

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	9	
Название статьи		Страницы	Цит.			
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ ТЕРРИТОРИИ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ Мусихина Е.А., Верхотуров В.В.				3-7	0
	ВОДНО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА НОВОСИБИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Двуреченская С.Я., Булычева Т.М., Савкин В.М.				8-13	5
	РАДИАЦИОННО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ Р. СЫРДАРЬЯ, КАЗАХСТАН Жанбеков Х.Н., Мукатаева Ж.С., Лахбаева Ж.А.				14-17	1
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ						
	ГЕОИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЕРРИТОРИИ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА Сваровская Л.И., Алексеева М.Н.				18-22	1
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ МАЛОМУТНЫХ ЦВЕТНЫХ ВОД В СЛОЕ ВЗВЕШЕННОГО ОСАДКА. ЧАСТЬ 1 Журба М.Г.				23-31	0
	КОМБИНИРОВАННАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРТО- И ПАРА-ХЛОРФЕНОЛА В ВОДЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИЛАМП Воробьева Н.И., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б.				32-36	3
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	МИКРОМАСШТАБНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТЕЙШИХ И БАКТЕРИЙ В ХЕМОКЛИНЕ МЕРОМИКТИЧЕСКОГО ВОДОЕМА Быкова С.В., Уманская М.В.				43-49	3
	МЕЖГОДОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЗООПЛАНКТОНА ТАЙШИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА (ЗАПАДНАЯ МОНГОЛИЯ) В ПЕРИОД ЕГО НАПОЛНЕНИЯ Крылов А.В., Дулмаа А., Мендсайхен Б.				50-56	1
	ИНДИКАЦИОННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЦИЛИОФАУНЫ МАЛЫХ РЕК ОКРЕСТНОСТЕЙ Г. ХАБАРОВСК Никитина Л.И., Трибун М.М., Жуков А.В.				57-63	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	ТОНКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ Дербишер Е.В., Черткова М.В., Овдиенко Е.Н., Киреева Т.П., Дербишер В.Е.				64-69	0
	МИКРОСТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЫШЬЯКСЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ Мельников И.О., Подобедов Р.Е., Зайцева Н.В., Родионова С.А.				70-75	2
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОНИКОТИНОИДОВ (ИМИДАКЛОПРИДА, ТИАМЕТОКСАМА, АЦЕТАМИПРИДА) В ВОДЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В.				76-80	2
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ						
	ОБРАЗОВАНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНОГО РАДИКАЛА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КИСЛОРОДОМ В ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ Клюев С.А.				81-84	0
SHORT COMMUNICATIONS						

	ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ Р. КАМЕНКА (ВЛАДИМИРСКАЯ ОБЛАСТЬ) ПО ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИМ И ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ <i>Савельев О.В., Чеснокова С.М.</i>	85-90	0
	АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОМАССЫ ГИДРОФИТОВ НА ПРИМЕРЕ NUNHAR LUTEA <i>Чернова А.М.</i>	91-94	0
	ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОД ПРОТОЧНЫХ ВОДОХРАНИЛИЩ «АЗАТ», «КЕЧУТ», «ЕРЕВАНСКОЕ ОЗЕРО», «АХУРЯН», «ОЗЕРО АРПИ» И «АПАРАН» <i>Дерцян Т.Г., Маргарян Л.А., Пирумян Г.П.</i>	95-100	0
	СОСТАВ, КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАЗВИТИЕ И ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ ЛЬДА ОЗЕРА АРАХЛЕЙ <i>Ташлыкова Н.А.</i>	102-106	1

АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ ТЕРРИТОРИИ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Приведена характеристика водных ресурсов территории Иркутской области с учетом гидрологических и экологических особенностей региона. Обсуждаются проблемы антропогенного воздействия на качественные и количественные показатели водных ресурсов.

Введение

Территория Иркутской области богата колоссальными запасами пресной воды. Кроме крупнейшего мирового хранилища пресной воды – озера Байкал – на территории Иркутской области расположено 229 озер общей площадью зеркала 7732,5 км². В первую очередь это относится к крупнейшему озеру планеты – Байкалу. Речная сеть Иркутской области представлена бассейнами крупных рек: Ангара, Лена, Нижняя Тунгуска и их многочисленными притоками (Витим, Киренга, Иркут, Кута и др.). Всего в области насчитывается более 65 тыс. рек, речушек и ручейков, имеющих суммарную длину 309 355 км [1]. Реки обеспечивают водой промышленные предприятия, а некоторые из них служат основным источником питьевого водоснабжения крупных городов. На хозяйственные нужды используется менее 1 % суммарного речного стока. Благодаря своей полноводности и особому гидрологическому режиму многие реки представляют интерес для гидроэнергетического строительства. На некоторых из них (Ангара, Мамакан) уже возведены гидроэлектростанции и созданы водохранилища с суммарным объемом воды свыше 200 км³, на других (Лена, Витим, Киренга) строительство гидроэлектростанций только предполагается. В Иркутской области имеются крупные запасы подземных минеральных (с минерализацией более 2 г/л), питьевых вод (до 1 г/л), которые распространены по всей территории области, залегают в толщах пород (на глубинах 30-350 м), определяющих мощность водоносных горизонтов, их химический

Е.А. Мусихина*,
кандидат технических наук, доцент кафедры архитектурного проектирования, ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет

В.В. Верхотуров,
доктор биологических наук, профессор кафедры химии и пищевой технологии, ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет

состав (минерализацию) и температурный режим. Основные запасы открытых подземных вод сосредоточены и защищены от техногенного загрязнения.

Общие прогнозные ресурсы подземных пресных вод в области оцениваются в 500-1000 м³/с. В настоящее время суммарный водозабор с подземных горизонтов не превышает 4,5 м³/с, что составляет 0,5 % возможного. В пределах Иркутской области разведано 230 источников и скважин с минеральной водой, которую целесообразно применять для лечебно-оздоровительных целей. По своим качествам она не уступает воде источников знаменитых здравниц Северного Кавказа. В настоящее время на базе некоторых источников минеральных вод работают курорты, ведомственные профилактории и пансионаты. Кроме того, производится разлив питьевых лечебно-столовых минеральных вод под соответствующими названиями: «Иркутская», «Ангарская», «Братская».

Очевидно, что расположение населенных пунктов и крупных производств на берегах основных рек области, оказывает негативное воздействие на объем и качественные показатели водных ресурсов.

Цель настоящей статьи – оценить состояние и показатели антропогенного воздействия на водные ресурсы территории Иркутской области.

Результаты и их обсуждение

Основной водной артерией Иркутской области является Ангара, водный режим которой во многом определяется Байкалом, ежегодно отдающим реке более 60 км³ достаточно чистой пресной воды. Река, на расстоянии 55 км от истока перекрытая плотиной Иркутской ГЭС, образует Иркутское водохранилище. Площадь водох-

* Адрес для корреспонденции: elena.science@yandex.ru

ранилища – 154 км², длина береговой полосы – 300 км, объем водной массы – 2,1 км³. Режим стока реки Ангары от г. Иркутска до Братской ГЭС зависит от режима работы Иркутской ГЭС [1]. Братское водохранилище образовано в 605 км ниже по течению реки. Площадь водного зеркала – 5470 км², полный объем – 169,3 км³, протяженность береговой линии – 6000 км. Замыкает каскад ГЭС, расположенных на реке Ангаре, Усть-Илимское водохранилище, образованное плотиной, перекрывающей Ангару на 1026 км от истока. Площадь водной поверхности – 1922 км², полный объем – 58,93 км³, длина береговой линии – 2500 км [1].

