных вод промышленных предприятий.

Научный интерес представляет совместное применение некоторых методов очистки сточных вод, причем не последовательная их комбинация в общей схеме очистки, а параллельное протекание нескольких процессов на одном из этапов. Примером такой очистки может служить объединение двух технологий – физико-химической (адсорбционной) и биологической. В предложенной технологии шлам водоподготовки выполняет сразу 2 функции: адсорбирует загрязняющие примеси и выступает в качестве носителя клеток микроорганизмов-деструкторов, поэтому можно говорить о том, что происходит процесс биосорбционной (адсорбционно-биологической) очистки сточных вод [4].

## Материалы и методы исследования

Для подтверждения предположения о высокой эффективности биосорбционной технологии был проведен ряд лабораторных опытов на биологических очистных сооружениях Казанского завода синтетического каучука им. Кирова (**БОС КЗСК**), в процессе проведения которых изучалась зависимость изменения концентрации фосфатов, аммонийного азота, ХПК и БПК в осветленных водах от введенной дозы шлама. Эксперименты были осуществлены на модельной установке при условиях непрерывного пневматического перемешивания подаваемых сточных вод КЗСК и дозирования шлама водоподготовки. Концентрация добавленного шлама составляла

\* Адрес для корреспонденции: Larisanik16@mail.ru

100-900 мг/дм<sup>3</sup>, концентрация микроорганизмов активного ила соответствовала регламенту БОС и была равна 1,5-2 г/дм<sup>3</sup>.

## Результаты и их обсуждение

По результатам экспериментальных исследований было установлено, что оптимальная доза вводимого шлама водоподготовки для достижения максимально эффективной работы биосорбционной очистки сточных вод в пределах ПДК составляет 600 мг/дм<sup>3</sup>. Данная доза шлама способствовала снижению в осветленных водах экспериментального аэротенка концентрации фосфатов в среднем на 89 %, аммонийного азота на 65 %, значения БПК на 62 %, ХПК на 25 %, что значительно эффективнее, чем при использовании традиционной биологической очистки.

Достоинством совместной биосорбционной очистки также является отсутствие необходимости внесения принципиальных конструктивных изменений аэротенка, что приводит к минимизации капитальных вложений при внедрении технологии. Биосорбционная обработка сточных вод шламом ТЭС является более эффективным способом очистки, так как концентрация аммонийного азота, фосфатов, а также показатели ХПК и БПК в осветленной воде не превышают ПДК.

Шлам водоподготовки ТЭС имеет ряд достоинств, таких как низкая стоимость, доступность, нетоксичность, важных для использования в биосорбционной технологии. Вводимый адсорбент снижает иловый индекс, уменьшает вспухание активного ила и улучшает его седиментационные свойства. Эти свойства позволяют рекомендовать его качестве эффективного промышленного адсорбента на КЗСК для повышения эффективности работы БОС.

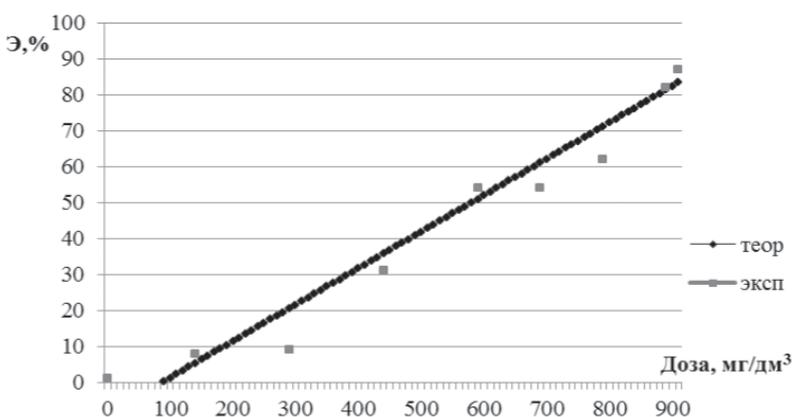
Исходя из значений различных показателей качества сточных вод, полученных в процессе испытаний установки, был сделан вывод о линейной зависимости эффективности очистки от введенной дозы шлама. С целью аналитической обработки и представления экспериментальных данных приводятся эмпирические формулы (табл. 1), полученные методом наименьших квадратов. В табл. 1 приведены также коэффициенты корреляции, свидетельствующие о высокой сходимости теоретических зависимостей и экспериментальных данных.

Исключение составляет показатель БПК, для которого коэффициент корреляции имеет достаточно низкое значение, что поз-

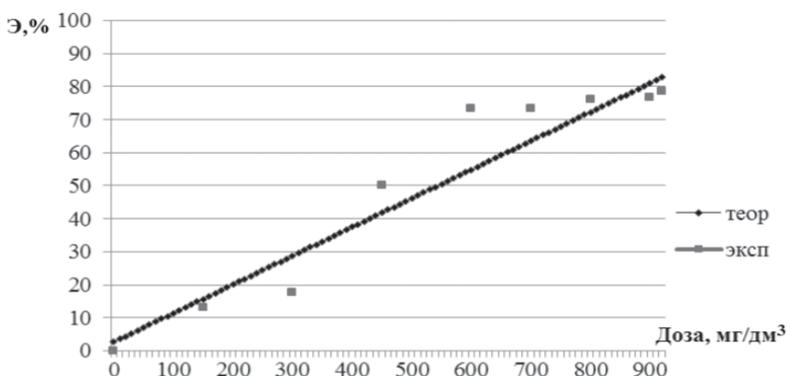
**Таблица 1**

Линейные уравнения регрессии зависимостей эффективности очистки от введенной дозы шлама

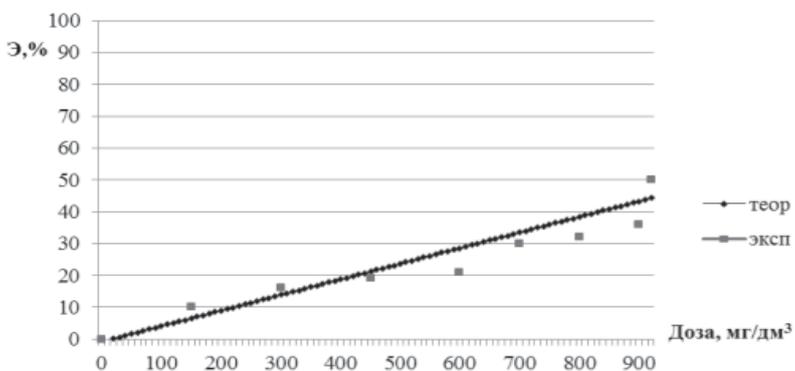
Показатель	$Y=kx+b$	Коэффициент корреляции	Показатель достоверности Р
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$Y=0,1013x-9,8639$	0,97	>0,95
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$Y=0,0877x+2,68$	0,95	>0,95
ХПК	$Y=0,0489x-0,82$	0,79	>0,95
БПК	$Y=0,1053x-8,5229$	0,56	<0,95



**Рис. 1.** Аппроксимирующая функция и экспериментальные данные по эффективности очистки сточных вод от аммонийного азота.



**Рис. 2.** Аппроксимирующая функция и экспериментальные данные по эффективности очистки сточных вод от фосфатов.



**Рис. 3.** Аппроксимирующая функция и экспериментальные данные по эффективности очистки сточных вод от фосфатов.

воляет сделать вывод о нелинейности зависимости вводимой дозы шлама ТЭС и снижения показателя БПК в осветленных водах. На *рис. 1-3* приведены аппроксимирующие функции наиболее близко описывающие полученные экспериментальные данные.

При внедрении предлагаемой биосорбционной технологии очистки сточных вод КЗСК шламом ТЭС возникает вопрос о вторичной утилизации смешанного осадка. Отработанный в процессе биосорбции осадок выносятся во вторичные отстойники, после осаждения в которых появляется проблема, связанная с его дальнейшим использованием. Осадок, полученный после вторичных отстойников, представляет собой шлам, покрытый биопленкой из микроорганизмов активного ила.

Существуют различные пути по совместной утилизации избыточного активного ила и осадков, полученных на различных технологических стадиях самых разнообразных отраслей промышленности. Перспективным методом вторичной утилизации полученного осадка представляется его сжигание с возможностью регенерации тепла. Принципиальная технологическая схема процесса сжигания смешанного осадка на КЗСК представлена на *рис. 4*.

Шлам совместно с активным илом после вторичных отстойников поступает в бункер приема шлама 1, далее происходит самотечное поступление в резервуар уплотнитель 2, где происходит уплотнение смеси, которая поступает в приемное отделение 3, оборудо-

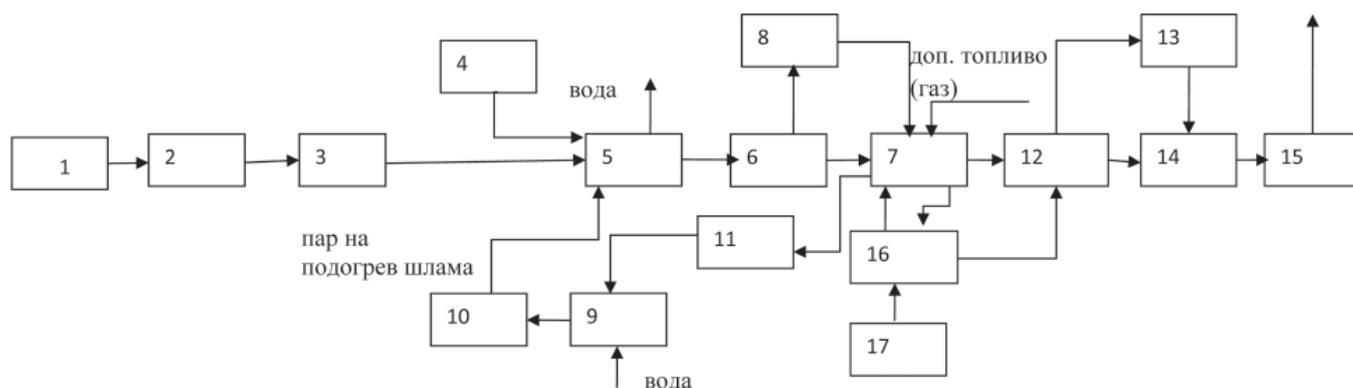
ванное питателем и передвижным бункером с секторным затвором. Шламохранилище 4 предусмотрено для оттаивания и хранения смеси в холодный период года. Далее смесь подается в сушильное отделение 5, в котором происходит осушка шлама до 10-12 % за счет попутного пара из паросборника 10 и смесь – кек – со стабильными свойствами (например, с влажностью 10-12 %) поступает на помольное отделение 6, где на установке тонкого растирания смесь размалывается до размеров не более 1,5 мм. Затем происходит подача смеси на сжигание в камеру сгорания 7. В случае избытка смеси после размола она поступает в бункер хранения 8. Смесь высоконапорными насосами обезвоженного шлама подают на инжекторы шлама камеры сгорания 7 одной печи. В ней в псевдооживленном слое песка за счет предварительно нагретого (до 605 °С) в воздухо-воздушном теплообменнике 16 воздуха псевдооживления, подаваемого нагнетателем 17, происходит сушка и сжигание шлама. В стабильном режиме выделяющегося тепла достаточно для поддержания горения. В других случаях недостаток тепла компенсируется подачей в камеру сгорания дополнительного топлива в виде природного газа через инжекторы дополнительного топлива. В нормальном режиме температура псевдооживления равна 760 °С, а температура уходящих газов – 870-880 °С.

Утилизацию тепла уходящих газов осуществляют в воздухо-воздушном теплообменнике 16 с дальнейшим поступлением остывших газов в основную линию на золоуловитель 12 и при помощи испарительных пакетов 11, подключенных к котлу-утилизатору 9 с паросборником 10. В результате их температура снижается до 250 °С.

Очистку уходящих газов от золы осуществляют в золоуловителе (электрофильтре) 12. Золу отводят из системы через систему сбора и удаления золы и подают в бункер хранения золы 13. Уходящие газы очищают в адсорбере 14 от различных вредных приме-

↓ **Рис. 4.** Схема обработки и совместного сжигания смеси «шлам и активный ил».

1 – резервуар шлама и активного ила; 2 – уплотнитель смеси; 3 – приемное отделение; 4 – шламохранилище; 5 – сушильное отделение; 6 – помольное отделение; 7 – камера сгорания; 8 – бункер хранения смеси; 9 – котел утилизатор; 10 – паросборник; 11 – испарительные пакеты; 12 – золоуловитель (электрофильтр); 13 – бункер хранения золы; 14 – адсорбер; 15 – дымовая труба; 16 – воздухо-воздушный теплообменник; 17 – нагнетатель.



сей. Загрузка адсорбера осуществляется золой из бункера 13. Далее очищенные уходящие газы подаются в дымовую трубу 15. Выбор золы в качестве сорбента обусловлен наличием сведений [5] о высокой сорбционной способности золы, образующейся после сжигания твердого топлива, по отношению к различным токсичным газообразным соединениям.

Таким образом, предложенный метод является целесообразным для проведения вторичной утилизации смеси «шлам и активный ил», так как при его внедрении решается проблема очистки, осуществляется регенерация тепла уходящих дымовых газов, а также реализуется технология замкнутого цикла, в связи с тем, что производится вторичное использование золы в адсорбере для очистки газов от вредных примесей.

Выводы о возможности совместного сжигания шлама водоподготовки ТЭС и активного ила были сделаны на основании серии экспериментов по определению теплоты сгорания смешанного осадка. В процессе исследований производилась сушка и сжигание при температуре 900 °С различных массовых соотношений шлама и активного ила, взятых исходя из реальных концентраций при нормальном режиме работы станции БОС КЗСК. Процентный массовый состав сжигаемых смесей представлен в *табл. 2*.

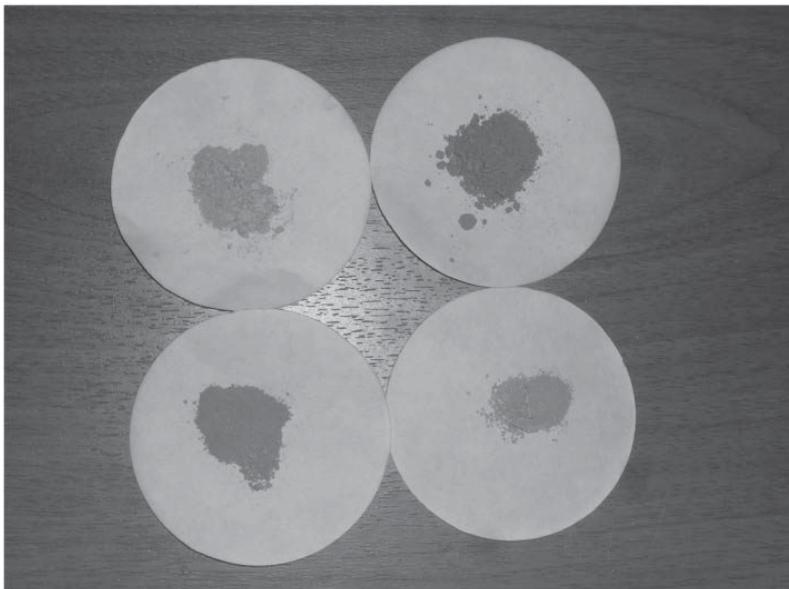
Калориметрически определено среднее значение удельной теплоты сгорания смешанного осадка (1860 ккал/кг). После сжигания была получена зола (*рис. 5*), которую предполагается использовать с целью очистки уходящих газов. Несмотря на то, что шлам имеет высокую зольность (42 %), при сжигании смешанного осадка этот показатель не следует рассматривать как весомый недостаток, так как оставшаяся после сжигания в камере сгорания зола активно используется в качестве адсорбента с целью очистки уходящих газов.

Произведено технико-экономическое обоснование внедрения биосорбционной очистки сточных вод предприятия КЗСК со шламом ХВО ТЭС, представленное в *табл. 3*.

**Таблица 2**

Массовые соотношения проб для сжигания шлама и активного ила

№ пробы	1	2	3	4
Шлам водоподготовки ТЭС, г	0,6	0,3	0,6	0,9
Активный ил, г	1,5	1,5	2	1,5



**Рис. 5.** Зола, полученная при совместном сжигании шлама и активного ила.

**Таблица 3**

Экономический эффект внедрения биосорбционной очистки сточных вод КЗСК

№	Экономический показатель	Значение, руб./год
1.	Экономическая оценка предотвращенного ущерба от сокращения объема загрязнений	4 112 000
2.	Прирост упущенной выгоды	411 000
3.	Экономический результат водоохранных мероприятий	4 523 000
4.	Капитальные затраты	49 102 руб./ -
5.	Эксплуатационные затраты	815 078
6.	Приведенные затраты	820 970
Чистый экономический эффект		3 702 029



В соответствии с методикой оценки экономической эффективности водоохранных мероприятий было установлено, что при внедрении биосорбционной технологии шлам водоподготовки ТЭС в существующую систему очистки сточных вод завода вложения, затраченные на ее реализацию, вполне окупятся за месяц, а чистый экономический эффект для КЗСК составит 3702029 руб/год. Приведенные экономические показатели рассчитаны без учета реализации схемы утилизации смешанного осадка.

## Заключение

Таким образом, внедрение новой биосорбционной технологии очистки сточных вод шламом водоподготовки ТЭС позволит решить несколько значительных проблем производственно-промышленных комплексов и снизить антропогенное воздействие на окружающую среду.

## Литература

1. Николаева Л.А. Сорбционные свойства шлама осветлителей ТЭС при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Л.А. Николаева, А.В. Сотни-

**Ключевые слова:**  
шлам водоподготовки  
ТЭС,  
биосорбция,  
утилизация,  
очистка сточных вод

ков, Р.Я. Недзвецкая // Энергетика Татарстана. 2010. № 3 (19). С. 68-72.

2. Николаева Л.А. Ресурсосберегающая технология биосорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий / Л.А. Николаева, Р.Я. Недзвецкая // Энергосбережение и водоподготовка. 2011. № 2 (70). С. 28-30.

3. Николаева Л.А. Биосорбционная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Л.А. Николаева, Р.Я. Недзвецкая // Тез. докл. II Международной практической межотраслевой конференции «Химические решения для водооборотных систем промышленных предприятий». М.: Изд-во «Перо», 2011. С. 24-28.

4. Воробьева Т.Г. Минимизация техногенного воздействия на гидросферу в промышленных центрах. Состояние биосферы и здоровье людей / Воробьева Т.Г. Шлёкова И.Ю. // Сборник статей 7-й Международной научно-практической конференции. Пенза, 2007. С. 48-51.

5. Буваков К.В. Свойства минеральных сорбентов применительно к технологиям топливосжигания. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2007. 19 с.



L.A.Nikolaeva, R.Ya. Nedzvetskaya

## WATER TREATMENT SLUDGE DISPOSAL TPP AS A SORBENT FOR BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT INDUSTRY

A new direction of water treatment sludge disposal TPP as a sorbent in the process of biological wastewater treatment, industrial enterprises to increase their degree of purification. Particular attention is paid to the joint utilization of the precipitate formed after biosorbtsionnoy wastewater treatment. The possibility of co-combustion of sludge and sludge.