Река Лена – единственная крупная река, не имеющая гидротехнических сооружений, существенно влияющих на ее водоток, берет начало на западном склоне Байкальского хребта на высоте 1470 м над уровнем моря, в 10 км от берега Байкала. Протяженность от истока до устья 4270 км, общая площадь водосборного бассейна – 2425 км², среднегодовой сток – 1400 м³/с [1]. Речная сеть этой территории области принадлежит к бассейну моря Лаптевых. В 1962 г. на реке Мамакан, являющейся левым притоком реки Витим бассейна р. Лены, для нужд горнодобывающей промышленности была построена Мамаканская ГЭС, водохранилище которой расположено в 206,8 км от истока реки Мамакан. Его длина – 30 км, наибольшая ширина 500 м, площадь зеркала при НПУ – 10,82 км², полный объем – 197,3 млн. м³ [1]. На территории области берет свое начало р. Нижняя Тунгуска, которая является правым притоком Енисея. Нижняя Тунгуска имеет длину 2960 км, площадь водосборного бассейна – 470 тыс. км² [1].

Большинство сельских населенных пунктов, поселков городского типа и небольших городов (Алзамай, Байкальск, Вихоревка, Саянск, Слюдянка, Усть-Кут и др.) области и практи-

Ключевые слова:

водные ресурсы, антропогенное воздействие, загрязнение

чески все населенные пункты округа используют для водоснабжения преимущественно подземные воды. Доля подземных вод в хозяйственно-питьевом водоснабжении по районам Иркутской области в среднем составляет 23,2 %, в автономном округе – 96,9 %. Объясняется такая разница в использовании подземных вод тем, что в округе отсутствуют городские поселения, а наиболее крупные города – водопотребители Иркутской области, в которых сосредоточено до 60 % населения области, расположены у р. Ангары, традиционно используют для водоснабжения поверхностные воды реки, берущей в истоке байкальскую воду.

По данным территориального отдела водных ресурсов Федерального Агентства водных ресурсов МПР России, суммарный забор воды из природных водных объектов составил 1,15 млрд. м³ и увеличился с каждым годом (табл. 1). В структуре водопотребления преобладает расход на производственные нужды – 80,7%, на хозяйственно-питьевые нужды затрачивается 16,7%, на орошение, обводнение и сельскохозяйственное водоснабжение – 0,3%. Объем оборотной и последовательно используемой воды составляет 75,8% общего производственного потребления.

Иркутская область – территория, на которой расположены крупные производства химического, металлургического, горно-перерабатывающего профиля, которые являются источниками значительного количества загрязняющих веществ, поступающих со сточными водами в водные объекты (табл. 2). Наибольшее количество поверхностной воды забирают промышленные предприятия (76%) и предприятия ЖКХ (23%). В отношении подземных вод прослеживается обратное соотношение: предприятия ЖКХ потребляют 47%, промышленные предприятия – 40%. Хотя в целом доля подземных вод

Таблица 1

Использование водных ресурсов на территории Иркутской области, млн. м³

Потребители воды	Забрано воды	Использовано пресной воды	Сброшено сточных вод			
			загрязненных	нормативно-чистых	нормативно-очищенных на сооружениях очистки	всего
Всего	1150,7	1008,4	560,9	295,7	90,7	947,4
Сельское хозяйство, охота и лесное хозяйство	1,0	1,6	–	–	–	–
Добыча полезных ископаемых	61,7	58,9	7,5	4,3	9,0	20,7
Обрабатывающие производства	425,1	390,3	304,1	25,1	76,0	405,1
Производство и распределение электроэнергии, газа и воды	648,5	538,4	236,9	266,3	5,6	508,9
Предоставление прочих коммунальных, социальных и персональных услуг	–	–	9,4	–	–	9,4



Таблица 2

Содержание наиболее весомых загрязнителей в водах Иркутской области

Загрязнители	2000	2005	2008	2009	2010	2010 в % к 2009
Сульфаты, тыс. тонн	71,2	62,2	65,3	54,3	59,7	109,9
Хлориды, тыс. тонн	320,3	288,0	279,3	325,8	353,1	108,4
Аммонийный азот, тонн	2062,1	1280,8	1221,1	1134,4	1163,7	102,6
Нитраты, тонн	7784,2	20041,9	9830,6	10060,8	9328,8	92,7
Жиры и масла, тонн	1055,0	831,5	730,3	773,8	328,6	42,5
Фосфор, тонн	566,0	613,7	736,9	696,9	604,5	86,7
Ртуть, кг	98	113	19	12	8,8	73,3

в водоснабжении городов невелика и составляет: Иркутск – 2%; Ангарск – 2%; Усолье-Сибирское – 0,3%; Братск – 16%; Усть-Илимск – 11%. Города Черемхово и Шелехов используют только поверхностные воды из Братского и Иркутского водохранилищ [1]. Вопрос организации водоснабжения подземными водами таких приангарских городов, как Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Братск, Усть-Илимск, жизненно важен, учитывая сложившееся и прогнозируемое загрязнение реки Ангары, Братского и Усть-Илимского водохранилищ. Проблема обостряется тем, что даже территория разведанных месторождений подземных вод постепенно застраивается садоводствами, турбазами, зонами отдыха, что также является показателем неэффективности использования природных ресурсов.

Предприятия топливно-энергетического комплекса, химии и нефтехимии, металлургического, деревообрабатывающего и целлюлозно-бумажного производств – наиболее водоемкие производства, расположенные на берегах р. Ангаре и ее притоках. Основными загрязняющими веществами сточных вод (помимо специфических, характеризующих промышленные стоки) являются сульфаты, хлориды, фосфор, нитраты, азот аммонийный, нитриты, железо, медь, цинк, хром, фтор, СПАВ, жиры, масла и нефтепродукты [2]. Так, со сброшенными сточными водами в 2009 году поступило:

- ◆ сухой остаток – 199,16 тыс.т; БПК полн. – 5,55 тыс.т; взвешенные вещества – 5,88 тыс.т;
- ◆ хлориды – 325,75 тыс.т, сульфаты – 54,30 тыс.т, нитраты – 10,06 тыс.т; азот аммонийный – 1,13 тыс.т; фосфор общий – 0,71 тыс.т;
- ◆ железо – 80,56 т; натрий – 125,17 т; алюминий – 11,05 т; магний – 2,79 т; марганец – 7,19 т; цинк – 4,08 т; медь – 1,82 т; никель – 0,38 т; ртуть – 11,8 кг;
- ◆ фтор – 56,55 т;
- ◆ органические соединения: лигнин сульфатный – 7,13 тыс.т; жиры и масла – 773,81 т; метанол – 128,31 т; нефтепродукты – 81 т;

СПАВ – 41,82 т; хлороформ – 32,94 т; формальдегид – 16,87 т; скипидар – 0,297 т; фенолы – 3,33 т; танин – 0,59 т;

◆ органические сернистые соединения – 0,14 т, сероводород – 0,19 т.

Следует отметить, что 99,5% сточных вод, прошедших через очистные сооружения (рис. 1), не соответствуют предельно допустимым сбросам (ПДС). Очевидно, причины ненормативной очистки тривиальны: перегрузка очистных сооружений (по гидравлике и концентрации загрязняющих веществ); устаревшая технология очистки; моральное и физическое старение очистных сооружений.

В поверхностные водные объекты Иркутской области в 2009 году сброшено следующее количество сточных вод: в бассейн р. Ангара – 892,41 млн. м³; в бассейн оз. Байкал – 4,6 млн. м³; в бассейн р. Лена – 18,98 млн. м³. Наблюдаемое уменьшение поступления сточных вод в бассейн оз. Байкал объясняется временным прекращением сброса сточных вод в озеро с 05.09.2008 г. на ОАО «Байкальский ЦБК». Значительное снижение количества сброшенной сточной воды в бассейн р. Лена связано с наблюда-

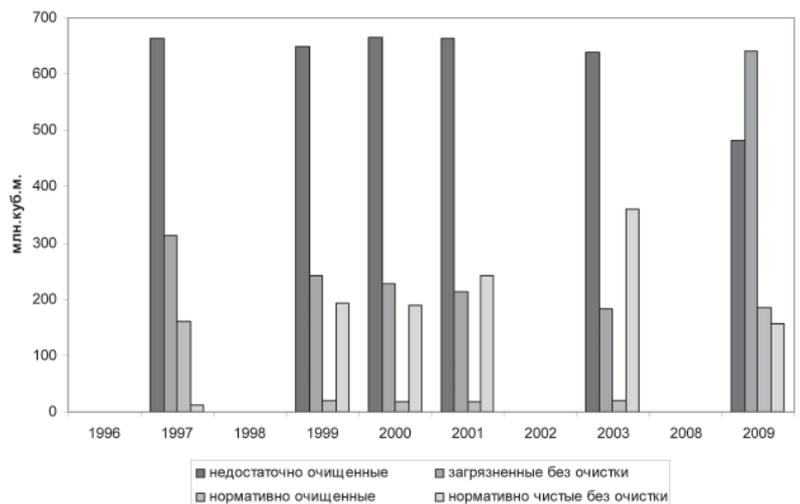


Рис. 1. Показатели водоотведения.



емом в отчетном году низким объемом промывки золотосодержащих песков на месторождениях, расположенных на водосборах Лена-Витим и Лена-Олекма, на дражных полигонах, карьерах, шахтах, участках раздельной добычи, отвалах месторождений. Кроме того, имело место уменьшение количества разрабатываемых участков, а также снято с учета три предприятия – ЗАО "Чаразото", ООО "Даксиб", ООО "Громовский" [2]. В водных потоках многие химические элементы мигрируют преимущественно во взвешенной форме, что сказывается на мутности воды. Вместе с тем, появление небольшого количества техногенной взвеси с очень высокими массовыми содержаниями химических элементов также приводит к значительному загрязнению, однако в этих случаях в периоды увеличения мутности (например, половодье) может регистрироваться уменьшение загрязнения. Общая концентрация химических элементов в растворенной форме, складывающаяся из суммы неорганических и органических компонентов, в условиях загрязнения определяется, прежде всего, степенью разбавления речной водой поступающих стоков, а также взаимодействием в системе «вода – биота – твердое вещество». Химические элементы, связанные с взвешенным веществом, могут присутствовать в виде геохимически подвижных форм: сорбированных, связанных с органическим веществом, гидроксидами железа и марганца, карбонатами; и в виде неподвижных форм – сульфидов, силикатов, входят в состав решеток неразложившихся обломочных и глинистых минералов (кристаллическая форма). Все эти формы выявляются фазовым химическим анализом [3, 4]. Таким образом, влияние городов на водные системы определяется тремя основными факторами [5]: 1) вовлечением во влагооборот больших масс воды, которые после их

использования, приобретая иной химический состав, сбрасываются в гидрографическую сеть; 2) климатическими изменениями, связанными с загрязнением атмосферы, нарушением теплового режима и воздушной циркуляции; 3) изменением условий формирования стока и характера русловых процессов.

Водоподача и водоотведение составляют главные элементы водного баланса городских территорий, резко изменяя его природные составляющие. Городские территории отличаются принципиально иным характером эрозии и увеличением твердого стока. Территории городов оказывают влияние на характер русловых процессов из-за целенаправленного преобразования морфологии русел, берегов и пойм за счет мелиорирования территории, канализации или засыпки отдельных ее участков, создания каналов, плотин и других гидротехнических сооружений.

Специфический гидрологический режим, определяемый характером водного баланса и источников загрязнения, а также своеобразие руслового процесса в условиях города приводят к изменению геохимического облика водных систем в зоне его воздействия, что проявляется в преобразовании (изменение основных физико-химических параметров воды и донных отложений, трансформация гидробиоценозов) и формировании техногенных потоков рассеяния химических элементов в различных компонентах водных систем. В результате техногенного рассеяния происходят резкие изменения основных физико-химических и биологических параметров водных систем. Главное изменение водных масс, связанное с воздействием городов, проявляется в перестройке их гидрохимического облика не только типа и группы, но даже класса воды. На сравнительно небольшой и однородной в ландшафтном отношении территории наблюдается резко выраженная мозаичность гидрохимического состава воды. Подобная ситуация в природных условиях практически не фиксируется. Трансформация состава вод происходит на общем фоне заметного возрастания минерализации воды, связанного с увеличением содержания хлоридов, сульфатов, калия, фосфатов, соединений азота и натрия. Увеличение количества дисперсных частиц (мутности) – один из показателей техногенного воздействия. Более того, в условиях повышенных температур токсическое воздействие некоторых металлов может быть более острым и быстрым, происходит более активное включение их в пищевую цепь. Синтетические органические соединения

(фенолы, нефтепродукты, СПАВ и др.) оказывают огромное влияние на миграцию химических элементов, что провоцирует негативные экологические последствия.

Существенные изменения отмечаются и в другом важнейшем компоненте водных систем – донных отложениях, определяющих многие важные черты качественных характеристик природных вод. В водоемах и водотоках в зонах влияния городов отмечаются своеобразные донные отложения – техногенные илы, для которых характерны тонкодисперсный состав, повышенная пластичность, иногда желеобразная консистенция, наличие частиц техногенного происхождения, маслянистость, специфический запах (фекальный, нефтяной, сероводородный), окраска темных и пепельных тонов. Качественные и количественные характеристики потоков будут определяться технологическим режимом источников загрязнения.