**Key words:** slime water TES, biosorption, recycling, waste water treatment



# Применение КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК ДРОЖЖЕЙ для сорбционного концентрирования и определения низких концентраций тяжелых металлов в сточных и питьевых водах методом инверсионной вольтамперометрии

**Показана возможность биосорбционного концентрирования низких содержаний тяжелых металлов в сточных и питьевых водах для последующего их определения методом инверсионной вольтамперометрии**

## Введение

**К**онтроль содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды на уровне их предельно допустимых концентраций является важной экоаналитической задачей [1-3]. Широко используемые физико-химические методы не всегда обеспечивают прямое определение тяжелых металлов из-за влияния матричного состава пробы, а также низких концентраций определяемых элементов. Использование методов предварительного концентрирования позволяет выделить следовые количества веществ из большого объема солевого раствора сложного состава и обеспечить представительность пробы, а также снизить пределы обнаружения, устранить полностью или значительно уменьшить влияние фоновых макроэлементов, что, в свою очередь, повышает точность и чувствительность анализа [4].

Развитие методов концентрирования, особенно в последние десятилетия, показало перспективность сорбционного концентрирования, как наиболее технологичного, обеспечивающего высокие коэффициенты концентрирования элементов [5-7].

Исследование биосорбционных характеристик микроорганизмов различных таксономических групп позволяет прогнозировать возможность использования сорбентов на их

основе для предварительного концентрирования ультрамикроколичеств тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов в аналитической химии [8-12].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения клеточных стенок пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в качестве биосорбента для концентрировании низких содержаний ионов  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в сточных и питьевых водах с целью дальнейшего их определения инверсионно-вольтамперометрическим методом.

**С.Д. Аронбаев\***,

аспирант,  
Самаркандский  
государственный  
университет  
им. А. Навои

**А.М. Насимов,**

доктор технических  
наук, профессор,  
заведующий  
кафедрой  
неорганической  
химии факультета  
естественных наук,  
Самаркандский  
государственный  
университет  
им. А. Навои

**Д.М. Аронбаев,**

кандидат химических  
наук, Самаркандский  
государственный  
университет  
им. А. Навои

## Материалы и методы исследования

**В** работе использовали осадочные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* штамм W-37, отобранные из цилиндрико-конического танка после фильтрации основного продукта – пива. Осадочные дрожжи подвергали следующей обработке: биомассу центрифугировали с использованием центрифуги РС-6 при 5000 об/мин (~3600 g), осадок дрожжей отмывали дистиллированной водой до получения прозрачного раствора, автоклавировали при 130 °С в течение 1,5 ч и высушивали в вакуумном шкафу при 65 °С.

Высушенную биомассу дрожжей размельчали в электромельнице и просеивали через сито с диаметром отверстий 0,3-0,5 мм.

Биосорбционное концентрирование осуществляли с использованием герметично

\* Адрес для корреспонденции: [diron51@mail.ru](mailto:diron51@mail.ru)

закрываеваемых фляжек объемом ~ 100 мл, изготовленных из ПЭТ-преформ под размер стаканов для ротора центрифуги РС-6. Для этого во фляжку помещали 0,3 г биосорбента из дрожжевой биомассы и 100 мл анализируемого водного раствора с рН, близким к нейтральному. На дно фляжки опускали 1-2 стеклянных шарика диаметром 5-6 мм для активации перемешивания и тщательно закрывали. Фляжки с анализируемым раствором и биосорбентом закрепляли на платформе горизонтального встряхивателя АБУ-6С и проводили биосорбцию в течение 30 мин при скорости встряхивания 150 об/мин. Затем фляжки помещали в ротор центрифуги РС-6 и центрифугировали в течение 15 мин при 3000 об/мин (~2100g). Надосадочную жидкость сливали, не извлекая шариков-активаторов, и вносили по 2 мл 0,2 М HCl. Фляжки закрывали, помещали на встряхиватель и проводили десорбцию в течение 15 мин при 150 об/мин. Затем вновь проводили центрифугирование и определяли концентрации ионов кадмия, свинца и меди инверсионно-вольтамперометрическим методом на компьютеризированном вольтамперометрическом комплексе на базе универсального полярографа ПУ-1 [13] с использованием трехэлектродной стеклянной ячейки с индикаторным толсто пленочным ртутно-графитовым электродом.

С целью миниатюризации электрохимической ячейки использовали комбинированный электродный узел, состоящий из индикаторного пленочного ртутно-графитового электрода, изготовленного по [14] и закрепленный с электродом сравнения ЭВЛ-1М4, вокруг которого навита платинированная проволока диаметром 0,2 мм, играющая роль вспомогательного электрода. Этот электродный узел помещался в стеклянную ячейку объемом ~ 5 мл, снабженную краном для удобства промывки и смены анализируемой жидкости (рис. 1).

Электрохимическая ячейка соответствующим образом закреплялась в датчике ДП-1, входящем в состав полярографа ПУ-1. Автоматическое перемешивание анализируемого раствора осуществлялось с помощью эксцентрика, насаженного на вал механической мешалки датчика, ударяющего по поверхности комбинированного электродного узла. Это приспособление позволило уменьшить объем анализируемого образца до 2 мл с сохранением метрологических характеристик инверсионно-вольтамперометрического анализа с использованием традиционных электрохимических ячеек (рис. 2).

В качестве электролита использовали 0,2 н HCl. Концентрации тяжелых металлов опре-

деляли методом добавок путем расчета по графическому построению или с использованием формулы:

$$C_x = \frac{h_1 m_1}{(h_2 - h_1) V_1 F}$$

где  $C_x$  – исходная концентрация иона металла в пробе мг/дм<sup>3</sup>;

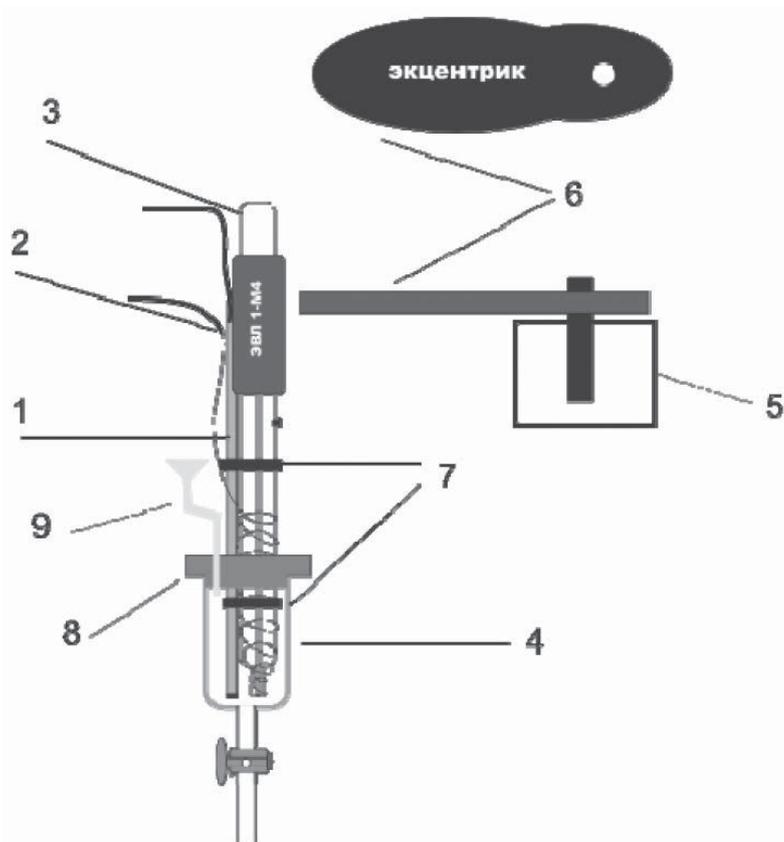
$h_1$  – высота пика металла, полученная при первом полярографировании (без добавки), мм;

$h_2$  – высота пика металла, полученная при втором полярографировании (с добавкой), мм;

$m_1$  – масса металла, добавки, мг;

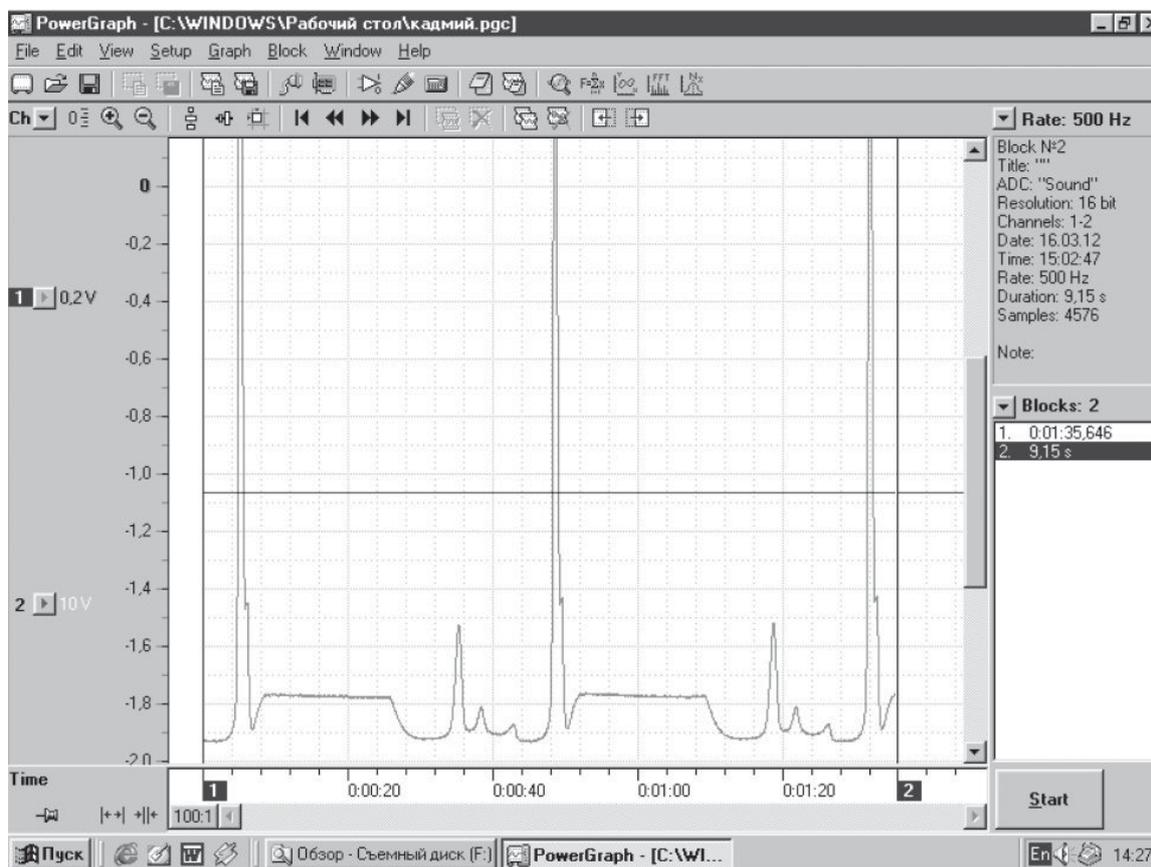
$V_1$  – объем испытуемого раствора, взятого для полярографирования, дм<sup>3</sup> (в нашем случае 0,002 дм<sup>3</sup>);

$F$  – фактор концентрирования (в нашем случае  $F = 50$ ).



**Рис. 1.** Трехэлектродный комбинированный узел с вибрирующим дисковым электродом:

- 1 – измерительный дисковый электрод из углеграфита;
- 2 – вспомогательный электрод из платинированной проволоки;
- 3 – электрод сравнения ЭВЛ 1М-4;
- 4 – стеклянная ячейка с краном;
- 5 – электромеханическая мешалка датчика ПУ-1;
- 6 – эксцентрик;
- 7 – хомутики для фиксации элементов электродного узла;
- 8 – пробка из эластичного материала для крепления электродного узла с ячейкой;
- 9 – воронка для внесения анализируемой пробы.



**Рис. 2.** Вольтамперограмма анодного растворения смеси катионов кадмия, свинца и меди после введения стандартной добавки кадмия, 10 мкг (отображено на мониторе вольтамперометрического комплекса с использованием программы PowerGraph 2.0 – «электронный самописец»).

Условия: фон – 0,2 н HCl +  $5 \cdot 10^{-4}$  М Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  $E_{\text{накопл.}} = -1100$  мВ,  $\tau = 20$  с;  $v = 55$  мВ/с; электрод пленочный ртутно-графитовый, полученный по методу in situ.

Статистическую обработку результатов анализа проводили с использованием пакета статистических программ OriginLab 6.0.

## Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано, что клеточные стенки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, подвергнутые определенной обработке, обладают приемлемыми сорбционными свойствами по отношению к ионам Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> [15, 16]. Была установлена приоритетность различных функциональных групп природных биополимеров клеточных стенок дрожжей в биосорбционных процессах, рассмотрен вероятный механизм биосорбции и сделан вывод о возможности их использования в качестве сорбента тяжелых металлов и других экотоксикантов в аналитических целях [12, 17]. В табл. 1 приведены некоторые результаты этих исследований.

Из таблицы следует, что биосорбент на основе клеточных стенок дрожжей вполне

может справиться с задачей концентрирования ультрамикроразбавлений указанных ионов для их последующего определения любым из физико-химических методов анализа, включая инверсионную вольтамперометрию [18-20].

Скорость физической адсорбции на непористых адсорбентах, к которым по праву можно отнести биомассу дрожжей, определяется скоростью, с которой адсорбтив достигает поверхности адсорбента, т.е. скоростью диффузии. Замедленность физической адсорбции объясняется как самим строением адсорбента, так и возможной сопутствующей хемосорбцией, поскольку именно адсорбция ионов тяжелых металлов на биополимерах характеризуется этим сложным процессом [16, 21].

Типичные кинетические кривые адсорбции имеют вид параболы, уравнением которой описываются изотермы адсорбции. Форма этих кривых имеет то же объяснение, что и форма изотермы адсорбции. В начале адсорбция пропорциональна времени, так как поверхность адсорбента свободна от адсорбтива. После установления равновесия адсорбции и насыщения поверхности адсорбента адсорбция перестает зависеть от времени и графики идут параллельно оси времени.

В целом процесс биосорбции следует рассматривать как осуществление следующих друг за другом этапов: диффузия ионов

**Таблица 1**

Характеристические параметры изотерм адсорбции для ионов Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в координатах Фрейндлиха и Ленгмюра\*

Металл	Расчеты по уравнению Фрейндлиха			Расчеты по уравнению Ленгмюра		
	n	K	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> , мг/г	b	R <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	0,598	2,951	0,9002	125,0	0,0131	0,9866
Cd <sup>2+</sup>	0,390	6,025	0,9797	34,48	0,0331	0,8409
Cu <sup>2+</sup>	0,380	3,980	0,9840	25,60	0,0780	0,9310

\* – концентрация сорбента (биомассы) 1 г/л, начальная концентрация ионов металлов 100 мг/л, t = 25 °С, рН 5,4; частота встряхивания горизонтального шейкера 150 качаний/мин.

металла к поверхности биосорбента; поверхностная адгезия ионов металла на биосорбенте; хемосорбция на «сайтах» биополимера с определенными функциональными группами; закрепление ионов металла или восстановленных металлических частиц на поверхности дрожжевой клетки.

Математическая модель скорости биосорбции ионов тяжелых металлов может быть описана уравнениями адсорбции:

$$v_{\text{адсорбции}} = k_1 C_{\text{равн.}} (1 - \theta)$$

и десорбции:

$$v_{\text{десорбции}} = k_2 \cdot \theta$$

где C<sub>равн</sub> – равновесная концентрация иона металла;

k<sub>1</sub> и k<sub>2</sub> – константы скорости адсорбционного и десорбционного процессов, соответственно;

θ – поверхность адсорбента с сорбированным ионом.

При равновесии, т.е. при соблюдении равенства k<sub>2</sub> · θ = k<sub>1</sub> C<sub>равн.</sub> (1 - θ) получаем уравнение Ленгмюра:

$$\theta = KC / (1 + KC),$$

где K = k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub>

Последнее равенство может быть преобразовано в уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда для расчета скорости адсорбции в монослое:

$$v_{\text{адсорбции}} = kC / (1 + KC).$$

Для начальной стадии биосорбции, когда концентрация ионов металла С еще велика, процесс может быть описан уравнением:

$$v_{\text{адсорбции}} = kC.$$

Для оптимизации длительности процесса биосорбции тяжелых металлов нами изучалась кинетика сорбции индивидуальных

исследуемых ионов в эталонных растворах с исходной концентрацией 20 мг/л.

Результаты исследования представлены на рис. 3.

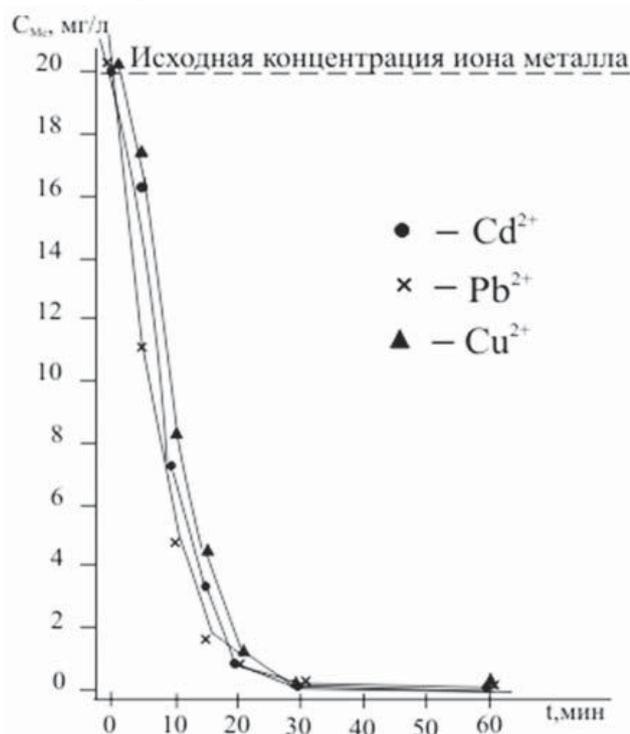
Как видно, сорбционное равновесие наступает уже на 30 минуте и, следовательно, время, необходимое и достаточное для проведения сорбции ионов металла составляет 30 мин (полнота сорбции для ионов Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> составляет 99,8 %; 99,7%; 99,75%, соответственно).

Правильность анализа оценивали методом «введено-найдено», для чего находили содержание ионов металлов в стандартных смесях (табл. 2).

Разработанная методика применена в анализе сточных и питьевых вод, результаты приведены в табл. 3.

Из полученных результатов следует, что методика биосорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов обладает при-

↓ **Рис. 3.** Кинетика биосорбции ионов Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> клеточными стенками дрожжей.



емлемыми для анализа параметрами и может быть использована в аналитической химии для определения ультрамикрочислеств тяжелых металлов инверсионно-вольтамперометрическим или иным методом.

Как следует из приведенных результатов анализа в питьевой воде водопроводной сети Самарканда превышение концентраций тяжелых металлов по сравнению с ПДК не наблюдается.

## Заключение

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* для концентрирования ультрамикрочислеств ионов тяжелых металлов в аналитических целях.

### Таблица 2

Оценка правильности определения ионов тяжелых металлов в стандартных смесях

Введено (стандартная смесь), мг			Найдено, мг			R %		
Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
5	–	–	4,89±0,33	0	0	97,8	–	–
–	5	–	–	4,72±0,44	–	–	94,4	–
–	–	5	–	–	5,04±0,38	–	–	100,8
5	5	5	4,77±0,45	4,90±0,43	5,08±0,42	95,4	98,0	101,6
0,5	0,5	0,5	0,48±0,11	0,52±0,12	0,51±0,12	96,0	104,0	102,0

Примечание: R-процент открытия

### Таблица 3

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения ионов Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в воде с предварительной биосорбцией клеточными стенками дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (n=5, P=0,95)

Объект	Найдено C <sub>Me</sub> • 10 <sup>2</sup> , мг/л					
	Cd <sup>2+</sup>	S·10 <sup>2</sup>	Pb <sup>2+</sup>	S·10 <sup>2</sup>	Cu <sup>2+</sup>	S·10 <sup>2</sup>
	Сточные воды ПДК <sub>Cd(II)</sub> < 0,001 мг/л; ПДК <sub>Pb(II)</sub> = 0,06 мг/л; ПДК <sub>Cu(II)</sub> = 5 мг/л					
Проба № 1	0,79 ± 0,25	0,20	2,10 ± 0,52	0,42	8,27 ± 0,67	0,54
Проба № 2	0,097 ± 0,023	0,019	9,52 ± 1,19	0,96	11,97 ± 0,73	0,59
Проба № 3	0,180 ± 0,044	0,035	4,96 ± 0,73	0,58	12,36 ± 0,65	0,52
	Вода р. Зеравшан ПДК <sub>Cd(II)</sub> < 0,001 мг/л; ПДК <sub>Pb(II)</sub> = 0,06 мг/л; ПДК <sub>Cu(II)</sub> = 5 мг/л					
Проба № 4	0,170 ± 0,045	0,036	3,07 ± 0,06	0,49	11,81 ± 1,63	1,30
	Вода из водопроводной сети г. Самарканд ПДК <sub>Cd(II)</sub> < 0,001 мг/л; ПДК <sub>Pb(II)</sub> = 0,03 мг/л; ПДК <sub>Cu(II)</sub> = 1 мг/л					
Проба № 5	0,093 ± 0,023	0,019	1,00 ± 0,18	0,14	6,52 ± 1,10	0,89
Проба № 6	0,055 ± 0,014	0,011	1,01 ± 0,36	0,29	10,32 ± 1,58	1,27
Проба № 7	0,034 ± 0,011	0,009	1,00 ± 0,11	0,09	11,10 ± 1,50	1,21

## Литература

1. Барбье М. Введение в химическую экологию. М.: Мир, 1978. 457 с.
2. Веронова Л.Д. Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем / Л.Д. Веронова, А.В. Денисова, И.Г. Пушкарь. Л.: Гидрометеоздат, 1985. Т. 8. С. 75.
3. Белявская Т.А. В кн. Определение малых концентраций элементов / Т.А. Белявская, Г.Д. Брыкина. М.: Наука, 1986. С. 85-94.
4. Золотов Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. М.: Химия, 1982. 288 с.
5. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 151 с.
6. Москвин Н.Л. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Н.Л. Москвин, Л.Г. Царицина. Л.: Химия, 1991. 256 с.
7. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин,

Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41-66.

8. Volesky B. Biosorption of heavy metals: A review / B. Volesky, Z.R. Holan // Biotechnol. Prog. 1995. № 11. P. 235-250.

9. Wang J. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review / J. Wan, C. Chen // Biotechnology Advances. 2006. № 24. P. 427-451.

10. Насимов А.М. Биосорбция ионов свинца, кадмия и меди осадочными дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* / А.М. Насимов, С.Д. Аронбаев // Экологические системы и приборы. 2011. № 2. С. 3-7.

11. Аронбаев С.Д. Биосорбция тяжелых металлов клеточными оболочками дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* / С.Д. Аронбаев, А.М. Насимов, Д.М. Аронбаев // Всероссийский журнал научных публикаций. 2011. № 3. С. 13-15.

12. Насимов А.М. Биосорбционное концентрирование тяжелых металлов / А.М. Насимов, С.Д. Аронбаев // Тез. докл. IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» ЭОС-2010. Воронеж: ВГТА, 2010. С. 321.

13. Аронбаев С.Д. Компьютеризированный аналитический комплекс для инверсионной вольтамперометрии на базе универсального полярографа ПУ-1 / С.Д. Аронбаев, А.М. Насимов, Д.М. Аронбаев, Р.Х. Насыров // Научный вестник СамГУ. 2009. № 1 (53). С. 47-50.

14. Патент РУз № 04712. Угольно-пастовый электрод / М.М. Табачников, С.В. Олихова, А.М. Геворгян, Э. Жожкун. 7G01 №27/30 ИНДР 9900590.1 // Расмий ахборотнома. 2001. № 2 (34). С. 62-63.

15. Аронбаев С.Д. Клеточные оболочки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* как сорбен-

**Ключевые слова:**

тяжелые металлы,  
кадмий,  
свинец,  
медь,  
инверсионно-  
вольтамперо-  
метрическое  
определение,  
сточные и питьевые  
воды,  
биосорбция,  
клеточные стенки  
дрожжей

ты тяжелых металлов // Научный вестник СамГУ. 2010. № 3 (61). С.45-49.

16. Аронбаев С.Д. Биосорбционное концентрирование тяжелых металлов клеточными оболочками пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. / С.Д. Аронбаев, А.М. Насимов, Н.А. Парпиев, Д.М. Аронбаев // Доклады академии наук Республики Узбекистан. 2011. № 3. С. 58-60.

17. Аронбаев С.Д. Сорбционно-аналитические свойства клеточных оболочек дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* / С.Д. Аронбаев, А.М. Насимов, Д.М. Аронбаев // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград: ВГТУ, 2011. Т. 4. С. 314.

18. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая: Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. М.: Росгосстандарт. 2004. 20 с.

19. Слепченко Г.Б. Электрохимический контроль качества вод (обзор) / Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, Н.М. Дубова, Т.И. Щукина, О.С. Жаркова // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С.59-70.

20. Сырьё и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. Государственные стандарты СССР. М.: Росгосстандарт. 1986.

21. Насимов А.М. Механизм биосорбционного взаимодействия клеточных оболочек пивоваренных дрожжей с ионами тяжелых металлов / А.М. Насимов, С.Д. Аронбаев, З.Х. Холмурадова // Научный вестник СамГУ. 2010. № 3 (61). С. 49-54.

S.D. Aronbaev, A.M. Nasimov, D.M. Aronbaev

## CELLULAR WALLS OF YEAST FOR HEAVY METALS SORPTION IN WASTE AND POTABLE WATER BY STRIPPING VOLTAMMETRY

The possibility of biosorption concentration of low maintenances of heavy metals in waste and drinking water for their subsequent definition by stripping voltammetry has been shown.

**Key words:** heavy metals, cadmium, lead, copper, stripping definition, voltammetry, waste and potable water, biosorption, cellular walls of yeast



# О ПРИРОДЕ электромагнитного фона окружающей среды и его действии НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Часть 1

**Обсуждается вопрос о природе электромагнитного фона окружающей среды и его действии на физико-химические свойства воды. Описаны экспериментальные результаты исследований электромагнитной эмиссии в геосферах. Представлены собственные результаты экспериментов.**

## Введение

Статистические и экспериментальные данные указывают на то, что одним из основных физических факторов, ответственных за передачу флуктуаций солнечной активности в среду обитания, являются электромагнитные поля (ЭМП) во всем диапазоне частот [1]. По мнению автора, живая природа в процессе эволюции, вероятно, использовала ЭМП для получения информации об изменениях окружающей среды. Таким образом, фоновые ЭМП, тесно связанные с солнечной активностью, приобрели статус экологического фактора, что, в свою очередь, поставило проблему «солнечная активность - биосфера» в тесную связь с другой – влияние слабых («нетепловых») электромагнитных полей на живые объекты [2]. Как замечено в работе [3], некоторые вариации ЭМП Земли в принципе могут быть вызваны также колебаниями земной поверхности посредством механоэлектрического преобразования энергии. Земля имеет бесконечный, но дискретный спектр колебаний с наиболее выраженным периодом примерно 54 мин.

Потенциальная энергия механического напряжения геологической среды, создаваемая различными тектоническими движениями, преобразуется в работу деформации горной породы, энергию тепловых, акусти-

**А.А. Артамонов\***,  
соискатель,  
научный сотрудник,  
ООО «Научная  
Компания «Фламена»

**Л.Д. Пруцкая**,  
кандидат геолого-  
минералогических  
наук, главный геолог,  
ГИП  
«Кавказгеолсъемка»

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



ческих и электромагнитных полей. Горная порода представляет собой полиминеральный поликристаллический агрегат. Подавляющее число химических соединений (~96,8%), слагающих земную кору, являются ионными. Это дает основание рассматривать горную породу как ионную среду. Одним из наиболее характерных свойств ионной среды является состояние поляризации вещества – наличие дипольного момента, изменение которого приводит к появлению ЭМП.

Упругая волна вызывает в каждой точке породы электрическую поляризацию. Возникающее ЭМП, распространяясь практически мгновенно и обгоняя упругую волну, регистрируется приборами.

В монографии [4] рассмотрен, сейсмоэлектрический эффект второго рода (эффект E). Сущность его состоит в том, что при прохождении через увлажненную горную породу упругих волн в двух соседних точках возни-

\* Адрес для корреспонденции: [artamonovanton@yandex.ru](mailto:artamonovanton@yandex.ru)

кает разность потенциалов или электрические колебания с частотой, равной частоте акустического воздействия. С учетом того, что эффект Е имеет электрокинетическую природу, автором установлена теоретическая зависимость электрокинетического потенциала в породах от радиуса пор, химического состава твердой фазы, типа жидкости и концентрации в ней минеральных солей. Динамические исследования эффекта Е подтвердили обязательное наличие влаги в породе, отсутствие полярности у эффекта (зависимость направления электрического поля только от градиента давления), близкую к логарифмической функции зависимость величины эффекта от содержания влаги. Показано, что основное значение для эффекта Е имеет количество связанной воды. Такая вода компенсирует поверхностный заряд минеральных зерен. Увеличение количества свободной влаги не вызывает усиления эффекта, поскольку она не участвует в образовании двойных электрических слоев. Установлено также влияние дисперсности на сейсмоэлектрический эффект второго рода.

К числу механоэлектрических принадлежат также сейсмоэлектрический эффект первого рода (эффект I) и трибоэлектрические эффекты. В породах осадочного происхождения преобладает сейсмоэлектрический эффект второго рода [5].

В результате лабораторных исследований [6] при одноосном сжатии образцов горных пород Таштагольского железорудного месторождения установлено, что этапы изменения напряженно-деформированного состояния горных пород уверенно выявляются по характеристикам электромагнитной эмиссии.

В этой работе было также показано, что характеристики электромагнитной эмиссии зависят не только от прочности, но и от

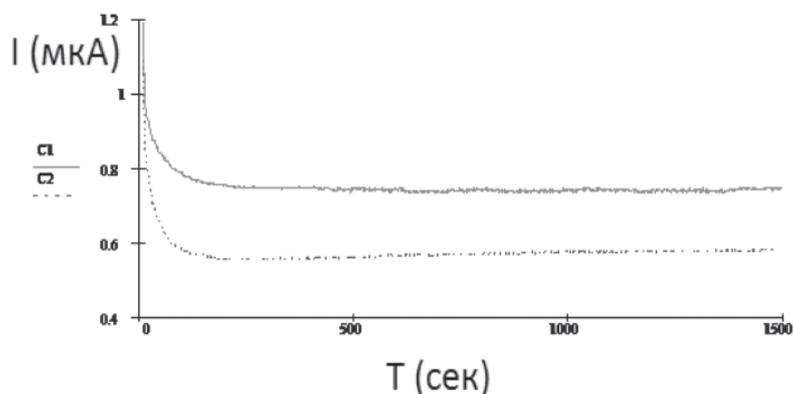
**Ключевые слова:**

вода,  
электромагнитный  
фон

структурно-текстурных особенностей, проводимости, влажности и минерального состава. Зарубежными учеными также проводились исследования параметров электромагнитных сигналов в процессе разрушения образцов горных пород [7].

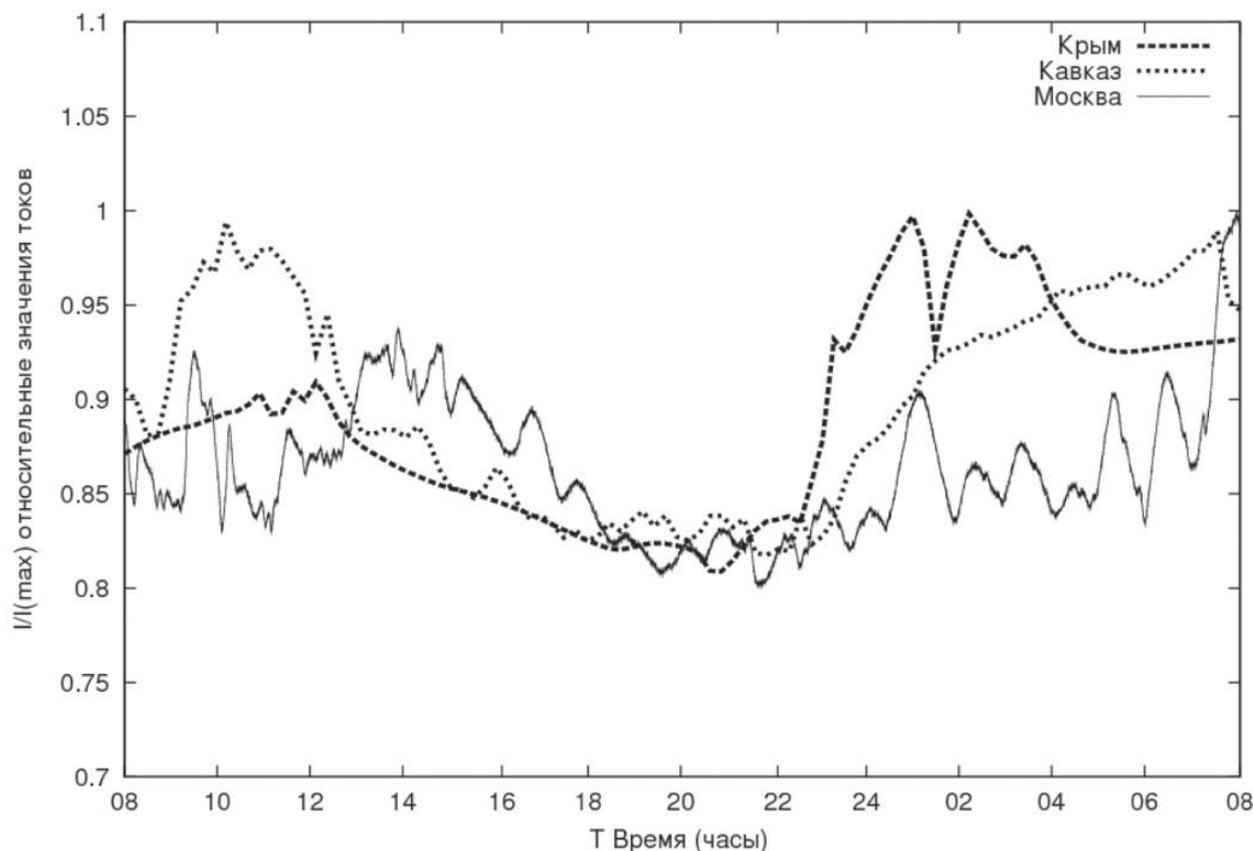
Интенсивность электромагнитного проявления области напряженного состояния ненарушенного (устойчивого) блока плавно нарастает по мере приближения к области нарушения (неустойчивости). Электромагнитные свойства этих слоев зависят, главным образом, от количества воды, присутствующей в породе в жидкой фазе или в связанном состоянии. Свойства воды, в свою очередь, зависят от уровня минерализации и особенно содержания соли [8].

Однако даже вдали от зон субдукции и крупных разломов земная кора подвержена деформации и накоплению напряжений вследствие непрерывного движения вещества мантии и Земной коры, а также благодаря действию гравитационных сил. Для поддержания общего равновесия в системе эти напряжения должны релаксировать. Иногда напряжения релаксируют посредством землетрясений, но обычно большая их часть возникает вследствие рождения и последующего движения различного типа дефектов кристаллической структуры или медленных взаимных подвижек блоков земной коры. Каждый акт рождения дефекта и особенно элементарный акт движения дефектов сопровождается возбуждением колебаний кристаллической решетки. Это значит, что при механическом воздействии на диэлектрические кристаллы возбуждаются и электромагнитные волны, и акустические сигналы. Наиболее интенсивный электромагнитный сигнал генерируется наиболее напряженным материалом. Это факт был проверен посредством многочисленных экспериментов и полевых наблюдений [9]. Следовательно, тектонические яв-



**Рис. 1.** Результат регистрации токов в двух электрохимических ячейках экспериментальной установки.

10–11.12.2008



ния сопровождаются как акустическим, так и электромагнитным проявлением. При рождении и уничтожении дефектов кристаллической решетки генерируется весь спектр присущих кристаллу колебаний — от нулевых частот до частот порядка дебаевской, что позволяет объяснить существование в спектре электромагнитного фона Земли сравнительно высокочастотных электромагнитных колебаний [10].

### Материалы и методы исследования

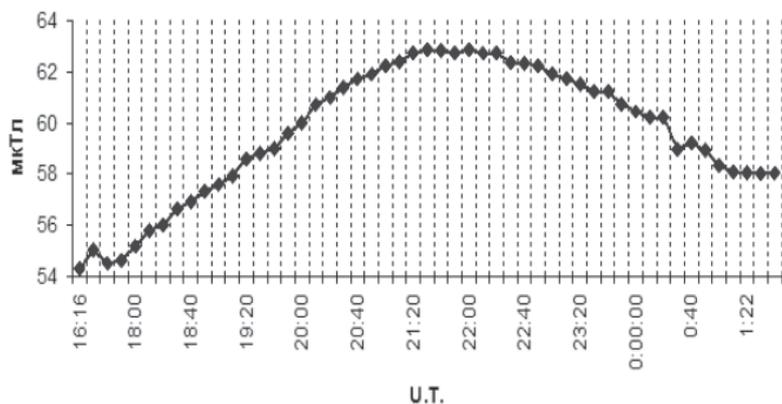
**Д**ля исследования транспортных свойств воды использовалась мобильная установка, которая могла подключаться к ноутбуку через USB-порт. В состав установки входили две электрохимические ячейки со стальными электродами. Пример регистрации токов в электрохимических ячейках представлен на *рис. 1*. Две ячейки используются для верификации полученных данных. Как правило, ячейки показывают одинаковый ход регистрируемых токов. Ячейки могут размещаться в разных условиях на расстоянии 1 м. В состав установки входил термостат для поддержания постоянной температуры воды в ячейках. Установка позволяла регистрировать токи, протекающие в межэлектродном промежутке, заполненном

**Рис. 2.** Ход электрических токов в ячейках, заполненных водой в г. Москва, Крыму (КрАО) и на Кавказе (г. Пятигорск), измеренных одновременно в течение 24 ч, начиная с 8 ч 10 декабря и кончая в 8 ч 11 декабря 2008 г. (время московское).