Заключение

Водные ресурсы Иркутской области являются одним из наиболее ценных природных богатств, поэтому проблема рационального природопользования не утратила своей актуальности. Очевидно, что решение данного вопроса зависит, главным

образом, от государственного контроля за соблюдением нормативно-правовых документов и технологических процессов рационального природопользования с учетом экологических особенностей региона.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2010 году». – Электронный ресурс. 125 с.
2. Ежегодники качества поверхностных вод и эффективности проведенных водоохраных мероприятий по территории деятельности Иркутскгидромета за 1993-2005 гг. в II-х чч.
3. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Саег, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
4. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. 4th Edition. – Boca Raton, FL: Crc Press, 2010. – 548 с.
5. Мусихина Е.А. Оценка водных ресурсов территории Иркутской области / Е.А. Мусихина, О.М. Мусихина // Современные наукоемкие технологии. Москва, 2010. № 6. С. 95-104.



E.A. Musikhina, V.V. Verkhoturov

ANTHROPOGENIC IMPACT ON WATER RESOURCES IN IRKUTSK REGION

The characteristic of water resources in the Irkutsk region, taking into account hydrological and ecological features of the region has been carried out. The problems of anthropogenic load on the quality and quantity of water resources have been discussed.

Key words: water resources, anthropogenic impact, pollution

ВОДНО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА Новосибирского водохранилища

Проведен анализ изменения качества воды по акватории Новосибирского водохранилища по интегральным (комплексным) показателям для химических веществ, характерных для данного водоема, и по обобщенным оценочным баллам для отдельных приоритетных химических ингредиентов в сезонном разрезе за период 2005-2010 гг.

Введение

Работа связана с одной из важнейших фундаментальных проблем гидрохимии – выявлением причинно-следственных связей, определяющих динамику и направление процессов формирования химического состава поверхностных природных вод, и факторов, влияющих на изменение их гидрохимического и гидробиологического режимов. Решение этой проблемы особенно актуально для разработки стратегии водопользования и охраны водных ресурсов.

Новосибирское водохранилище, расположенное на юге Западной Сибири – природно-техногенная система, созданная в середине XX века в бассейне Верхней Оби. Новосибирское водохранилище на р. Обь (рис. 1) – самый крупный искусственный водоем на территории Российской Федерации в Западной Сибири. Это водоем равнинного типа с малой регулирующей призмой (полный объем 8,8 км³, полезный объем 4.4 км³), неглубокий (средняя глубина 9 м, максимальная – 22 м), относящийся к высокопроточным водоемам (средний коэффициент водообмена 6,6). Проблема качества воды в водохранилище стала особенно актуальна в последние годы, когда возросла его роль как источника питьевой воды. Это повлекло более серьезные требования не только к рациональному количественному распределению воды, но и к ее

С.Я. Двуреченская*,

кандидат химических наук, доцент, ученый секретарь, Новосибирский филиал ФГБУН Института водных и экологических проблем СО РАН

Т.М. Булычева,

начальник отдела по контролю природных и сточных вод, ФГУ «ВерхнеОбь-регионводхоз»

В.М. Савкин,

доктор географических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем СО РАН



качественному составу, как правило, связанному с интенсивным хозяйственным освоением территорий, прилегающих к водохранилищу [1]. Именно поэтому особое значение приобретают исследования качества воды водохранилища и его влияние на гидрохимический режим нижнего бьефа.

Материалы и методы исследования

Натурные исследования проводились в основных створах в верхней, средней и нижней частях водохранилища и в устьях основных притоков [2]. Отбор проб воды проводили батометром Молчанова с борта теплохода, а в зимнее время – со льда с глубины 0,6 h, где h – глубина водохранилища в точке отбора. В отдельных случаях отбор проб проводили с нескольких глубин (2-х или 3-х точечным методом) [3]. Пробы воды отбирались, как правило, ежемесячно, в ряде случаев 2-3 раза в месяц. Химико-аналитические работы выполнялись в аккредитованном отделе по контролю качества

* Адрес для корреспонденции: dvur@ad-sbras.nsc.ru, dvur@iwep.nsc.ru

природных и сточных вод ФГУ «Верхне-Обьрегионводхоз» Федерального агентства водных ресурсов РФ по стандартным методам анализа природных вод [4].

Результаты и их обсуждение

Исследование качества воды Новосибирского водохранилища и водно-экологических особенностей формирования его гидрохимического режима, влияния водохранилища на качество воды нижнего бьефа проводилось на основе анализа концентраций химических веществ и расчета интегральных показателей качества воды. Оценка состояния загрязненности поверхностных вод за период 2006–2010 гг. проводилась на основе статистической обработки результатов химических анализов и показателей комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод, рассчитываемых в соответствии с [5]. За основу принимался комбинаторный индекс загрязненности воды (**КИЗВ**) за год, учитывающий число случаев и кратность превышения нормативных значений ПДК для каждого химического ингредиента в течение конкретного года. Отнесение к определенному классу качества воды проводилось с учетом КИЗВ и оценочных баллов загрязненности по каждому ингредиенту (критические показатели загрязненности – **КПЗ**), а также количества учтенных в оценке показателей загрязненности в соответствии с РД 52.24.643–2002. Для расчета комбинаторного

Таблица 1

Сопоставление КИЗВ и классов качества воды на входном створе Новосибирского водохранилища и нижнем бьефе гидроузла

Годы	Входной створ		Нижний бьеф	
	КИЗВ	Класс качества	КИЗВ	Класс качества
2006	53,23	очень загрязненная	44,55	загрязненная
2007	47,84	очень загрязненная	34,29	загрязненная
2008	46,52	очень загрязненная	39,74	загрязненная
2009	42,18	очень загрязненная	43,29	грязная
2010	41,56	очень загрязненная	39,50	очень загрязненная

индекса загрязненности воды и оценки класса качества воды был использован обязательный перечень ингредиентов, включающий следующие 15 показателей: растворенный в воде кислород, органическое вещество (по значению БПК₅, ХПК), фенолы, нефтепродукты, нитрит-ионы, нитрат-ионы, ионы аммония, железо общее, ионы меди, цинка, никеля, марганца, хлориды, сульфаты.

Как видно из табл. 1, значения КИЗВ воды в нижнем бьефе водохранилища, по сравнению с входным створом, уменьшались в 2006–2008 гг. и в 2010 г. и увеличивались в 2009 г. Наибольший вклад в общую оценку степени загрязненности воды во входном створе вносили ионы железа, марганца и меди, которые достигали уровня критических показателей загрязненности. В нижнем бьефе наибольший вклад в общую оценку степени загрязненности воды также вносили ионы железа, марганца и меди, но уровень КПЗ они достигали лишь в 2009–2010 гг., что и повлияло на класс качества воды, т.к. класс качества воды, как уже было указано, опре-

Рис. 1. Схема Новосибирского водохранилища.



деляется как с учетом значений КИВЗ, так и количества КПЗ.

Табл. 1 иллюстрирует, что во входном створе вода водохранилища характеризуется как «очень загрязненная», а в нижнем бьефе, в основном, уже как «загрязненная». Обращает на себя внимание, что в 2009 г. класс качества воды в нижнем бьефе определяется как «грязная». Это понижение класса качества воды можно объяснить тем, что уровни ионы железа, а в нижнем бьефе – ионы железа, марганца и меди. Следует отметить, что, как показывают многолетние исследования, для бассейна Верхней Оби содержание целого ряда химических веществ зависит не только от антропогенной нагрузки, но и от природных факторов, контролирующих поступление химических веществ в поверхностные воды [6, 7]. Поэтому к характеристике «класса качества воды» и оценке степени загрязненности следует подходить весьма осторожно, поскольку в этот показатель заложены значения как антропогенной, так и природной составляющей концентраций веществ.

Тем не менее, оценка состояния загрязненности воды Новосибирского водохранилища за период 2006–2010 гг. по принятым интегральным показателям подтверждает вывод о позитивной, в основном, роли водохранилища в формировании качества воды в нижнем бьефе по химическим показателям. Химический состав воды в Новосибирском водохранилище формируется, в основном, за счет основного притока р. Обь. Поступление химических веществ с речной водой в приходной статье баланса является преобладающим (93–95 %), т.е. на долю боковых притоков и диффузионного стока приходится незначительная часть. Новосибирское водохранилище не принадлежит к числу крупных водоемов, является неглубоким и достаточно проточным, поэтому химический состав воды нижнего бьефа определяется,

Ключевые слова:

Новосибирское водохранилище, качество воды, загрязнение

прежде всего, стоком основной реки, на который могут накладываться при определенных условиях внутриводоемные процессы. Однако отдельные повышенные концентрации химических веществ в воде водохранилища и нижнем бьефе могут свидетельствовать об эпизодических техногенных загрязнениях. Так, в 2009 г. были зафиксированы повышенные концентрации ионов железа, марганца и меди в нижней части водохранилища, подверженной повышенной антропогенной нагрузке со стороны городов Бердск и Искитим, что и определило класс качества воды в нижнем бьефе. Наблюдающееся в водохранилищах улучшение качества воды подтверждают и литературные данные [8]. Известно, что крупные водохранилища при прочих равных условиях улучшают качество речной воды и выравнивают его в сезонном разрезе. Причем акцент делается именно на том, что основные изменения в нижнем бьефе связаны с выравниванием химического состава воды по сезонам года по сравнению с естественными условиями; при этом поступление питательных веществ (азота, фосфора и др.) в нижний бьеф, как правило, уменьшается, так как они задерживаются в водохранилище. Основным условием поддержания необходимого качества воды в водохранилищах, как и в других водоемах, является прекращение сброса в них промышленных и коммунальных сточных вод без надлежащей очистки. Выполненный анализ позволяет судить о роли водохранилища в формировании качества воды лишь в целом за годовой период и не дает возможности оценить динамику формирования гидрохимического режима по отдельным химическим веществам. Для более полной оценки роли водохранилища представляется целесообразным провести анализ по отдельным химическим ингредиентам в сезонном разрезе по всей акватории водохранилища. Характеристикой загрязненности воды по конкретному химическому веществу является обобщенный оценочный балл (**ООБ**), учитывающий частоту и кратность превышения ПДК для каждого ингредиента. Чем больше значение ООБ, тем с большей частотой и в большей степени наблюдается кратность превышения ПДК для данного вещества. Значения ООБ для приоритетных химических веществ по акватории водохранилища в разные гидрологические сезоны за период 2005–2010 гг. приведены в *табл. 2*. Анализ данных *табл. 2* и *рис. 1* позволяет сделать следующие выводы: по железу, меди и марганцу наблюдается характерная повторяемость среднего уровня по акватории водохранилища в течение всех



Таблица 2

Обобщенные оценочные баллы для комплекса показателей качества воды Новосибирского водохранилища (сезонные особенности за период 2005-2010 гг.)

Показатели качества воды	Сезон/створы	Обобщенные оценочные баллы для ингредиентов							
		Камень-на-Оби	Выше Спирино – Чингисы	Спирино – Чингисы	Ордынское – Н.Каменка	Боровое – Быстровка	Ленинское – Сосновка	Верхн. бьеф	Нижн. бьеф
железо общее	Зима	8,16	д/о	8,68	8,04	5,08	9,6	9,4	8,24
	Весна	10,1	9,91	9,64	8,76	9,14	9,78	9,76	9,86
	Лето	8,92	9,28	8,6	8,18	8,08	8,24	8,46	8,36
	Осень	8,18	8,84	8,0	8,08	7,18	8,44	8,2	8,08
медь (Cu ²⁺)	Зима	9,04	д/о	9,76	8,8	8,48	10,0	8,76	8,8
	Весна	8,94	8,88	8,76	9,04	8,76	8,64	9,48	9,4
	Лето	8,84	8,72	8,9	8,34	8,82	8,91	8,9	8,5
	Осень	8,96	8,86	9,28	8,44	9,1	9,24	8,5	9,35
марганец (Mn ²⁺)	Зима	12,0	д/о	10,7	10,7	8,62	8,71	9,32	8,72
	Весна	8,32	8,22	8,16	9,52	8,92	8,8	9,84	9,24
	Лето	8,18	8,54	8,18	8,05	7,54	8,64	7,52	8,94
	Осень	8,4	6,98	8,12	8,28	8,24	8,72	6,5	8,96
органическое вещество (по БПК ₅)	Зима	6,4	д/о	6,12	6,4	7,04	6,17	6,04	6,32
	Весна	6,69	5,40	6,48	6,91	6,83	6,98	6,48	5,84
	Лето	6,29	5,86	6,85	6,0	5,99	5,92	5,76	6,16
	Осень	6,2	7,01	7,08	6,33	6,17	6,45	5,72	6,88
нитриты (NO ₂ ⁻)	Зима	–	д/о	–	–	–	–	–	1,08
	Весна	1,44	–	1,81	–	1,88	–	3,02	2,11
	Лето	–	–	–	1,27	–	–	–	3,4
	Осень	–	–	–	–	–	–	2,93	1,33
азот аммонийный (NH ₄ ⁺)	Зима	2,58	д/о	–	2,27	3,0	5,48	2,15	1,38
	Весна	2,96	4,93	3,74	5,27	4,46	1,52	4,17	3,72
	Лето	1,73	–	1,56	1,85	–	–	2,82	1,43
	Осень	–	–	1,71	–	–	–	–	–
фенолы	Зима	7,21	д/о	3,27	2,88	7,0	2,45	2,05	3,29
	Весна	6,92	1,81	2,59	7,24	7,92	5,0	–	3,74
	Лето	5,98	2,83	7,11	6,1	5,33	6,02	2,75	3,01
	Осень	7,03	–	6,95	4,64	7,21	4,18	3,1	3,15
нефте-продукты	Зима	3,98	д/о	3,65	4,53	8,0	3,73	3,68	5,98
	Весна	5,24	–	3,26	2,27	3,69	2,77	3,18	3,42
	Лето	1,82	2,38	2,21	2,31	3,98	–	–	1,67
	Осень	3,3	3,22	3,99	2,87	4,55	4,70	–	2,66

д/о – данные отсутствуют;

« – » – превышения ПДК не обнаружено.