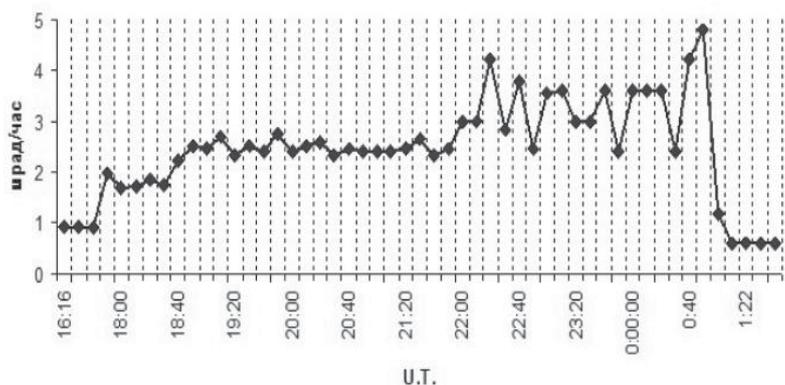
водой, а также контролировать температуру жидкости. Напряжение на электроды подается стабилизированным и равным 2 В. Во время полета на самолете Ил-76 для регистрации ЭПМ был использован магнитометр НВ0204.2А. Магниточувствительная головка магнитометра располагалась вдоль оси самолета. Значения фонового потока радиационного излучения определялось по юстированному дозиметру ДКГ-03Д.

### Результаты и их обсуждение

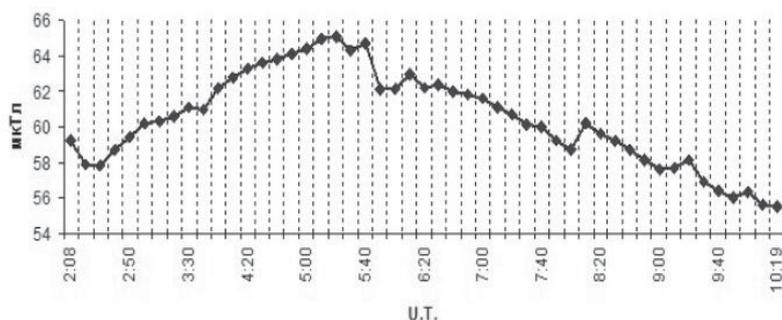
**Э**кспериментально получена суточная динамика токов в воде в различных географических точках Земли: в г. Москва, в Крыму (на территории КрАО) и на Северном Кавказе в г. Пятигорск (*рис. 2*). В лабораторных помещениях были проведены, синхронизированные с началом измерений в г. Москва измерения суточной динамики токов в идентичных электрохимических ячейках. На *рис. 2* видна общая динамика токов, регистрируемых в различных географических точках. Легко видеть общую тенденцию



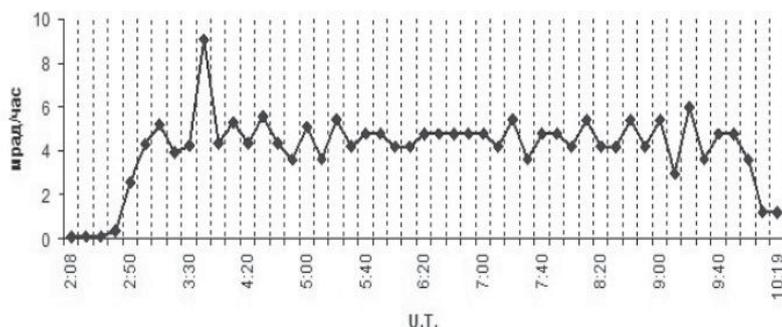
**Рис. 3.** Показание магнитометра при полете по маршруту Жуковский – Анадырь.



**Рис. 4.** Показание дозиметра при полете по маршруту Жуковский – Анадырь.



**Рис. 5.** Показание магнитометра при полете по маршруту Анадырь – Жуковский



**Рис. 6.** Показание дозиметра при полете по маршруту Анадырь – Жуковский.

суточного ритма в трех одновременных измерениях. Незначительные вариации регистрируемых токов определяются вариациями внешних условий окружающей среды. По-видимому, объединяет эти результаты внешний фактор, имеющий суточную динамику. Мы предполагаем, что этим фактором может быть фоновое электромагнитное излучение геосферы.

Были проведены также натурные эксперименты на борту самолёта ТУ-134, выполнявшего полёт по маршруту Жуковский – Анадырь и обратно. Этот маршрут пролегает в северной части России и имеет протяженность с запада на восток более 9 тыс. км. Высота полета составляла в среднем 12000 м, при этом скорость самолета не превышала 500 км/ч. Условия окружающей среды фиксировались с помощью магнитометра и дозиметра. Эти измерения отражали геологические условия местности, по которой пролегал маршрут полёта. Так, из рис. 3 отчетливо видно плавное увеличение магнитного поля над территорией Восточно-Сибирской платформы с развитым вулканизмом основного состава (трактового) с большим содержанием темновесовых минералов, содержащих большое количество элементов группы железа (аналогичную зависимость можно увидеть на рис. 5).

Радиационный фон, отраженный на рис. 4, имеет своеобразные особенности. Так, в частности, вариативность показаний дозиметра резко снижается в области Карского моря, через которое пролегает маршрут полета самолёта. В западной и центральной части Чукотки, где развиты роговики, заметны сильные вариации радиационного фона. Та же самая картина показаний приборов повторяется, но уже в обратном направлении, при полете по маршруту Анадырь-Жуковский (рис. 5, 6).

Помимо непрерывного измерения магнитного поля и радиационного фона, производились измерения токов в автономных (работающих от USB-порта ноутбука) термостатированных электрохимических ячейках на борту самолета, а также в лабораторном помещении в г. Москва. Такой способ позволил выявить ряд особенностей окружающей среды, в которой работают пилоты самолетов. Из рис.7 и 9 видно, что вариации токов имеют большую амплитуду, превосходящую 100 %-ную границу, в отличие от измерений, производимых на земле, где амплитуда вариаций не превысила отметку 20 % (рис. 8, 10).

Нами была выделена одна общая картина в различных одновременных измерениях (рис. 9, 10). При подлёте к аэропорту в г. Жуков-

ский кривая токов имела такой же вид, что и кривая токов, регистрируемых в лабораторных условиях в г. Москва в то же самое время. Это указывает на общий вид реакции воды, находящейся в одинаковых геологических и физических условиях. Однако воздействие техногенных факторов, связанных с работой силовых установок самолета (сюда можно отнести вибрации, инфразвук), оказывали дополнительное влияние на водную среду в ячейке.

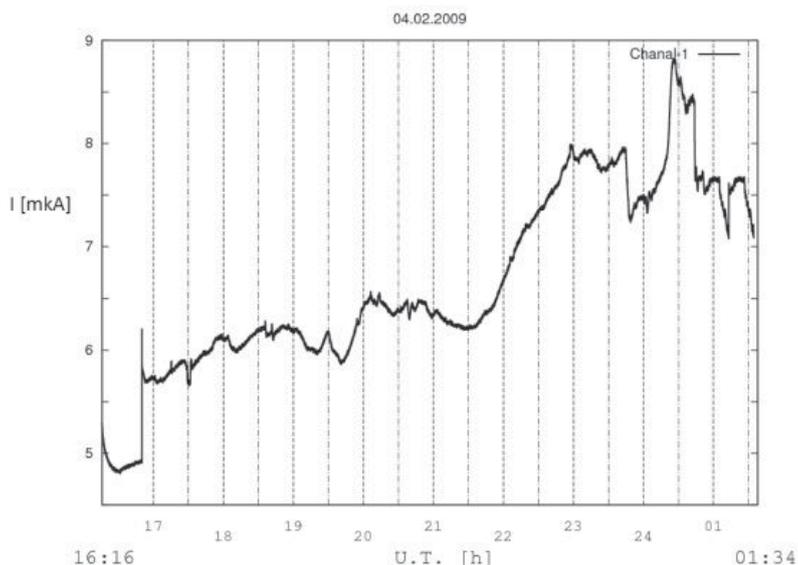
Как видно из рис. 3–10 влиянием вариаций магнитного поля и радиационного фона нельзя объяснить колебания токов в электрохимической ячейке, расположенной на борту самолета. А тот факт, что при подлете к аэропорту в г. Жуковский токи в ячейках, регистрируемые как на борту самолета, так и в лаборатории в г. Москва совпали, говорит о влиянии географического положения и связанного с ним внешнего фактора, такого как внешнее электромагнитное излучение Земли.

## Заключение

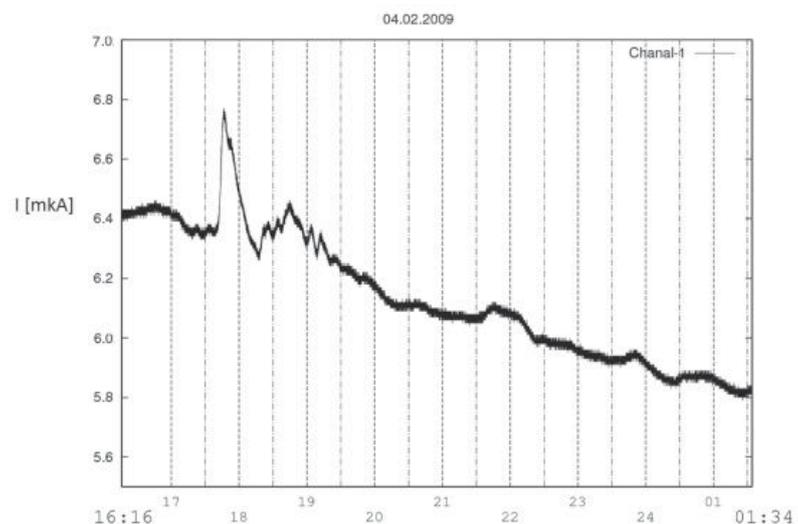
**В**о введении представлен экспериментальный материал различных исследовательских групп, убедительно показывающий, что электромагнитный фон тесно связан с процессами, происходящими в геосферах Земли, и водой, которая является в большей части источником и приемником электромагнитного излучения. Естественно предположить, что если вода является источником электромагнитного фона Земли, то и вода, находящаяся в живых организмах, легко способна поглощать это электромагнитное излучение. Поглощенная энергия тратится на изменение физико-химических свойств воды, в частности её транспортных свойств, что мы и наблюдаем в наших экспериментах по измерению токов, текущих в электрохимических ячейках, заполненных чистой водой.

Измерения в различных геофизических условиях выявили общую динамику реакции воды на внешние электромагнитные условия окружающей среды. Эксперименты, проводимые на самолете, показали, что внешний фактор должен обладать большой проникающей силой и должен быть привязан к географическими условиям. Этим требованиям удовлетворяет внешний электромагнитный фон.

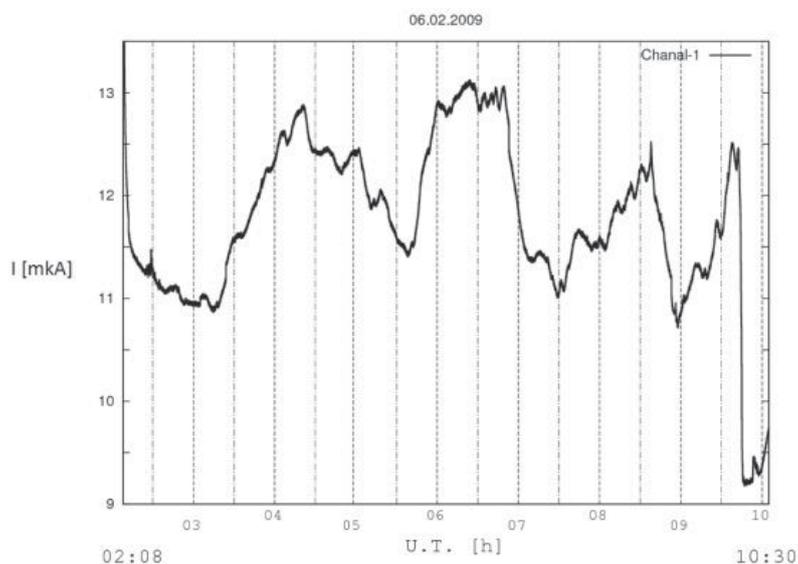
**Рис. 9.** Токи в электрохимической ячейке, установленной на борту самолета при полете по маршруту Анадырь – Жуковский (06.02.2009). →

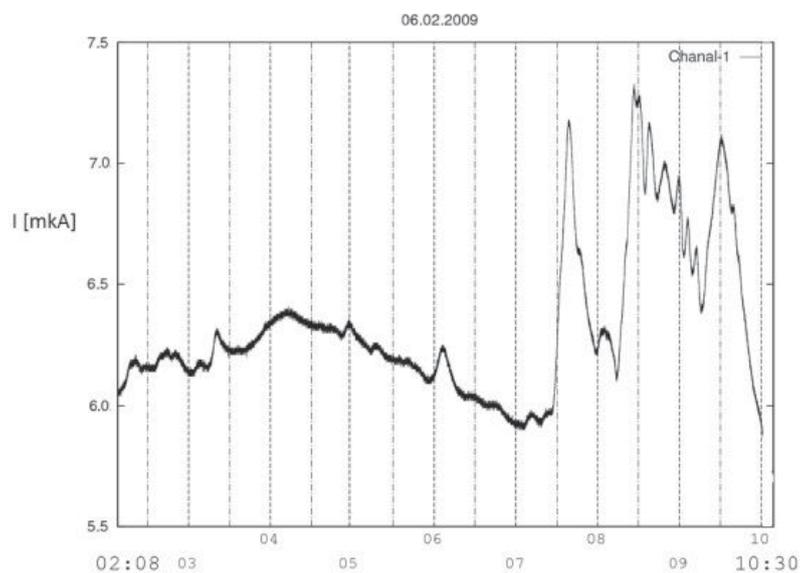


**Рис. 7.** Токи в электрохимической ячейке, установленной на борту самолета при полете по маршруту Жуковский – Анадырь (04.02.2009).



**Рис. 8.** Токи в электрохимической ячейке, работающей в стационарном режиме в г. Москва (04.02.2009).





**Рис. 10.** Токи в электрохимической ячейке, работающей в стационарном режиме в г. Москва (06.02.2009).

В последующих работах мы надеемся более подробно обосновать нашу точку зрения и привести дополнительные экспериментальные доказательства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Развитие научного потенциала высшей школы № 2.1.1/3179»*

#### **Литература**

1. Пресман А.С. Электромагнитные поля и живая природа // М.: Наука. 1968. 288 с.
2. Сидякин В.Г. Влияние флуктуаций солнечной активности на биологические системы // Биофизика. 1992. Т. 37. №4. С.647-652.

3. Петрова Л.Н. Сейсмогравитационные колебания земли и возможный механизм их образования // Биофизика. 1992. Т.37. №3 С. 508-516.
4. Скипочка С.И. Механоэлектрические эффекты в породах и их использование в горной геофизике // Днепрпетровск: НГА Украины, 2002. 125 с.
5. Богданов Ю.А., Воронин В. И., Черняков А. М., Уваров В. Н. Электромагнитное проявление геодинамических объектов земной коры // Радиофизика и электроника. 2002. Т. 7. № 1. С. 68–76.
6. Беспалько А.А., Яворович Л.В., Федотов П.И., Виитман Е.В. Механоэлектрические преобразования в горных породах таштагольского железорудного месторождения // Геодинамика. 2008. Т.1. №7. С. 54-60.
7. Frid V. Electromagnetic radiation induced by mining rock failure / Frid V., Vozoff K. // International Journal of Coal Geology. 2005. V. 7. P. 17-23.
8. Макарова Л. Н., Широчков А. В., Коптяева К. В. Магнитопауза магнитосферы Земли как элемент глобальной электрической цепи // Геомагнетизма аэрономия. 1998. Т. 38. №3. С. 159-162.
9. Богданов Ю. А., Воронин В. И., Уваров В. Н., Черняков А. М. Электромагнитное проявление структуры недр // Геофиз. журн. 2001.Т.25. № 4. С. 117–125.
10. Шуман В. Н. Фундаментальные модели электромагнитных зондирующих систем // Геофиз. журн. 2004. 26. №1. С. 42-55.

A.A.Artamonov, L. D. Prutskaya, V.M.Misin

## ELECTROMAGNETIC BACKGROUND OF ENVIRONMENT AND ITS INFLUENCE ON PHYSICAL AND CHEMICAL WATER PROPERTIES

The issue of nature of environment electromagnetic background and its influence on physical and chemical water properties has been discussed. Practical results of researches of electromagnetic issue in geospheres are described. Results of the experiments are presented.

**Key words:** water, electromagnetic background

# ИЗМЕНЕНИЕ ЗООПЛАНКТОНА ПО ПРОДОЛЬНОМУ ПРОФИЛЮ РЕКИ РАЗДАН, АРМЕНИЯ

**Исследованы изменения зоопланктона р. Раздан по продольному профилю с мая по октябрь 2006 г. на 3-х станциях. Обнаружено 25 видов беспозвоночных, из которых 2 вида коловраток, 13 – ветвистоусых и 10 – веслоногих ракообразных. Наибольшим видовым разнообразием характеризовался зоопланктон участка реки от истока до г. Ереван, устье реки отличалось бедным видовым составом зоопланктона, минимальными численностью, биомассой и выравненностью, а также увеличением доли беспозвоночных, добывающих пищу с поверхности субстрата. Выявлены основные факторы, определяющие состояние зоопланктона реки.**

## Введение

Река Раздан (левый приток р. Аракс), вытекающая из оз. Севан в его северо-западной части, относится к категории средне-малых рек [1, 2]. Длина водотока составляет 141 км, площадь бассейна — 2560 км<sup>2</sup>. Река имеет важное хозяйственное значение для Армении. На ней расположены города Севан, Раздан, Чаренцаван и столица страны — г. Ереван, которые являются источниками антропогенного загрязнения этого водотока [3].

Как известно, показатели зоопланктона (видовой состав, количественные характеристики и трофическая структура) играют важную роль в оценке экологического состояния водных объектов [4]. Это актуально и при исследованиях речного зоопланктона, условия обитания которого отличаются значительной вариабельностью за счет изменения скорости течения, а также в результате антропогенного воздействия.

Первые исследования зоопланктона р. Раздан были проведены в 2004 г. [5, 6]. Было выяснено, что основу зоопланктона водотока составляли веслоногие ракообразные, отличающиеся низкими показателями количественного развития, что связано с высокими расходами воды на незарегулированных участках, а также большим количеством

взвешенных веществ на зарегулированных участках — Разданское и Ереванское водохранилище. Наибольшей численности и биомассы зоопланктон достигал в мае — июне.

Цель настоящего исследования — изучение изменений качественного и количественного состава зоопланктона незарегулированных участков по продольному профилю р. Раздан, а также оценка экологического состояния водотока.

## Материалы и методы исследования

Материал собирали 1 раз в месяц с мая по октябрь 2006 г. на 3-х станциях р. Раздан: 1 — расположена в истоке реки, где в наибольшей степени отражается влияние оз. Севан; 2 — Гетамеч, расположена выше г. Ереван, но ниже г. Раздан и Разданского водохранилища; 3 — устье реки.