гидрологических сезонов; аналогично и для значения БПК₅, кроме отличия в уровне загрязненности (для БПК₅ – низкий). Для нитритов и аммонийных соединений в большинстве случаев превышение ПДК отсутствовало либо было единичным или неустойчивым с низким уровнем загрязненности. Лишь в отдельных случаях (паводковый и зимний периоды) имел место средний уровень загрязненности в средней и нижней частях водохранилища.

Рис. 2 и 3 в качестве примера иллюстрируют динамику загрязненности водохранилища по значениям ООБ для фенолов и нефтепродуктов.

На рис. 2 представлено изменение загрязненности водохранилища по обобщенным оценочным баллам для фенолов. По значениям ООБ для них наблюдается устойчивая повторяемость загрязненности среднего уровня в верхней и средней частях водохранилища, переходящая в неустойчивую повторяемость с низким уровнем загрязненности в нижней части водохранилища.

Рис. 3 иллюстрирует изменение загрязненности водохранилища по ООБ для нефтепродуктов. По этим значениям наблюдается единичная или неустойчивая повторяемость загрязненности низкого уровня по всей акватории водоема во все гидрологические сезо-

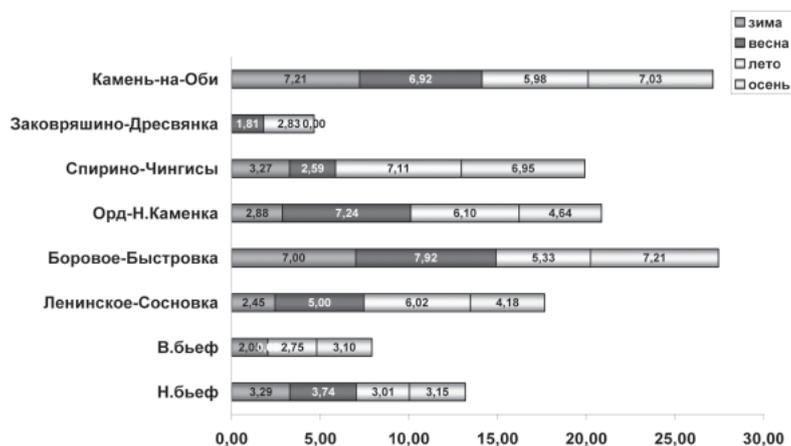


Рис. 2. Изменение обобщенных оценочных баллов для фенолов по акватории Новосибирского водохранилища в сезонном разрезе 2005–2010 гг.

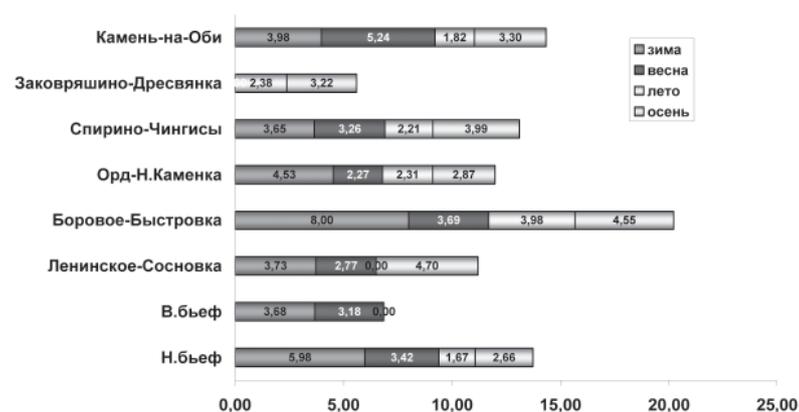


Рис. 3. Изменение обобщенных оценочных баллов для нефтепродуктов по акватории Новосибирского водохранилища в сезонном разрезе 2005–2010 гг.

ны, кроме зимнего периода в средней и нижней частях водохранилища. Так, для средней части имеет место устойчивая повторяемость низкого уровня, а для нижней части водохранилища – характерная среднего уровня.

Как для фенолов, так и для нефтепродуктов выделяется створ Боровое – Быстровка в нижней части водохранилища (рис. 1) повышенными значениями ООБ в сравнении с одноименными значениями на остальной акватории водохранилища. На данном участке водохранилища расположен мелководный и достаточно широкий Ирменский плес, характеризующийся высокой степенью зарастания высшей водной растительностью и размывом берегов под воздействием волн от ветров господствующей ЮЗ четверти. Кроме того, исследуемый период времени 2008–2009 гг. был наиболее маловодным. В целом эти факторы способствуют накоплению загрязняющих веществ и ухудшению качества воды в водохранилище.

Особенности изменения гидрологического режима водохранилища в многолетнем аспекте оказывают влияние на формирование водных экосистем, процессы эвтрофирования водоема, его биопродуктивность, гидрохимию и качество воды в отдельные годы и сезоны. Сравнительный анализ гидрологического режима Новосибирского водохранилища за многолетний, годовой и сезонный периоды показывает, что наблюдается увеличение повторяемости маловодных лет и проявление маловодных циклов от 2 до 4 лет, а также уменьшение водности весеннего сезона. В многолетнем разрезе происходит постоянное снижение среднегодовой величины водности. Наблюдается уменьшение коэффициентов водообмена в водохранилище за весенние сезоны и в целом за год. Среднегодовой коэффициент водообмена в последние годы – 6,43 при среднемноголетнем – 6,62, коэффициенты водообмена в весенние сезоны составляют от 3,03 до 3,11. Как показывает анализ, режим уровней воды в водохранилище и его основные фазы по годам отличаются как по продолжительности, так и по срокам начала и окончания. В течение последних 20 лет наблюдается значительное сокращение продолжительности стабилизации уровня воды на отметке **НПУ** (нормальный подпорный уровень), которая в отдельные годы была в 2 раза меньше среднемноголетней величины. При обеспеченности по водности зимней межени более 60 %, возможен годовой дефицит водных ресурсов полезного объема водохранилища от 1,0 до 1,5 км³. В современных условиях это приводит к вынужденному понижению уровня водохранилища ниже **УМО** (уровень мертвого объема) в марте-апреле от 0,5 до 1,5 м. За период существования водохранилища сработка уровня воды ниже **УМО** перед весенним наполнением водохранилища наблюдалась в 32 годах из 50. Однако если в начальный период существования водохранилища понижение уровня воды (кроме экстремально маловодного периода 1981–1982 гг.) носило эпизодический характер, то в последние годы снижение уровня воды ниже **УМО** происходит практически ежегодно. Приведенные особенности гидрологического режима во многом определяют динамику и направление процессов формирования химического состава поверхностных природных вод и факторов, влияющих на изменение их гидрохимического и гидробиологического режимов. В дальнейшем представляет несомненный интерес выявление взаимосвязей значений комплексных показателей степени загрязненности воды (в т.ч. и обобщенных оценочных баллов для

отдельных приоритетных химических ингредиентов) и гидрологических параметров (водности года, годовых и сезонных коэффициентов водообмена, уровней воды водохранилища).

Заключение

Оценка качества воды водохранилищ по принятым в настоящее время комплексным интегральным показателям не отражает истинную картину загрязненности воды, т.е. отнесение воды к определенному классу качества следует считать условным, т.к. эти показатели не дают возможности разделить вклад природной и антропогенной составляющих. Более корректно было бы сопоставление концентраций химических веществ с региональными фоновыми значениями. Тогда можно было бы совершенно четко вычленив вклад антропогенного загрязнения. На это, как нам кажется, и должны быть направлены дальнейшие усилия.