Для сборов на глубоководных участках реки использовали сеть Джеди с диаметром входного отверстия 0,21 м (размер ячеек 0,094 мм), на мелководных — ведро, с помощью которого процеживали 15–25 л воды через планктонную сеть с размером ячеек 0,063 мм. Пробы фиксировали 4 %-ным формалином, камеральную обработку проб проводили по общепринятой методике [7–9]. Для идентификации видов беспозвоночных использовали определители [10–15]. Состояние зоопланктона оценивали по видовому составу, удельному числу видов (S), численности (N), биомассе (B), соотношению таксономических и экологических групп [16, 7], индексу Шеннона-Уивера, рассчитанному по численности (H<sub>N</sub>) и биомассе (H<sub>B</sub>), а также индексу сапробности Пантле и Букк [18] в модификации Сладечека [19].

**А.О. Айрапетян\***,  
младший научный  
сотрудник,  
Научный центр  
зоологии  
и гидроэкологии  
Национальной  
академии наук  
Республики Армения

\* Адрес для корреспонденции: armmino@yandex.ru

## Результаты и их обсуждение

Видовой состав зоопланктона р. Раздан в 2006 г. насчитывал 25 видов беспозвоночных, из которых 2 вида коловраток, 13 — ветвистоусых и 10 — веслоногих ракообразных (табл. 1).

**Таблица 1**

Список видов зоопланктона р. Раздан в мае-октябре 2006 г.

Таксон	Станция		
	1	2	3
Cladocera			
Сем. Daphniidae			
<i>Daphnia longispina</i> O.F. Müller	+	+	+
<i>D. hyalina</i> Leydig	+	+	+
<i>D. pulex</i> Leydig			+
<i>D. magna</i> Straus			+
Сем. Sididae			
<i>Diaphanosoma brachyurum</i> Lievin	+		
Сем. Chydoridae			
<i>Chydorus sphaericus</i> (O.F. Müller)	+		
<i>Alona rectangula</i> Sars		+	
<i>A. affinis</i> (Leydig)		+	
Сем. Macrothricidae			
<i>Macrothrix hirsuticornis</i> Norman et Brady			+
Сем. Bosminidae			
<i>Bosmina longirostris</i> (O.F. Müller)	+		
<i>Simocephalus</i> sp.			+
<i>Ceriodaphnia</i> sp.		+	
<i>Moina</i> sp.			+
Copepoda			
Сем. Cyclopidae			
Подсемейство Eucyclopinae			
<i>Paracyclops fimbriatus</i> Fischer			+
<i>Eucyclops serrulatus</i> (Fischer)	+		+
<i>E. macruroides</i> (Lilljeborg)	+	+	
<i>Macrocyclus albidus</i> (Jurine)	+	+	
Подсемейство Cyclopinae			
<i>Cyclops strenuus</i> (Fischer)	+		
<i>C. vicinus</i> Uljanin		+	
<i>Acanthocyclops vernalis</i> (Fischer)		+	
<i>Thermocyclops oithonoides</i> (Sars)		+	
Подотряд Calanoida			
Сем. Diaptomidae			
<i>Eudiaptomus gracilis</i> (Sars)	+	+	
<i>Acanthodiaptomus denticornis</i> Wierzerjski	+		
cop.stage cycl.	+	+	
cop.stage cal.	+	+	
nauplius	+	+	
Rotifera			
Сем. Brachionidae			
<i>Brachionus calyciflorus</i> Pallas		+	
<i>Keratella quadrata</i> (Müller)	+	+	

В истоке реки максимальное количество видов было отмечено в летние месяцы (табл. 1), минимальное — весной. В мае и в течение всего лета основу численности и биомассы зоопланктона составляли ветвистоусые ракообразные, в начале и середине осени — веслоногие ракообразные (табл. 2).

В мае доминировали *Daphnia hyalina* и *D. longispina*, причем первая преобладала в течение всего лета, достигая в августе второго пика развития. В августе среди доминантов отмечена также *Bosmina longirostris*. Осенью массового развития достигали *Eudiaptomus gracilis*, науплиусы и копепоиды *Cyclopoida*, а также *Diaphanosoma brachyurum*.

Основу трофической структуры на протяжении всего периода изучения составили первичные фильтраторы, добывающие пищу в толще воды. Величины индекса Шеннона по численности и биомассе варьировали от 0,63 до 2,97 бит/экз и от 0,64 до 1,57 бит/г, соответственно (рис. 1 А).

На станции Гетамеч зарегистрировано максимальное количество видов — 13 (табл. 1). В мае зоопланктонные организмы на этой станции не обнаружены, но уже в июне на этом участке было отмечено наибольшее число видов, которое затем снижалось, достигая минимальных значений в августе и октябре (табл. 2).

Основу численности и биомассы в июне составляли ветвистоусые ракообразные (табл. 2) за счет доминирования *Daphnia longispina*. В июле и августе по биомассе первенствовали ветвистоусые ракообразные при доминировании *D. hyalina*, кроме которой массового развития достигали *Thermocyclops oithonoides*, ювенильные стадии *Cyclopoida* и *Eudiaptomus gracilis*, вследствие чего веслоногие ракообразные преобладали в общей численности зоопланктона в июле. В сентябре основу численности и биомассы зоопланктона составляли *Copepoda* при доминировании *Eudiaptomus gracilis* и копепоидов *Cyclopoida*, кроме которых в сентябре среди доминантов отмечена *Daphnia hyalina*, а в октябре — *Brachionus calyciflorus*.

Среди экологических групп в июне–сентябре доминировали первичные фильтраторы, добывающие пищу в толще воды, а в октябре лидирующее положение заняли вторичные фильтраторы, питающиеся с поверхности субстрата. Максимальные величины индекса Шеннона отмечены в июне и июле (рис. 1 Б). В устье реки отмечено наименьшее видовое богатство и удельное число видов (табл. 1, 2). Основу численности и биомассы зоопланктона на протяжении всего вегетационного периода составляли ветвистоусые

**Таблица 2**

Показатели зоопланктона исследованных станций р. Раздан

Месяц	Станции	S				N				B			
		Rot.*	Cop.	Clad.	Общ.	тыс. экз/м <sup>3</sup>	Rot. %	Cop. %	Clad. %	мг/м <sup>3</sup>	Rot. %	Cop. %	Clad. %
V	1	0	1	2	3	0,3	0,0	2,5	97,5	0,9	0,0	0,002	99,9
	2	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	3	0	1	6	7	4,1	0,0	0,8	99,2	221,9	0,0	0,004	99,9
VI	1	0	7	3	10	7,9	0,0	41,6	58,4	248,1	0,0	6,8	93,2
	2	2	6	3	11	8,6	23,4	36,4	40,3	66,1	0,3	23,7	76,0
	3	0	1	0	1	0,2	0,0	100,0	0,0	0,02	0,0	100,0	0,0
VII	1	0	6	3	9	0,4	0,0	57,4	42,6	0,4	0,0	8,8	91,2
	2	0	5	1	6	1,2	0,0	70,5	29,5	1,4	0,0	31,7	68,3
	3	0	1	0	1	0,2	0,0	100,0	0,0	0,01	0,0	100,0	0,0
VIII	1	0	9	4	13	13,2	0,0	35,2	64,8	216,8	0,0	6,2	93,8
	2	0	2	1	3	0,1	0,0	25,0	75,0	0,2	0,0	1,6	98,4
	3	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
IX	1	0	3	3	6	1,7	0,0	77,6	22,4	4,8	0,0	91,3	8,7
	2	0	3	3	6	1,0	0,0	68,6	31,3	0,6	0,0	89,2	10,8
	3	0	2	1	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
X	1	1	6	2	8	0,4	24,0	54,0	22,0	0,1	0,4	70,2	29,5
	2	2	1	2	5	14,3	96,9	2,7	0,4	36,8	99,9	0,1	0,01
	3	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Примечание: \* Rot – Rotifera; Cop – Copepoda; Clad – Cladocera.

рачки, достигавшие максимального развития в мае (табл. 2). Среди доминантов весной отмечены *Daphnia longispina*, *D. pulex*, *D. magna* и *D. hyalina*, основную долю по биомассе составляла *D. magna* (60,4 %), по численности – *D. longispina* (47,3 %).

В летние месяцы в устье реки встречались только единичные экземпляры *Eucyclops serrulatus*, а осенью – единичные экземпляры *Macrothrix hirsuticornis* и копепоиды веслоногих ракообразных.

Среди экологических групп наибольшего обилия весной достигали первичные фильтраторы, летом и осенью – собиратели фито-, детритофаги и собиратели эврифаги, добывающие пищу с поверхности субстрата. В устье реки зарегистрированы низкие величины индексов Шеннона (рис. 1 В).

Полученные результаты позволили получить первые представления о видовом составе зоопланктона р. Раздан, который в 2006 г. включал 25 видов беспозвоночных. В реке преобладает группа эвритопных видов беспозвоночных, имеющих широкое географическое распространение и обладающих высокой экологической толерантностью.

Видовой состав, количественные показатели и трофическая структура зоопланктона изменялась от истока до устья р. Раздан.

Наибольшим видовым разнообразием характеризовался зоопланктон от истока реки до

участка выше г. Ереван, устье реки отличалось бедностью видов, минимальными численностью, биомассой и выравненностью, а также увеличением доли беспозвоночных, добывающих пищу с поверхности субстрата. В первую очередь это объясняется изменением скорости течения – на станциях 1 и 2 она составляла в среднем 0,13–0,15 м/с, а в устье реки – 0,25 м/с.

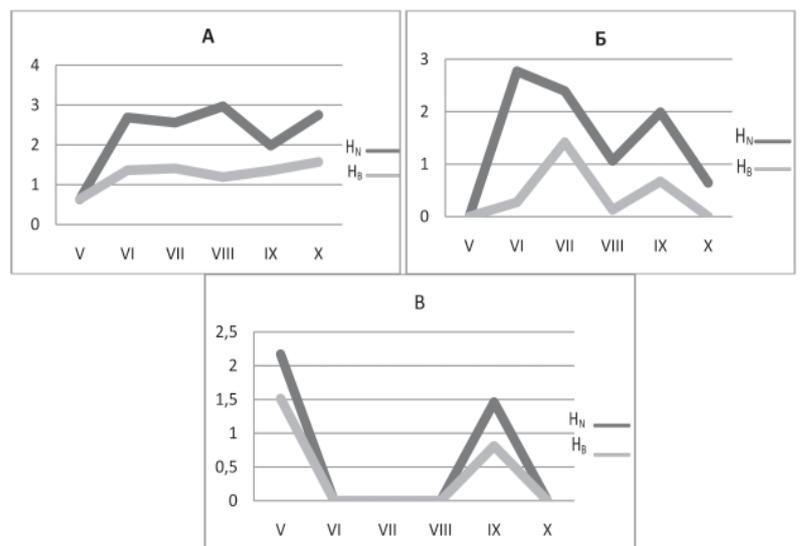


Рис. 1. Индексы Шеннона, рассчитанные по биомассе и по численности (А – исток реки, Б – участок реки выше г. Ереван, В – устье реки).

### Таблица 3

Индексы сапробности на исследуемых участках р. Раздан

Станция	Месяц					
	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь
1	1,1	1,49	1,46	1,32	1,49	1,44
2	–	1,99	1,18	1,03	1,18	2,46
3	2,23	1,85	1,85	-	1,8	-

Примечание: «–» – зоопланктон отсутствовал.

Однако не только скорость течения играла роль в изменении видового состава и количественной представленности зоопланктона. Необходимо отметить и тот факт, что в устье реки скапливаются вещества, приносимые рекой со всей площади водосбора, в том числе и хозяйственно-бытовые стоки городов. Именно это способствовало стимуляции развития зоопланктона в мае за счет ветвистоусых рода *Daphnia*, среди которых массового развития достигали индикаторы высокой степени органической нагрузки – *D. pulex*, *D. magna* [4, 19]. В последующие месяцы, несмотря на меженный период, зоопланктон находился в угнетенном состоянии. Кроме того, и на ст. 2 определенную роль в развитии зоопланктона играло накопление органического вещества в акватории Разданского водохранилища, что наиболее ярко проявлялось в октябре, когда среди доминантов здесь был отмечен индикатор  $\beta$ -мезосапробных условий *Brachionus calyciflorus*.

По величине индекса сапробности на протяжении всего вегетационного периода исток реки характеризовался как олигосапробный участок (табл. 3). В районе Гетамеч величины индекса варьировали в широких пределах – от величин, характерных для олигосапробных вод, до величин, характерных для  $\beta$ -мезосапробных условий. Показатели сапробности в устье реки на протяжении всего

периода изучения соответствовали  $\beta$ -мезосапробной зоне. Устье реки на протяжении всего времени изучения определялось как  $\beta$ -мезосапробный участок.

### Заключение

В составе зоопланктона р. Раздан обнаружено 25 видов беспозвоночных, среди которых 13 видов ветвистоусых ракообразных, 10 – веслоногих и 2 – коловраток. По продольному профилю реки происходило обеднение видового состава, уменьшение численности и биомассы зоопланктона. Основные причины изменений показателей зоопланктона – увеличение скорости течения и влияние хозяйственно-бытовых стоков населенных пунктов, расположенных на берегах реки.

### Литература

1. Рохмистров В.Л. Физико-географические закономерности распределения речной сети Ярославского Нечерноземья / В.Л. Рохмистров, С.С. Наумов // Географические аспекты рационального природопользования в Верхневолжском Нечерноземье. Ярославль: ЯГПИ, 1984. С. 53-64.
2. Крылов А.В. Гидробиология малых рек. Введение. Рыбинск: Изд-во ОАО «Рыбинский Дом печати», 2006. 110 с.
3. Чилингарян Л.А. Гидрография рек и озер Армении / Л.А. Чилингарян, Б.П. Мнацаканян, К.А. Агабабян, Г.В. Токмаджян // Ереван, Спец. выпуск, 2002. С. 196-204
4. Андроникова И.Н. Структурно-функциональная организация зоопланктона озерных экосистем разных трофических типов. СПб. Наука, 1996. 189 с.
5. Айрапетян А.О. Аюпян Сезонная динамика зоопланктона гидросистемы реки Раздан / А.О. Айрапетян, С.А. // Тезисы докладов научной конференции: Современные климатические и экосистемные процессы в уязвимых природных зонах (арктических, аридных, горных). Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2006. С. 12-14.



6. Hayrapetyan A.H. Seasonal dynamics of the zooplankton community of the Hrazdan river / A.H. Hayrapetyan, S.H. Nakobyan // Вестник МАНЭБ (Ереван, Армения). 2007. Т. 12. № 4. С. 59-61.
7. Жадин В.И. Методы гидробиологического исследования. М.: Высшая школа, 1960. С. 157-159.
8. Киселев И.А. Планктон морей и континентальных водоемов. Т. 2. Л.: Наука, 1980. 440 с.
9. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 240 с.
10. Алексеев В.Р. Определитель зоопланктона и зообентоса пресных вод Европейской России / В.Р. Алексеев, С.Я. Цалолихин // М.- СПб.: Товарищество научных изданий КМК, 2010. 495 с.
11. Боруцкий Е.В. Определитель Calanoida пресных вод СССР / Е.В. Боруцкий, Л.А. Степанова, М.С. Кос // Л.: Наука, 1991. 500 с.
12. Коровчинский Н.М. Ветвистоусые ракообразные отряда Stenopoda мировой фауны. М.: Т-во научных изданий КМК. 2004. 410 с.
13. Кутикова Л.А. Коловратки Фауны СССР. Л.: Наука, 1970. 693 с.
14. Мануйлова Е.Ф. Ветвистоусые рачки фауны СССР. М.-Л. Наука, 1964. 326 с.
15. Определитель пресноводных беспозвоночных европейской части СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 510 с.
16. Чуйков Ю.С. Методы экологического анализа состава и структуры сообществ водных животных. Экологическая классификация беспозвоночных встречающихся в планктоне пресных вод // Экология. 1981. № 3. С. 71-77.
17. Крылов А.В. Зоопланктон равнинных малых рек. М.: Наука, 2005. 262 с.
18. Pantle R., Buck H. Gas- und Wasserfach. 1955.BD.96, N18. S. 604. 96.18: 604.
19. Sladeček V. System of water quality from the biological point of view // Ergebnisse der Limnol. 1973. N 7. 218 S. N 7. Arch. Hydrobiol. Beiheft 7.1973.

**Ключевые слова:**

река Раздан,  
зоопланктон,  
видовой состав,  
экологические группы



A.O. Hayrapetyan

## ZOOPLANKTON CHANGES IN THE LONG PROFILE OF HRAZDAN RIVER, ARMENIA

The changes in zooplankton of Hrazdanriver in the long profile, within the period May – October 2006 at 3 stations have been studied. There are 25 species of invertebrates, of which two species of rotifers, 13 of cladocerans and 10 of copepods. The highest species diversity of zooplankton was observed from river's outletdown to the city Yerevan, the mouth area was characterized by poor species diversity of zooplankton, biomass uniformity as well as an increase in the proportion of invertebrates, producing food from the surface of the substrate. The main dominating factors of zooplankton have been determined.

**Key words:** Hrazdan river, zooplankton, species composition, ecological groups

# ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ в процессе очистки поверхностных СТОЧНЫХ ВОД торгового комплекса **г. РОСТОВ-НА-ДОНУ**

**Работа проведена на примере очистки поверхностных сточных вод торгового комплекса «ОКЕЙ». Представлен состав поверхностного стока в зависимости от антропогенной нагрузки. Описана вся технологическая схема очистки поверхностных сточных вод с территории торгового комплекса «ОКЕЙ» по ступеням очистки. Приведены химические превращения в процессе очистки поверхностных сточных вод на каждой стадии обработки.**



## Введение

**В** целях сохранения и восстановления качества водных объектов предъявляются высокие требования к содержанию биогенных веществ и нефтепродуктов в очищенных поверхностных сточных водах, что нередко предполагает помимо механической очистки использование биологической обработки и доочистки. В последние годы большое внимание уделяется разработкам технологических схем очистки поверхностного стока с территорий различных предприятий с целью поддержания экологического уровня окружающей среды и экономии денежных средств, затрачиваемых на уплату штрафов за превышающие концентрации в стоках. По просьбе представителей торгового комплекса «ОКЕЙ» проведены исследования поверхностного стока, запроектирована и смонтирована вся технологическая схема очистки стока. В работе отмечено, что каждый регион имеет свои особенности состава и концентраций загрязнений поверхностного стока после дождей; выпавший снег обладает высокой сорбционной способностью и осаждает на поверхность земли значительную часть поллютантов из атмосферы, которые определяют химический состав талых вод.

**Л.Г. Акын\***,  
аспирант, ФГБОУ  
ВПО Ростовский  
государственный  
строительный  
университет,  
инженер-  
проектировщик,  
ВК ОАО «Ростовский  
Промзернопроект»

**В.С. Алешин**,  
кандидат технических  
наук, профессор  
кафедры  
водоснабжения  
и водоотведения,  
ФГБОУ ВПО  
Ростовский  
государственный  
строительный  
университет

## Материалы и методы исследования

**В**лияние техногенной нагрузки на состав стока изучали в трех различных зонах сброса поверхностных сточных вод в р. Дон:

- 1) в зоне автомагистрали федерального назначения с интенсивным движением автотранспорта, высокой плотностью населения и низкой степенью озеленения жилых кварталов;
- 2) в пониженной части селитебной территории северного жилого массива, вблизи ТЭЦ-2;
- 3) в рекреационной зоне.