Литература

1. Савкин В.М. Эколого-географические изменения в бассейнах рек Западной Сибири (при крупномасштабных водохозяйственных мероприятиях). Новосибирск: Наука, 2000. 152 с.
2. РД 52.24.309-2004. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Роскомгидромета. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2005.

3. Двуреченская С.Я. О влиянии сезонного фактора на формирование качества воды Новосибирского водохранилища в условиях изменения природно-техногенной ситуации // Сибирский экологический журнал, 2006. Вып. 6. С. 803-808.

4. Перечень методик, внесенных в государственный реестр методик количественного химического анализа / часть I. количественный химический анализ вод (http://www.gosnadzor.ru/about/p_1.doc).

5. РД 52.24.643-2002 «Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям». Росгидромет. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. 36 с.

6. Савичев О.Г. Результаты геоэкологических исследований р. Томи в зимнюю межень / О.Г.Савичев, С.Л. Шварцев, С.В. Морозов, С.Я. Двуреченская С.В. Темерев, О.В. Шуваева, Ю.С.Колмаков // Эколого-биогеохимические исследования в бассейне Оби. Под ред. В.В.Зуева, А.В. Куровского, С.Л. Шварцева. Томск: РАСКО. 2002. С. 99-116.

7. Балыкин С.Н. Динамика содержания растворимых форм железа в поверхностных водах Алтая / С.Н. Балыкин, Д.Н. Балыкин, А.В. Салтыков, А.В. Пузанов В кн. «Фундаментальные и инновационные аспекты биогеохимии: Материалы VII международной Биогеохимической Школы». Отв. ред. В.В. Ермаков. М: ГЕОХИ РАН. 2011. 365 с.

8. Авакян А.Б. Водоохранилища гидроэлектростанций / Авакян А.Б., Шарапов В.А. М.: Энергия, 1977. 399 с.

S.Ya. Dvurechenskaya, T.M. Bulycheva, V.M. Savkin

HYDROCHEMICAL REGIME OF NOVOSIBIRSK RESERVOIR: WATER AND ENVIRONMENTAL FEATURES

The analysis of changes in water quality of the waters of the Novosibirsk reservoir for the integral (complex) indices for characteristic chemical substances, and a generalized evaluation scores for individual priority chemical ingredients in the seasonal section for the period 2005 to 2010 has been performed.

Key words: Novosibirsk Reservoir, water quality, pollution

РАДИАЦИОННО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ

р. Сырдарья, Казахстан

Выявлены основные радионуклиды-загрязнители и дана радиационно-гигиеническая оценка воды реки Сырдарья по возможным дозовым нагрузкам при их употреблении.

Введение

Радиационная обстановка техногенного происхождения в долине р. Сырдарья (загрязнение дна, берегов и островов искусственными радионуклидами) сформировалась за период пятидесятилетней деятельности геотехнологической добычи урана как результат работы рудодобывающих предприятий методом подземного выщелачивания. К причинам, определяющим сложную экологическую обстановку в пределах этого уровня, относятся: нахождение уранового оруденения в водоносных горизонтах, подземные воды которых используются для целей хозяйственно-питьевого водоснабжения; использование безальтернативного способа добычи урана серноокислотным подземным выщелачиванием; значительное количество других источников радиационных воздействий, проявленных на территориях провинций, не связанных с инфильтрационными урановорудными процессами.

В условиях современного техногенного воздействия на р. Сырдарья очевидна практическая необходимость комплексного изучения химического состава воды, используемой в качестве орошения сельскохозяйственных земель и водоснабжения промышленных предприятий. По берегам р. Сырдарья расположено около 200 населенных пунктов, более 90 промышленных предприятий, осуществляющих сброс условно чистых сточных вод в исследуемую реку. В связи с этим, одним из главных факторов, определяющих уровень загрязнения воды р. Сырдарья, является антропогенное воздействие.

Выбор направления исследования обусловлен тем, что данный регион имеет большое значение для экономического развития республики. Р. Сырдарья – главная водная

Х.Н. Жанбеков*,
кандидат химических наук, профессор, декан химико-биологического факультета, Казахский национальный педагогический университет им. Абая

Ж.С. Мукатаева,
кандидат химических наук, доцент кафедры химии, Казахский национальный педагогический университет им. Абая

Ж.А. Лахбаева,
магистрант, Казахский национальный педагогический университет им. Абая



артерия для крупных сельскохозяйственных и промышленных районов Южно-Казахстанской и Кызылординской областей. Целью работы является радиационно-гигиеническая оценка воды р. Сырдарья по возможным дозовым нагрузкам при ее использовании на основании результатов 10-летнего радиоэкологического исследования.

Материалы и методы исследования

При изучении общей радиоэкологической ситуации водосборного бассейна был выполнен отбор проб речной воды, проведена оценка уровней радионуклидного загрязнения. Радиоэкологические исследования и определение радионуклидов в воде р. Сырдарья проводились в течение 10-летнего мониторинга, в период с 2000 по 2009 гг. Пробы воды отбирались в соответствии с правилами отбора проб речной воды, изложенными в рекомендациях [1]. Определение удельной активности альфа- и бета-излучающих радионуклидов выполнен в соответствии с методикой [2], измерение объемной активности радионуклидов по методике [3].

* Адрес для корреспонденции: dv???

Если ранее о радионуклидном загрязнении р. Сырдарья не было известно практически ничего, то наши исследования [4, 5] направлены на оценку загрязнённости водосборного бассейна р. Сырдарья техногенными радионуклидами и дозовых нагрузок на население.

Результаты и их обсуждение

Ведущим радиационным фактором в урановорудных провинциях с промышленным типом пластово-инфильтрационных урановых месторождений является естественное загрязнение подземных вод.

Естественная радиоактивность природных вод обусловлена, прежде всего, присутствием радона-222, радона-220, радия-226, радия-228, радия-224, урана-234, урана-238, калия-40, полония-210, свинца-210; техногенная – стронция-90 и цезия-137. Естественные радионуклиды переходят из пород и почв в воду, как правило, за счет растворения минералов и выщелачивания, техногенные за счет поступления стоков с урановых разработок и других сооружений. Однако в природных водах из-за различия миграционных способностей радиоактивных элементов и их изотопов происходит нарушение радиоактивного равновесия в рядах урана и тория, поэтому соотношения между разными изотопами одного элемента могут отличаться от равновесных в десятки и сотни раз.

Ранее нами было установлено, что суммарная удельная α - и β -активность превышает ПДК по всему течению реки, соответственно, в 2,5–329,0 и 2,5–8,7 раз [4, 5].

Для оценки реальной опасности таких питьевых вод для здоровья населения требуется проведение углубленного изучения их радионуклидного состава с отбором проб во все сезоны года. Помимо ^{238}U , для которого характерна легкая выщелачиваемость из горных пород и высокая подвижность в подземных водах, вклад в суммарную α -активность могут внести такие естественные радионуклиды, как ^{234}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb и ^{228}Th .