Химический анализ содержания загрязнений сточных вод проводился по 19-ти наименованиям [1, 2], (табл. 1).

## Результаты и их обсуждение

**Д**анные таблицы указывают на необходимость не только механической, но и физико-химической очистки поверхностных сточных вод. В связи с разнообразием загрязнений поверхностного стока для проектирования и строительства нами были

\* Адрес для корреспонденции: leisan.murtazina2009@yandex.ru

**Таблица 1**

Состав талого стока в зависимости от антропогенной нагрузки

№	Наименование загрязнения	ПДК в рыбохозяйственных водных объектах	Концентрация в талом стоке, мг/л		
			автомагистрали	селитебной застройки	рекреации
1	2	3	4	5	6
1	Медь	0,001	<b>0,009</b>	0,00074	<b>0,0027</b>
2	Свинец	0,006	0,0018	н/о	0,0014
3	Цинк	0,01	<b>0,018</b>	н/о	<b>0,014</b>
4	Марганец	0,01	<b>0,072</b>	<b>0,037</b>	<b>0,041</b>
5	Алюминий	0,50	<b>0,48</b>	<b>0,10</b>	<b>0,24</b>
6	Железо	0,05-0,10	<b>1,13</b>	<b>0,74</b>	<b>2,54</b>
7	Стронций	0,40	0,11	0,074	0,054
8	Хром	0,50	0,0054	н/о	0,0028
9	Кадмий	0,001	н/о	н/о	н/о
10	Кобальт	0,01	0,00036	н/о	н/о
11	Азот аммонийный	0,50-1,00	0,160	<b>0,67</b>	0,08
12	Нитриты	0,09-1,50	<b>0,17</b>	0,006	0,035
13	Нитраты	40,00	2,80	6,90	5,50
14	ХПК	30,00	<b>43,20</b>	<b>90,00</b>	<b>38,40</b>
15	Нефтепродукты	0,01	<b>0,40</b>	н/о	н/о
16	Фенол	0,001	н/о	<b>0,0051</b>	<b>0,0025</b>
17	рН	6,5-8,5	7,2	7,1	6,6
18	ПАВ	0,50	0,40	<b>0,62</b>	<b>0,55</b>
19	Хлориды	0,04-0,16	<b>0,25</b>	<b>0,19</b>	0,09

Примечание: жирным шрифтом выделены показатели с превышением ПДК к сбросу вод в рыбохозяйственные водоемы.

приняты 4 ступени очистных сооружений (рис. 1).

*Первая ступень очистки* – грубая (механическая) очистка. Применяются двухступенчатые решетки ручной очистки с прозорами 16 и 10 мм, конструктивно дополненные опилочными фильтрами. Использование этих решеток позволяет снизить содержание загрязняющих веществ по: 1) по взвешенным веществам – за счет трехступенчатой фильтрации и осаждения на решетках и фильтре; 2) по нефтепродуктам – за счет фильтрования на фильтре; 3) по БПК и ХПК – за счет улавливания крупных органических включений, а также частичного улавливания на фильтре эмульгированных (водонерастворимых) органических соединений. Здесь же следует учесть и ее работу в качестве жироловки; 4) по аммонийному азоту и фосфатам – также за счет улавливания крупных органических включений.

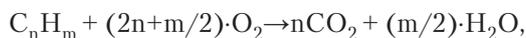
По хлоридам (а также иным химическим веществам, находящимся в состоянии истинного раствора) и ПАВ изменений на этой стадии не происходит.

*Вторая ступень очистки* (окисление и осаждение). Эта ступень очистки при оптимальной скорости движения сточных вод и оптимальной интенсивности воздуха способна обеспечить степень очистки по БПК, ХПК, аммонийному азоту, фосфатам, ПАВ до 99–99,5 %. На этой стадии очистки протекают: 1) химические (окислительно-восстано-

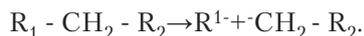


Рис. 1. Принципиальная схема очистки поверхностного стока.

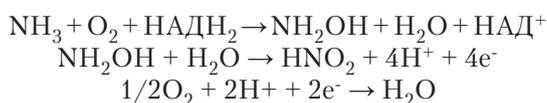
вительные) процессы; 2) биохимические (анаэробное сбраживание, микробиологическое окисление, денитрификация, сульфатредукция); 3) физико-химические процессы (коагуляция, седиментация, сорбция и др.). Окисление органических соединений протекает за счет непосредственных реакций с растворенным кислородом:



а также за счет жизнедеятельности аэробных бактерий, которые в процессе метаболизма расщепляют органические соединения (трофические цепи или питание) [3]:

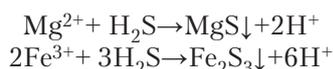


Аммиак выводится, разлагаясь под воздействием различных внешних факторов и окисляясь автотрофными бактериями до нитрит- и далее нитрат-анионов [3]:

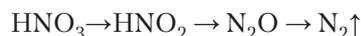


*Реакции анаэробного сбраживания.* Анаэробные зоны находятся в придонных областях емкости, поэтому небольшое количество метана, поднимаясь к поверхности и проходя аэробные зоны, окисляется как непосредственно кислородом, так и аэробными бактериями.

Сероводород, реагируя с присутствующими ионами металлов (Mg, Fe т.д.) образует нерастворимые соединения – сульфиды [3]:



Денитрификация, вызываемая денитрифицирующими бактериями, протекает с образованием нитритов и закиси азота [3]:

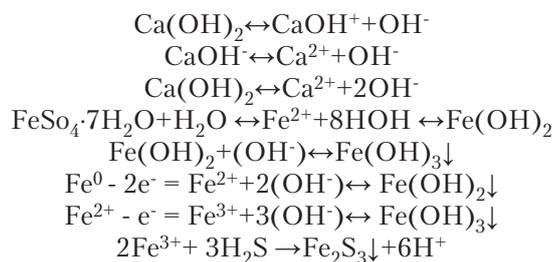


*Третья ступень очистки* (активная коагуляция). Из накопительной емкости погружными насосами сточная вода поступает в реакторы УАП (установка активации процессов) [4], при этом перед УАП произведена врезка реagenтопровода с гипохлоритом кальция ( $Ca(OCl)_2$ ) в качестве коагулянта. Особенности конструкции УАП predetermined особые способы воздействия на обрабатываемые вещества, такие как магнито-стрикционные, акустические и кавитационные [4]. В результате многофакторного воздействия на компоненты происходит значительное уско-

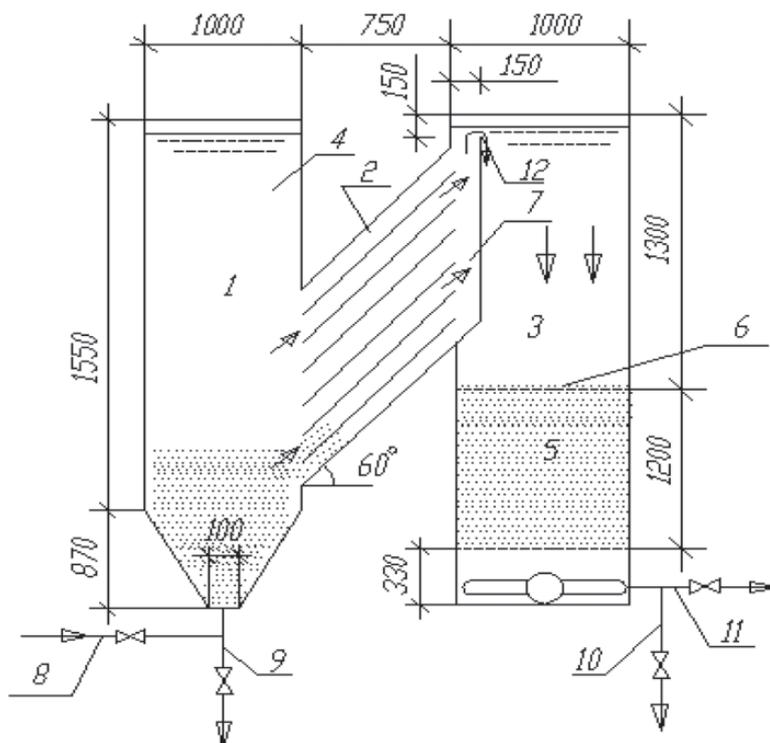
**Ключевые слова:**  
поверхностный сток,  
опилочный фильтр,  
установка активации  
процессов,  
водоочистная  
установка типа  
«И», перлитовый  
песок

рение физико-химических процессов на следующей стадии очистки.

Кроме того, в УАП происходит постоянное истирание рабочих тел, т.е. в сточную воду поступает дополнительно некоторое количество элементарного железа – Fe [4]:



*Четвертая ступень* (тонкослойное отстаивание). Водоочистная установка типа «И» (рис. 2) позволяет существенно уменьшить состав технологического оборудования, а также объединить два вида технологических



**Рис. 2.** Водоочистная установка типа «И».

- 1 – контактная камера,
- 2 – тонкослойный отстойник,
- 3 – скорый фильтр,
- 4 – корпус,
- 5 – загрузка (перлитовый песок),
- 6 – удерживающая решетка,
- 7 – карман фильтра,
- 8 – подача сточных вод на очистку,
- 9 – отвод осадка из контактной камеры,
- 10 – отвод дочищенных сточных вод,
- 11 – трубопровод промывки скорого фильтра,
- 12 – водослив.

**Таблица 2**

Зависимость коэффициента сгущения осадка от угла наклона полок в отстойнике

Углы наклона полок, град.	Скорости на полках, м/с	Показатель эффективности, К	Коэффициент сгущения осадка, b
30	0,001	1,45	2,45
35	0,001	1,80	2,80
40	0,001	2,00	3,00
50	0,001	2,00	3,00
60	0,001	2,00	3,00
65	0,001	2,00	3,00

операций – отстаивание и фильтрование. Данная установка разработана одним из авторов данной статьи и находится в стадии оформления патента.

*Отделение твердой фазы поверхностных стоков в тонкослойных модулях [5]*

Уравнение общего материального баланса:

$$Q_1 C_1 - Q_0 C_0 - q_{oc} C_{oc} = dG/dt \quad (1)$$

$Q_1$  – объемный расход стоков;  $Q_0$  – то же очищенной воды;  $q_{oc}$  – объемный расход осадка, сбрасываемого в водоотводящую сеть;  $C_1$  – концентрация твердой фазы в поступающих стоках;  $C_0$  – то же в очищенной воде;  $C_{oc}$  – концентрация твердой фазы в осадке;  $G$  – общее изменение массы.

В условиях установившегося движения:

$$dG/dt = 0$$

Уравнение (1) принимает вид:

$$Q_1 C_1 = Q_0 C_0 + q_{oc} C_{oc} \quad (2)$$

Из условия неразрывного потока:

$$Q_1 = Q_0 + q_{oc} \quad (3)$$

Подставим (3) в уравнение (2):

$$(Q_0 + q_{oc}) \cdot C_1 = Q_0 C_0 + q_{oc} C_{oc} \quad (4)$$

Разделим (4) на  $q_{oc}$ :

$$(Q_0/q_{oc} + 1) \cdot C_1 = Q_0/q_{oc} + C_{oc} \quad (5)$$

Обозначим  $K = Q_0/q_{oc}$ ;  $K$  – показатель эффективности, тогда уравнение (5) принимает вид:  $K C_1 + C_1 = K C_0 + C_{oc}$ , при условии, что:

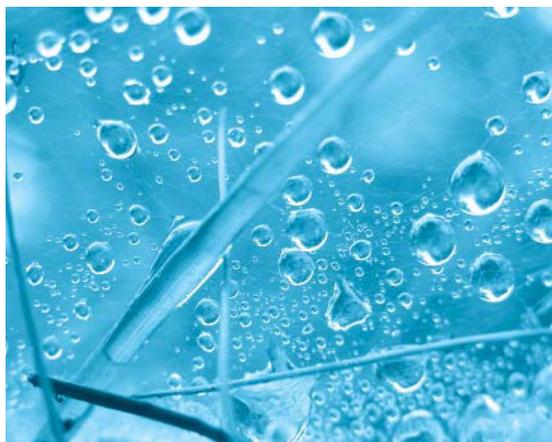
$$C_0 \ll C_1 \quad K = (C_{oc} - C_1)/(C_1 - C_0) = (C_{oc}/C_1 - 1)/(1 - C_0/C_1) = C_{oc}/C_1 - 1 \quad (6)$$

Обозначим  $C_{oc}/C_1 = b$ ;  $b$  – коэффициент сгущения осадка, тогда уравнение (6) принимает вид:  $K = b - 1$

Результаты опытов по отделению твердой фазы в тонкослойных отстойниках приведены в *табл. 2*.

В качестве фильтрующей загрузки в данной водоочистной установке мы приняли перлитовый песок, так как именно он позволяет значительно снизить концентрации нефтеп-





родуктов в обрабатываемой воде. Перлит эффективно используется в качестве адсорбента при разливе нефти или мазута. При этом нефтепродукты легко выгорают из впитавшего их перлита в процессе термической регенерации фильтрующей загрузки [6]. Высокие сорбентные свойства перлита необходимы при ликвидации аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и других жидких углеводородов не только на воде, но и на почве, твердых покрытиях [6].

### Заключение

**Д**анная технологическая схема внедрена в эксплуатацию в г. Ростов-на-Дону для очистки поверхностных сточных вод с территории торгового комплекса «ОКЕЙ» и работает достаточно эффективно. Очищенные сточные воды соответствуют требованиям сброса их в рыбохозяйственный водоем. Но поскольку сбрасывать очищенный поверхностный сток в р. Дон нерационально из-за

далекого месторасположения торгового комплекса от реки, то очищенная вода хранится в резервуаре-накопителе, а сотрудники предприятия используют эту воду для мойки асфальтовых покрытий на территории торгового комплекса.

### Литература

1. ГОСТ 17.1.2.04-77 Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Показатели состояния и правила таксации рыбохозяйственных водных объектов, С. 1–17.
2. Приказ Госкомрыболовства РФ от 28.04.99 г. № 96 «Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение», С. 9–351.
3. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами, третье издание. С-Пб.: «Кристалл», 2004. С. 98-115
4. Пат.50876 РФ / Вершинин Н.П., Вершинин И.Н. Установка активации процессов Заявлено 26.10.2005. Опубликовано 27.07.2006. Бюл. № 2005132970. Приоритет 26.10.2010.
5. Алешин В.С. Применение математических методов при исследовании систем водоснабжения и канализации / В.С. Алешин, В.В. Башкова. Ростов-на-Дону: Ростовский инженерно-строительный институт, 1977. С. 1-14
6. Демина Л.А. Как отмыть «Черное золото»: о ликвидации нефтяных загрязнений // Энергия. 2000. № 10. С. 19



L.G. Akin, V.S. Aleshin

## CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN PURIFICATION OF SURFACE WATERS OF SHOPPING CENTER IN ROSTOV-ON-DON

The work is based on analysis of waste water purification of shopping center "OKEY". The composition of water flow depending on anthropogenic load has been presented. The whole technologic scheme of water purification applied in the center is described. Chemical transformations in water purification at every purification stage are presented.

**Key words:** surfacewater, activation process, water treatment plant, perlite sand

# ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ

## ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДЫ

### НА ДВИЖЕНИЕ

### СПОРТИВНЫХ ЛОДОК

**Дана оценка влияния на скорость спортивных лодок изменения температуры воды в диапазоне, характерном для естественных водоемов при наличии тепловых выбросов от ТЭЦ. Получена формула для величины изменения скорости лодки в зависимости от изменения температуры водной среды.**

#### Введение

На сегодняшний день остается широко распространенной система прямооточного водоснабжения теплоэлектростанций, при котором вода, забираемая из искусственного или естественного водоема, используется для конденсации отработавшего в турбинах пара и возвращается в водоем, подогретая на 8-12 градусов. Смещение со средой водоема создает неоднородные тепловые и гидродинамические поля. Наряду с возможным воздействием на экологическое состояние водоема «тепловое загрязнение» влияет на свойства воды, зависящие от температуры, прежде всего, на вязкость. В то же время, естественные водоемы являются зонами проведения соревнований в водных видах спорта. Например, в рамках предстоящей в г. Казань в 2013 г. Универсиады планируется проведение соревнований по гребному спорту в акватории оз. Средний Кабан, используемого ТЭЦ-1 в качестве элемента системы прямооточного водоснабжения. Температура отработанной воды, поступающей в основную акваторию озера, оказывается выше фоновой температуры в водоеме, что приводит к формированию поверхностных теплых водных потоков размерами до нескольких сотен метров, которые могут затрагивать зоны гребных трасс. В связи с этим возникает вопрос о возможном влиянии изменения температуры воды в области проведения соревнований на скоростные качества спортивных лодок.

**Д.В. Маклаков\***,  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры гидроаэромеханики,  
ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

**Ш.Х. Зарипов**,  
доктор физико-математических наук,  
заведующий кафедрой моделирования экосистем, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

**С.И. Краснов**,  
кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры теоретических основ теплотехники,  
Казанский государственный энергетический университет

#### Результаты и их обсуждение

Сила сопротивления движущейся в воде лодки складывается из нескольких компонент: сопротивления трения, сопротивления формы, сопротивления волнообразования и аэродинамического сопротивления части лодки, выступающей над водной поверхностью. Современные спортивные гребные лодки движутся в водоизмещающем режиме, причем их обводы характеризуются большим удлинением ( $L/B = 12-35$ , где  $L$  и  $B$  – длина и ширина по ватерлинии), что обеспечивает относительную малость (не более 35 % в общем сопротивлении) составляющих общего сопротивления, не зависящих от вязкости воды. Остановимся далее на анализе сопротивления трения, пренебрегая другими составляющими общего сопротивления.

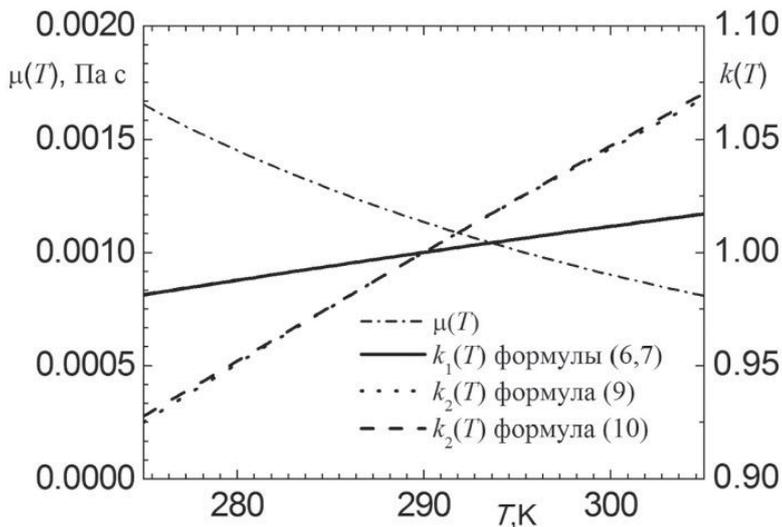
Известно, что динамический коэффициент вязкости существенно зависит от температуры воды  $T$ . На основе аппроксимации экспериментальных данных предложены различные приближенные формулы  $\mu(T)$ . Воспользуемся приближенной формулой, приведенной в [1]

$$\mu = 1,147 \times 10^{-6} \exp(2000/T), \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (1)$$

Зависимость  $\mu(T)$  для диапазона изменения температуры от 275 К до 305 К показана на рис. 1. Видно, что в рассмотренном диапазоне динамический коэффициент вязкости может уменьшиться более чем в два раза.

Оценим, насколько изменится скорость лодки при изменении температуры, характерном для водоемов с источниками тепловых выбросов, для зависимости коэффициента вязкости, задаваемого формулой (1).

\* Адрес для корреспонденции: dmitri.maklakov@ksu.ru



**Рис. 1.** Зависимости коэффициента вязкости и параметра от температуры при  $T_0=290$  К.

Пусть  $T_0$  – фоновая температура в водоеме и  $U_0$  – скорость движения лодки при температуре  $T_0$  в воде с вязкостью  $\mu_0$ . Для движения со скоростью  $U_0$  гребец должен затрачивать мощность  $W_0$ , равную

$$W_0 = R_0 \cdot U_0 \text{ Вт,}$$

где  $R_0$  – сопротивление трения лодки при температуре  $T_0$  и скорости  $U_0$ . В зоне с измененной температурой  $T$  при сохранении мощности  $W_0$  из-за изменения  $\mu$  изменится сопротивление трения и скорость движения лодки. Обозначим через  $R$  и  $U$  новые сопротивление трения лодки и скорость движения. Найдем зависимость отношения  $k = U / U_0$  от температуры воды  $T$ .

Движение лодки возможно в двух режимах развития пограничного слоя – ламинарном и турбулентном. Какой из этих режимов будет реализовываться, определяется, главным образом, числом Рейнольдса

$$Re = \rho UL / \mu, \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $L$  – характерный размер, за который в данном случае следует принять длину лодки. Плотность воды слабо зависит от температуры в рассматриваемом диапазоне, поэтому далее считаем, что  $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ . По формуле (1) находим, что  $\mu = 1.13 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$  при  $T=290\text{К}$ , тогда

$$Re \approx 106 \cdot U \cdot L,$$

где  $U$  измеряется в м/с,  $L$  в метрах. Ламинарный режим реализуется для чисел Рейнольдса порядка не более. Длины  $L$  типичных спортивных лодок меняются от 5 до 20 м и средняя скорость на дистанции ~4–6 м/с.

Т.о., число Рейнольдса находится в пределах  $20 \times 10^6 - 120 \times 10^6$  и режим обтекания может считаться полностью турбулентным. Так как волновое сопротивление и сопротивление формы малы, лодку можно считать плоской, заменив ее пластиной длины  $L$  и ширины  $H$ . Скорость вдоль всей поверхности лодки примем постоянной. Сопротивление плоской пластины при полностью турбулентном пограничном слое определяется формулой [2]

$$R = 0.0307 Re^{-1/7} \frac{\rho U^2}{2} LH = 0.0307 \left( \frac{\mu}{\rho UL} \right)^{1/7} \frac{\rho U^2}{2} LH \quad (3)$$

Приравнивая мощность, затрачиваемую гребцом на преодоление сил трения при температуре  $T_0$ , мощности при новой температуре, приходим к уравнению

$$0.0307 \left( \frac{\mu_0}{\rho U_0 L} \right)^{1/7} \frac{\rho U_0^3}{2} LH = 0.0307 \left( \frac{\mu}{\rho UL} \right)^{1/7} \frac{\rho U^3}{2} LH \quad (4)$$

где  $\mu_0 = \mu(T_0)$ .

После очевидных сокращений получаем формулу

$$\frac{U}{U_0} = \left( \frac{\mu_0}{\mu} \right)^{1/20} \quad (5)$$

и, с учетом (1),

$$k_1(T) = \frac{U}{U_0} = \exp \left[ \frac{100(T - T_0)}{T \cdot T_0} \right] \quad (6)$$

В рассматриваемом диапазоне изменения  $T$  и  $T_0$  аргумент у экспоненты в формуле (6) имеет порядок нескольких сотых, поэтому справедлива приближенная формула

$$k_1(T) = 1 + 100 \cdot (1/T_0 - 1/T) \quad (7)$$

Зависимости (6) и (7) при  $T_0=290$  К (рис. 1) практически неразличимы. Из рис. 1 видно, что при изменении температуры на несколько градусов отклонения скоростей весьма малы. Например, при  $T_0=290$  К,  $T=295$  К по формуле (7) получаем  $k_1=1,0058$ , при той же температуре  $T_0=290$  К, но  $T=300$  К значение  $k_1=1,0115$ . Таким образом, если температура отклоняется от фоновой не более, чем на 5 градусов, то соответствующие изменения скорости будут не более 0,6 %. В случае, когда наибольшее отклонение температуры

в водоеме от фоновой не превышает 10 градусов, максимальное ожидаемое изменение скорости будет равно 1,15 %. Приведенная оценка касается лишь сопротивления трения, являющегося частью общего сопротивления лодки, т.е. влияние изменения вязкости будет еще меньше. Кроме того, следует учитывать, что хотя область повышенной температуры будет затрагивать гребную трассу, но в целом температура заметно снижается по мере удаления от места выброса, и на большей части трассы температура будет близка к фоновой.

В тех же водоемах наряду с соревнованиями по гребным видам спорта проводятся и соревнования радиоуправляемых парусных яхт, размеры которых на порядок меньше. Характерным длинам  $L=0,7-1,7$  м и скоростям  $U=0,1-1,5$  м/с (при слабом ветре) соответствует диапазон чисел Рейнольдса  $5 \times 10^3 - 10^6$ , т.е. движение малых лодок может осуществляться в ламинарном режиме. В этом случае сопротивление эквивалентной пластины выразится по формуле [2]

$$R = 1.328 \text{Re}^{-1/2} \frac{\rho U^2}{2} LH \quad (8)$$

Используя выражение (8), получим формулы, аналогичные (6), (7)

$$k_2(T) = \frac{U}{U_0} = \exp \left[ \frac{400(T - T_0)}{T \cdot T_0} \right] \quad (9)$$

$$k_2(T) = 1 + 400 \cdot (1/T_0 - 1/T) \quad (10)$$

Зависимости (9), (10) при  $T_0 = 290$  К приведены на рис. 1. При  $T_0 = 290$  К,  $T=295$  К и

**Ключевые слова:**  
спортивные лодки,  
ТЭЦ,  
тепловые выбросы,  
коэффициент вязкости

$T=300$  К по формуле (9) получаем  $k_2=1,0237$  и  $k_2=1,0471$ . Таким образом, для отклонений температуры от фоновой на 5 и 10 градусов изменения скорости будут в пределах 2,37 % и 4,71 %, соответственно. Это означает, что для ламинарного режима обтекания влияние изменения температуры на движение лодок может оказаться весьма существенным.

## Заключение

Полученные результаты позволяют сделать общий вывод о незначительном влиянии типичных тепловых выбросов в открытые водоемы на условия проведения соревнований по спортивной гребле. В то же время это влияние будет более заметным, если будут проводиться соревнования для малых радиоуправляемых лодок.

*Работа выполнена при поддержке лаборатории водных экосистем Казанского федерального университета и РФФИ (проекты №12-01-00333 - а и 12-01-00996 - а).*

## Литература

1. Шашин В.М. Гидромеханика. М.: Изд. Высшая школа, 1990. 384 с.
2. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Физматлит, 1978. 736 с.



D.V. Maklakov, Sh.H. Zaripov, S.I. Krasnov

## WATER TEMPERATURE INFLUENCE ON THE SPEED OF SPORT BOATS

The influence of water temperature changes on the speed of sport boats has been investigated. In the temperature range, typical of open lakes with thermal discharges from heat electropower stations, a simple formula which expresses the change of the speed versus that of the water temperature has been obtained.

**Key words:** sport boats, heat electropower stations, thermal discharges, viscosity coefficient

# ИСКУССТВЕННЫЕ ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ КАК ЭЛЕМЕНТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА ПРОИЗВОДСТВА

**На производстве окружающая человека среда, как правило, наиболее остро дисгармонирует с естественной природной средой его обитания. Целесообразно введение термина «экологический дизайн производства» и детальная разработка данного аспекта — поиск путей снижения отрицательного влияния производственной среды на ноосистемы Искусственные водные экосистемы — биопруды, могут выполнять функцию одного из объектов экологического дизайна. При этом биопруды могут нести не только эстетическую функцию объектов экологического дизайна, но и непосредственно повышать показатели производственного процесса.**

## Введение

**Э**кологический дизайн — это создание экологически целесообразной среды обитания человека, попытка воссоздания природной среды в местах обитания человека. Экологический дизайн ставит перед собой цель создать оптимальные условия для удовлетворения первостепенных человеческих потребностей, не нарушая при этом равновесия в окружающей среде. Основными компонентами дизайна являются, как правило, жилые и хозяйственные постройки, а также сельскохозяйственные системы (т.е. системы, предназначенные для производства продуктов питания).

Как правило, экологический дизайн направлен на организацию какого-то конкретного пространства, которое можно обозначить как «участок». Цель дизайна — создание в пределах участка системы, которая бы функционировала при минимальном привнесении энергии извне. В данном случае примерами служат природные модели, которые могут существовать на протяжении длительного времени, не принося загрязнения в

окружающую среду и использующие естественные источники энергии (прежде всего, солнце) [1].

## Результаты и их обсуждение

**О**собенно актуальной проблема экологического дизайна представляется в области производственной деятельности человека, поскольку она наиболее остро противоречит основным принципам существования и развития экосистем и наносит им наибольший вред. При этом именно на производстве окружающая человека среда, как правило, наиболее остро дисгармонирует с экологически целесообразной, естественной природной средой обитания человека. В связи с этим целесообразно введение термина «экологический дизайн производства» и детальная разработка данного аспекта — поиск путей снижения отрицательного влияния производственной среды на ноосистемы. Объекты экологического дизайна производства могут нести не только эстетическую функцию, улучшая экологическое качество окружающей человека среды на производстве, но и непосредственно улучшать показатели производственного процесса (в частности, путем создания на крупных производствах, имеющих замкнутую систему водопользования, биопрудов на оборотной воде).

В процессе эволюции Природой созданы механизмы поддержания гомеостаза водных экосистем в достаточно широких интервалах колебания концентрации биогенных элементов в системе. В нашем случае, применительно к биопрудам, применение данных механизмов позволит эффективно бороться с

**Л.С. Келль\***,

кандидат технических наук, заместитель директора, ООО Природные системы

\* Адрес для корреспонденции: LevKell@mail.ru

биологическим обрастанием технологического оборудования (технофитомом), в частности с "цветением" биопрудов.

К наиболее эффективным, известным нам, механизмам поддержания гомеостаза водных экосистем относятся:

- ◆ четное количество основных трофических уровней, равное 4, что, согласно теории естественного равновесия [2], приводит к подавлению биомассы первого трофического уровня;
- ◆ организмы фильтраторы – представители различных классов животного мира;
- ◆ высокие скорости роста организмов первого и второго трофических уровней;
- ◆ возможность быстрой структурной перестройки экосистемы с заменой экологически эквивалентными видами.

Спецификой искусственных водных экосистем (биопрудов) является достаточно случайный и бедный видовой состав представителей высокоорганизованных классов растений и животных, что часто делает невозможным или недостаточно эффективным действие вышеуказанных механизмов поддержания гомеостаза водных экосистем. Если представители низших классов организмов в силу их размеров и специфики жизненных циклов беспрепятственно попадают в экосистему биопрудов, то для представителей высокоорганизованных классов необходим внешний фактор их внесения в экосистему. Роль такого фактора – осмотрительного и разумного, должен выполнять человек. При выборе представителей различных классов растительного и животного мира как факторов влияния на технофитон водоёма перспективными представляются следующие:

- ◆ Подавление фитотехнофитона представителями 2 трофического уровня (фильтраторы-зоопланктон, двухстворчатые моллюски, фитопланктоноядные рыбы).

- ◆ Подавление зоо- и фитотехнофитона представителями 4 трофического уровня (хищные рыбы, рыбоядные черепахи, земноводные).

- ◆ Конкурентное подавление фитотехнофитона (свет, биогенные элементы, аллелохимические факторы) высшими водными растениями и водорослями.

При этом данные организмы должны удовлетворять следующим требованиям:

по своим физиологическим параметрам быть способными к существованию и размножению в конкретном пруде-охладителе, являющемся эфтрофной водной экосистемой; обладать способностью к подавлению бурного роста водных организмов, вызывающих биообрастание технологического оборудования; не ухудшать качества воды с точки зрения ее последующей подачи на охлаждение

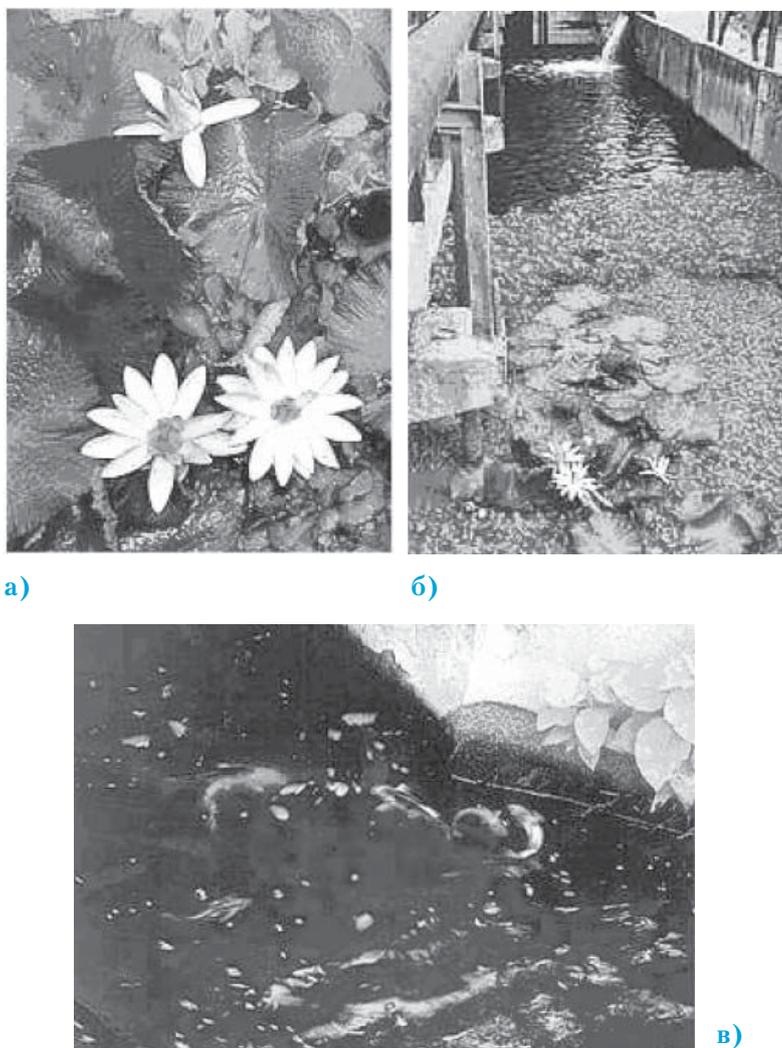
**Ключевые слова:**

плотва,  
размерно-возрастная  
структура,  
рост,  
промысел,  
водохранилище

технологического оборудования, в частности, не попадать в водозабор (реотаксис, прикрепление к грунту, нахождение не в водозаборной зоне водоёма).

**Практическое применение.**

На Северной станции аэрации ГУП «Водоканал СПб» в составе экосистемы резервуара-охладителя объёмом 600 м.куб. присутствовали спонтанно развившиеся представители более низших форм жизни, в частности, зеленые нитчатые водоросли и мелкие улитки, которые вызывали биообрастание технологического оборудования. В резервуар были интродуцированы представители пресноводных рыб (гуппи, макроподы, карпы-кои, вуалехвосты) и высших водных растений (пистия, эихорния, декоративные кувшинки) (рис. 1). Температура воды в резервуаре-охладителе даже в зимние месяцы не опускается ниже 13-15 °С.



**Рис. 1.** Биопруд-охладитель объёмом 600 м.куб. на Северной станции аэрации. **а)** декоративные кувшинки-нимфеи; **б)** общий вид резервуара-охладителя; **в)** карпы-кои в резервуаре-охладителе.



**Рис. 2.** Субтропический биопруд на Северной станции аэрации.  
а) общий вид пруда; б) карпы-кои.

Кроме эстетической функции необходимо отметить также практическую пользу от вне-  
сения в биоценоз резервуара-охладителя  
представителей высокоорганизованных  
классов растений и животных. Благодаря  
рыбам и высшим водным растениям прекра-  
тилось обрастание резервуара зелеными нит-

чатыми водорослями и моллюсками, что  
позволило в несколько раз увеличить межре-  
монтный период работы маслохолодильни-  
ков воздуходувок при подаче на них охлажда-  
ющей воды из данного биопруда. Кроме  
того, сложившееся сообщество растений и  
животных является хорошим индикатором  
качества очистки воды, а высшие плавающие  
растения предохраняют поверхность воды от  
перегрева в летние месяцы [3].

С 2005 г. объём биопруда увеличен до 5000  
м.куб. (рис. 2). Пруд создан на бывшей  
пескокарте с бетонированными стенками и  
днищем, которая после реорганизации пес-  
ковок в 2004 г. не используется в техноло-  
гическом процессе.

Созданный биопруд с развивающимися в  
нем представителями субтропической  
флоры и фауны позволяет:

- ◆ добиваться эстетического эффекта,  
наглядно и убедительно демонстрируя всем  
заинтересованным лицам и организациям  
качество очистки сточных вод на предпри-  
ятии;
- ◆ осуществлять непрерывную биоиндика-  
цию качества очистки воды на Северной  
станции аэрации;
- ◆ получать дополнительную очистку и обез-  
зараживание воды, предотвращать развитие  
моллюсков и водорослей, вызывающих био-  
обрастание технологического оборудования;
- ◆ исследовать процесс биологической  
доочистки биохимически очищенной воды.

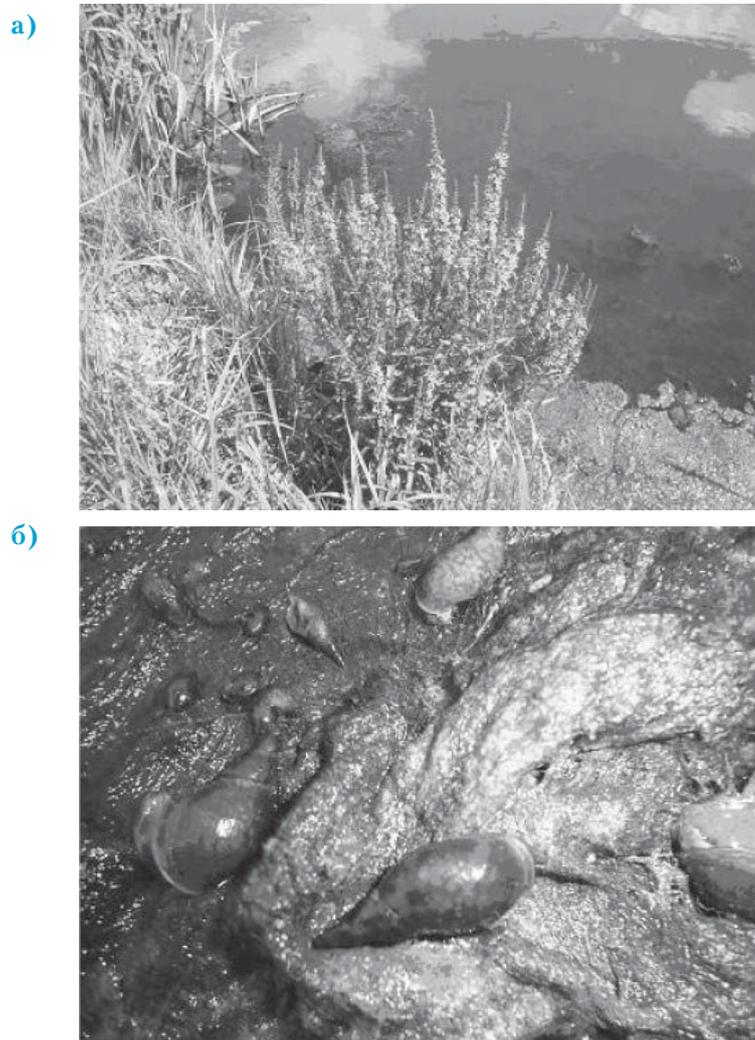
На ООО «Производственное объединение  
«Киришинефтеоргсинтез» (ООО «КИНЕФ») биопруды используются на первой и второй  
системах водоотведения промышленных сто-  
ков завода, а также при доочистке хозяйственных  
стоков.

"Цветение" пруда-охладителя 1-1 (первой  
карты первой системы водоотведения, объём-  
ом 800000 м.куб.) снижало качество воды.  
Прозрачность воды, определяемая унифици-  
рованным количественным методом в соот-



ветствии с международным стандартом ИСО 7027 <http://www.anchem.ru/literature/books/muraviev/020.asp>, не превышала в летние месяцы 50 мм. Лабораторными экспериментами было показано, что внесение 50-100 шт/л дафний в пробу "цветущей" воды позволяет за 4-5 сут увеличить её прозрачность в два-три раза. Наши северные расы дафний подавляли "цветение" данного пруда и увеличивали прозрачность воды в нём лишь к августу месяца. Интродукция южных рас дафний позволила подавить в 2008 г. "цветение" пруда-охладителя уже к началу июня и в течение всего лета сохранять прозрачность воды не ниже 150 мм.

На фоне резкого снижения содержания в воде карты фитопланктона по сравнению с предыдущими годами наблюдается увеличение содержания нитчатых зелёных водорослей, мелких улиток семейств *Planorbidae* и *Limnaeacea* и больших прудовых улиток (*Limnaea stagnalis* L.) (рис. 3).



**Рис. 3.** Пруд-охладитель 1-1. а) Дербеник иволистный на берегу пруда-охладителя 1-1; б) Нитчатые зелёные водоросли и улитки в пруду-охладителе 1-1.



**Рис. 4.** Первый буферный пруд первой нитки хозяйственных стоков в конце сентября 2009 г.

Таким образом, активизация представителей фильтраторов второго трофического уровня (дафний) позволила подавить процесс "цветения" водоёма, что дает не только эстетический эффект, но и улучшает качество воды, возвращаемой в оборотную систему водопользования. При этом высадка надводных растений береговой зоны, в частности дербенника иволистного (рис. 3а), предохраняет берега от размывания.

С целью предотвращения цветения воды в первый буферный хозяйственной пруд первой нитки водоотведения были интродуцированы пистия (тропическое водное растение) и водокрас. Данные виды образовали плавающие колонии на поверхности воды. Особенно интенсивно развивалась пистия. К концу сентября пистия полностью покрыла всю поверхность первого буферного пруда первой нитки хозяйственных стоков (рис. 4).

Данные высшие водные растения полностью подавили "цветение" воды не только на первом пруду первой нитки, но и на последующих втором и третьем прудах первой нитки. В то же время на первом и втором прудах второй нитки в июне-июле отмечалось "цветение" воды и её прозрачность падала с величин более 200 мм до 120 мм [4].

На первой и второй картах второй системы водоотведения, а также на буферных прудах хозяйственных стоков высажены: белые кувшинки *Nymphaea alba*, желтые кубышки *Nuphar lutea* (L.) Sm., декоративные кувшинки *Nymphaea*, лотос орехоносный (*Nelumbo nucifera*) (рис. 5). Высшие водные растения с плавающими на поверхности листьями эффективно затеняют поверхность воды и поглощают биогенные элементы из воды, препятствуя тем самым развитию водорослей.



**Рис. 5.** Декоративные розовые кувшинки на пруду первой карты второй системы водоотведения в конце сентября 2010 г.

### Заключение

**Н**а производстве окружающая человека среда, как правило, наиболее остро дисгармонирует с экологически целесообразной, естественной природной средой его обитания. В связи с этим целесообразно введение термина “экологический дизайн производства” и детальная разработка данного аспекта – поиск путей снижения отри-

цательного влияния производственной среды на ноосистемы.

Искусственные водные экосистемы (биопруды) могут выполнять функцию одного из основных объектов экологического дизайна. Биопруды могут нести не только эстетическую функцию объектов экологического дизайна, улучшая качество окружающей человека среды на производстве, но и непосредственно повышать показатели производственного процесса.

### Литература

1. Neschyotniy I. Что такое «экологический дизайн». EcoNews 1999 No.20 (vol. 5, No.166) с.10-11. URL, <http://www.evol.nw.ru/econews/1999/166.htm> Дата обращения: 04.05. 2012.
2. Одум Ю. Экология. Т. 1. – М.: Мир, 1986. С. 164–165.
3. Келль Л.С. Управление структурной организацией искусственных водных экосистем как фактор улучшения качества воды. // Экология урбанизированных территорий . 2009. № 1. С. 36-39.
4. Келль Л.С. Биологические методы борьбы с "цветением" в биопрудах / Л.С. Келль, М.В. Середа // Экология производства. 2010. № 8. <http://www.ecoindustry.ru/magazine/archive/viewdoc/2010/8/2159.html>



L.S.Kell

## ARTIFICIAL AQUATIC ECOSYSTEMS AS ELEMENTS OF ENVIRONMENTAL DESIGN

In the production of the human environment, as a rule, most acutely jars with the natural environment. It is advisable to introduce the term "ecological design of production" and detailed elaboration of this aspect. Artificial aquatic ecosystems - bioponds may serve as one of the objects of ecological design. At the same time bioponds cannot be only an aesthetic function of objects of ecological design, but also directly improve process performance.

**Key words:** bioponds, production, habitat design.

# ЭЛЕКТРООБРАБОТКА ЖИДКОСТЕЙ В НЕОДНОРОДНОМ ПОЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРООКИСИ АНОДНО-РАСТВОРЯЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОДОВ

**Изучены параметры обработки жидкостей в неоднородном поле с использованием процессов электрокоагуляции и электрофлотации. Установлены оптимальные значения объединенного процесса: продолжительность электролиза, доза ионов металлов, объемная плотность тока, объем флотошлама.**

## Введение

**Д**исперсность эмульгированных нефтепродуктов зависит от ряда факторов: состава нефтепродуктов, температуры, размера, формы частиц дисперсной фазы, заряда и эффективного потенциала [1,2]. Эмульсии типа “масло в воде” имеют отрицательный заряд и для их дестабилизации применяются положительные катионы или их гидроксосоединения [1,3]. Для эффективной коагуляции отрицательных частичек нефтепродуктов могут быть применены гидроксосоединения алюминия или железа, полученные электрохимическим путем. Эффективность извлечения нефтепродуктов при этом зависит от количества пропущенного электричества, продолжительности обработки, плотности тока, величины рН, а также вида и концентрации ионов железа и алюминия.

## Материалы и методы исследования

**В** исследованиях использовались эмульсии бензинов марок АИ-93, АИ-95 и дизельного топлива. Реальные системы готовили на технической воде путем приливания необходимого объема бензинов или дизельного топлива с последующим переме-

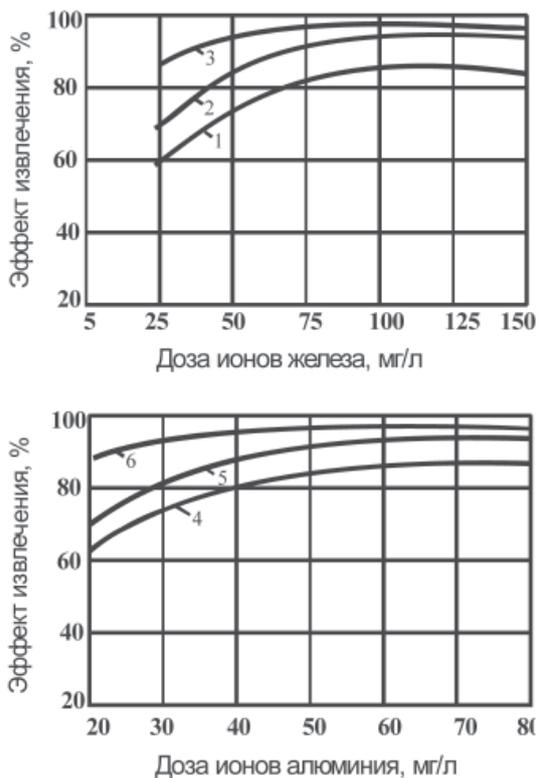
**Г.Ш. Мамедов\***,  
действительный член  
Национальной  
Академии наук  
Азербайджана,  
доктор биологических  
наук, директор  
Государственного  
Комитета по Земле  
и Картографии  
Азербайджанской  
Республики

**Г.А. Гафаров**,  
аспирант  
строительного  
факультета  
Азербайджанского  
университета  
архитектуры  
и строительства



шиванием с помощью магнитной мешалки в течение 0,5 ч. Затем, нерастворившуюся часть вещества отделяли делительной воронкой. Для поддержания постоянной электропроводности растворов добавляли сульфат натрия в количестве 1 г/л. Исследования проводили при температуре 20 °С. Электрохимические реакторы изготовлялись из оргстекла. Пакет электродов при электрокоагуляции собран из групп железных или алюминиевых анодов и катодов из титана с пленочным покрытием из оксидов рутения и кобальта. Анодный блок электрофлотатора был выполнен из плоскопараллельных пластинчатых элементов из магнетита, а катодом служила сетка из нержавеющей стали.

\* Адрес для корреспонденции: faikazeri@rambler.ru



**Рис. 1.** Эффективность извлечения примесей бензинов марок АИ-93 (1,4), АИ-95 (2,5) и дизтоплива (3,6) электрокоагуляцией ионами железа (1-3) и алюминия (4-6) с последующей 10-минутной электрофлотацией.

## Результаты и их обсуждение

В результате предварительных исследований установлено, что наибольшая эффективность очистки может быть достигнута в результате объединения электрокоагуляционного и электрофлотационного методов в один технологический процесс со следующей функциональной принадлежностью: электрокоагуляционный процесс предусматривает извлечение нефтепродуктов и других сопутствующих примесей из водной фазы гидроксидами, а электрофлотационный процесс – отделение гидроксидов от водной фазы, а также доочистку сточной воды от нефтепродуктов электролизом.

Результаты электрокоагуляционной обработки сточных вод с последующей 10-минутной электрофлотацией (рис. 1) показывает значительные преимущества объединенного процесса и в первую очередь высокую эффективность процесса очистки.

Для стабилизации флотационного процесса в качестве флокулянта применялся полиакриламид в дозе 0,5 мг/л [4].

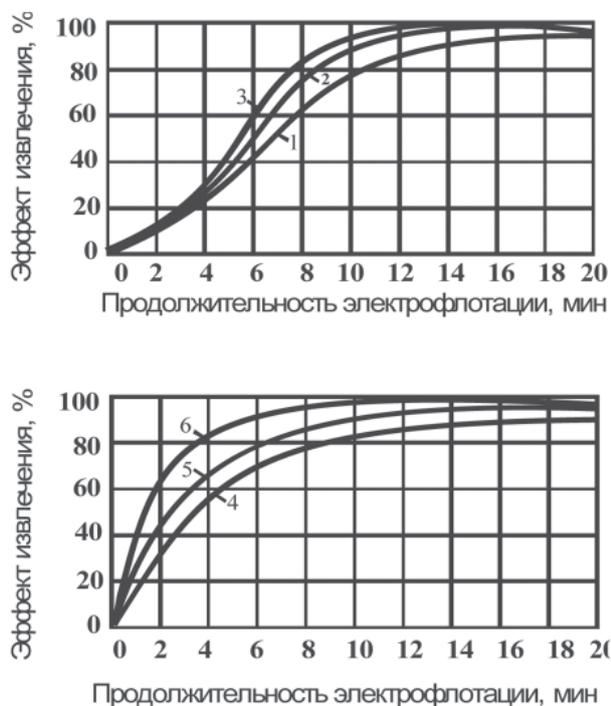
Исследование кинетических зависимостей процесса электрофлотации позволяет сделать важный вывод об оптимальном време-

ни, необходимым для отделения гидроксидов от водной фазы, а также доочистку сточной воды от нефтепродуктов до требуемой степени очистки и, таким образом, избежать лишних затрат и снизить себестоимость процесса обработки.

Снятие кинетических кривых электрофлотации скоагулированных загрязнений бензина различных марок и дизельного топлива при объемной плотности тока 200 А/м<sup>3</sup> проводили с предварительной электрокоагуляцией дозой Fe-иона 80 мг/л или Al-иона 50 мг/л и рН=6. Экспериментальные зависимости представлены на рис. 2.

Эффективность процесса очистки зависит от образования устойчивого флотокомплекса, включающего гидроксид железа (алюминия), капельку эмульсии и пузырьки газа. Для солей железа (III) при концентрации порядка 10<sup>-3</sup> моль/л формируется малорастворимый оксигидрат железа, доля которого при рН=6 практически равна 100%. Согласно литературным данным [5], гидроксид алюминия является малорастворимым при рН=5-7.

Как видно из графиков, электрофлотационное извлечение гидроксидов и эмульсий бензинов протекает довольно интенсивно, кинетические кривые выходят на горизонтальные участки практически за 6-10 минут.



**Рис. 2.** Кинетика извлечения скоагулированных загрязнений бензинов марок АИ-93 (1,4), АИ-95 (2,5) и дизтоплива (3,6) электрофлотацией при объемной плотности тока 200 А/м<sup>3</sup> с предварительной электрокоагуляцией ионами алюминия дозой 50 мг/л (1-3) и железа дозой 80 мг/л (4-6)



**Рис. 3.** Влияние объемной плотности тока на эффект извлечения бензинов марок АИ-93 (1,4,7), АИ-95 (2,5,8) и дизтоплива (3,6,9) при электрокоагуляции ионами железа дозой 50 мг/л и продолжительности электрофлотации, мин: 1,2,3-2; 4,5,6-5; 7,8,9-12



**Рис. 4.** Влияние объемной плотности тока на эффект извлечения бензинов марок АИ-93 (1,4,7), АИ-95 (2,5,8) и дизтоплива (3,6,9) при электрокоагуляции ионами алюминия дозой 50 мг/л и продолжительности электрофлотации, мин: 1,2,3-2; 4,5,6-5; 7,8,9-12

**Таблица 1**

Влияние плотности тока на объемный фактор и коэффициент распределения ( $t_w = 10$  мин)

Объемная плотность тока, А/дм <sup>3</sup>	Объемный фактор	Коэффициент распределения
50	0,028	17
100	0,013	19
150	0,008	22
200	0,0065	30
250	0,005	45
300	0,004	70

Оптимальная продолжительность электрофлотационного процесса составляет 10 минут.

Основной особенностью электрофлотационного процесса является малый размер пузырьков электролитических газов (20-160 мкм) [6], что обеспечивает высокую скорость процесса. Кроме того, пузырьки газа, образованные при электролизе имеют поверхностный заряд, совпадающий по знаку с зарядом электрода с которого он выделяется. Это создает благоприятные условия для сближения дисперсных частиц и образования устойчивого флотокомплекса.

Эффективность электрофлотационного процесса очистки сточных вод определяется также величиной объемной плотности тока. Определение оптимальной плотности тока чаще всего связывают с достижением максимальной степени очистки при фиксированном времени обработки.

Данный параметр определяет объем выделяющихся газов и размер микропузырьков, что является решающим для формирования и последующего отделения его в пенный слой. В процессе исследований объемная плотность тока изменялась в диапазоне от 30 до 300 А/м<sup>3</sup> путем изменения объема электрофлотатора при неизменной величине анодной плотности тока. Результаты исследований представлены на рис. 3 и 4, данные которых позволяют считать, что увеличение объемной плотности тока свыше 200-240 А/м<sup>3</sup> приводит к значительному увеличению газового потока в сточной воде, а это свою очередь ведет к интенсивному перемешиванию системы и возврату части пенного продукта обратно в жидкость. В то же время повышение плотности тока сверх указанного приводит к дополнительному увеличению расхода электроэнергии.

Изучено также влияние объемной плотности тока на условия образования флотационного шлама: объемный фактор и коэффициент распределения (табл. 1)

Как видно из таблицы, рост объема флотошлама, т.е. рост объемного фактора, пре-



восходит увеличение степени извлечения нефтепродуктов из растворов. Объем флотошлама составляет в среднем 1-2% от объема обрабатываемой воды.

## Заключение

**В** результате проведенных исследований стало возможным объединение методов электрокоагуляции и электрофлотации в один технологический процесс с высоким эффектом очистки воды от нефтепродуктов.

## Литература

1. Матвеевич В.А. Электрохимические методы очистки природных и сточных вод. Электронная обработка материалов, 2000, № 5 (205), с. 105-111.
2. Минаева И.А. Гидродинамика электрофлотации нефтесодержащих сточных вод. Вода: химия и экология, № 6, 2009, с.9-14.

## Ключевые слова:

электрокоагуляция,  
электрофлотация,  
нефтепродукты

3. Nabih H.J., Omar A.M.A., Kenawi F.I. Development of a froth flotation process for recovery of used emulsifiable oil. Petroleum science and technology, v.21, №1-2, p.211-219, 2003.
4. Воронина В.М., Трофимова Э.Г., Арбатский В.А., Буряк В.И. Исследование влияния добавок полиакриламида на процесс флотационной очистки сточных вод Ангарского НПЗ. Нефтепереработка и нефтехимия, 1981, № 7, с. 31-32.
5. Jia-Qian, N.J.D.Graham, C.Harward. Coagulation of upland coloured water with polyferric sulphate compared to conventional coagulants. J.Water SRT-Aqua, 1996, v. 45, № 3, p. 143-154.
6. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с.



G.S.Mamedov, G.A.Gafarov

## ELECTROPROCESSING FLUIDS IN A NONUNIFORM FIELD WITH THE USE OF PLATE-SOLUBLE HYDROXIDE ELECTRODES

The parameters of processing fluids in a nonuniform field with the use of electrocoagulation process and electroflotation have been studied. The optimal value of the combined process: the duration of electrolysis, the dose of metal ions, the bulk density of the current volume of photo slurry have been analysed.

**Key words:** electrocoagulation, electroflotation, petroleum