Степень радиационного воздействия на человека полей ионизирующего излучения и радионуклидов, накапливающихся в отдельных органах и тканях, определяется создаваемыми ими дозами внутреннего и внешнего облучения. Содержание радионуклидов в водах рек, водоемов и в донных отложениях определяет возможные дозы внешнего и внутреннего облучения населения, пользующихся этими водоемами. При загрязнении поверхностных водоемов радиоактивными

Ключевые слова:

радиационный фактор, урановорудные провинции, урановые месторождения, загрязнение подземных вод, естественная радиоактивность, ионизирующее излучения

веществами обусловленное ими ионизирующее излучение может воздействовать на человека различными путями.

Впервые требования по ограничению населения от облучения за счет содержания природных и техногенных радионуклидов в питьевой воде были введены в России в 1996 г. Согласно Нормам радиационной безопасности (**НРБ**) от 1996 г. [6, 7], вклад питьевой воды в суммарную дозу облучения взрослого человека не должен был превышать 0,2 мЗв/год. Через три года этот дозовый предел был трансформирован в уровень вмешательства (**УВ**) – уровень радиационного фактора, превышение которого является основанием для рассмотрения вопроса о необходимости проведения определенных мероприятий по снижению содержания отдельных радионуклидов в питьевой воде. НРБ-99 определяет УВ питьевой воды годовой эффективной дозы облучения взрослого населения, равной 0,1 мЗв/год при стандартном водопотреблении 2 кг воды в сутки. Это, однако, привело к необходимости отнесения некоторых питьевых вод к категории жидких радиоактивных отходов со всеми вытекающими последствиями. В последних Санитарных правилах принята трехуровневая система радиационно-гигиенической оценки питьевой воды: если годовая эффективная доза при употреблении воды ниже 0,1 мЗв/год, то контроля не требуется; если лежит в интервале от 0,1 до 1,0 мЗв/год, то требуется проведение оптимизации; если выше 1,0 мЗв/год, то необходимо нормирование. Иными словами, при содержании природных и искусственных радионуклидов в питьевой воде, создающих эффективную дозу облучения населения менее 0,1 мЗв/год, не требуется проведения мероприятий по снижению ее радиоактивности в целях радиационной безопасности, следовательно, нет необходимости определять ее радионуклидный состав. Для нашего расчета, представленного в *табл. 1*, приняты значения активности Ra^{226} .

При этом необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства:

а) влияние внутреннего облучения на детей значительно более интенсивное, чем на взрослых;

б) вред, наносимый естественными радионуклидами, больше, чем техногенными.

Как видно из данных *табл. 1*, в 2001 г. в осенний период в пробных водах Томенарык и Кызылорда доза внутреннего облучения в питьевой воде превышает на взрослое население почти в 3 и 6 раза, а дозовая нагрузка на грудных детей возрастает в 52 и 95 раза, соответственно.

Таблица 1

Расчет ожидаемых эффективных годовых доз внутреннего облучения при употреблении питьевой воды (для Ra²²⁶)

Населенные пункты отбора проб	Год, сезон	Средняя активность в питьевой воде, Бк/л	Дозовый коэффициент Е, Зв/Бк		Ожидаемая годовая дозовая нагрузка Е, мЗв/год	
			Для детей до 1 года	Для взрослых	Для детей до 1 года	для взрослых
Шардара	2000, зима	0,071	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,3	0,015
	2001, весна	0,130	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,5	0,029
Томенарык	2000, зима	0,021	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,1	0,004
	2001, осень	2,750	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	10,3	0,646
	2002, весна	0,210	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,8	0,047
	2009, весна	0,050	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,2	0,01
Байгекум	2001, весна	2,290	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	8,6	0,512
	2001, осень	0,021	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,1	0,047
	2002, весна	4,47	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	16,8	1,001
	2008, осень	0,060	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,3	0,01
	2009, зима	0,039	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,2	0,01
	2009, весна	0,638	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	2,4	0,14
Шиели	2008, осень	0,050	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,2	0,01
	2009, зима	0,050	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,2	0,01
	2009, весна	0,045	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,2	0,01
Кызылорда	2001, осень	5,28	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	18,9	1,183
	2002, весна	0,19	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,7	0,043
	2005, весна	0,150	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,6	0,034
Табакбулак	2008, осень	0,078	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,3	0,02
	2009, зима	0,046	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,2	0,01
	2009, весна	53,2	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	200	11,9

Пример расчета

Эффективная ожидаемая годовая доза для детей при активности 4,47 Бк/л (весна 2002 г.) (потребление воды в год регламентировано для расчетов НРБ-96 и принято равным 800 л):

$$4,47 \cdot 4,7 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Зв} \cdot 800 = 16807,2 \cdot 10^{-6} \text{ Зв/год} = 16,8 \text{ мЗв/год.}$$

То же для взрослых:

$$4,47 \cdot 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Зв} \cdot 800 = 10012,8 \cdot 10^{-7} \text{ Зв/год} = 1,0 \text{ мЗв/год.}$$

В 2002 г. в весенний период в пробной воде Байгекум доза внутреннего облучения в питьевой воде превышает на взрослое население почти в 5 раз, а дозовая нагрузка на грудных детей возрастает в 84 раза.

В 2009 г. в весенний период в пробной воде Табакбулак доза внутреннего облучения в питьевой воде на грудных детей возрастает в 60 раз, а дозовая нагрузка на взрослое население почти в 1000 раз.

Таким образом, в Казахстане при высокой природной концентрации естественных радионуклидов в питьевой воде квота годовой дозовой нагрузки на население, регламентированная НРБ-99 в 0,2 мЗв/год, в Сырдарьинском бассейне превышает её во все времена года.

Заключение

Основной вклад в долговременное загрязнение р. Сырдарья вносят, по нашему мнению, месторождения урановых руд. Они влияют на формирование гамма-фона, дозовых нагрузок на население, загрязнение воды, рыбы, берегов. Из выше полученных данных по влиянию внутреннего и внешнего облучения на состояние организма человека можно сделать вывод о том, что в результате облучения живой ткани поглощается энергия, вследствие чего происходит возбуждение и ионизация атомов вещества. Поскольку основную часть массы тела человека составляет вода (75 %), то первичные процессы во многом определяются поглощением излучения водой клеток, ионизацией молекул воды с образованием высокоактивных в химическом отношении радикалов типа OH^- и H^+ . Они вступают в химические реакции с молекулами тканей и, образуя новые соединения, разрушают клетки. Изменение состава отдельных молекул клетки и ее гибель выводит из строя многие сотни и тысячи других молекул погибшей клетки, хотя их излучение не коснулось. В этой огромной, многократной поражающей

способности состоит особенность воздействия ионизирующего излучения на биологические объекты. Концентрации долгоживущих радионуклидов в теле человека не так жестко регулируются процессами обмена веществ в организме, и при избыточном поступлении они могут концентрироваться в различных органах и тканях.

Таким образом, за последнее время радиационная обстановка водосборного бассейна р. Сырдарья ухудшилась. Она стала в целом более изученной, но требует к себе постоянного внимания, так как во время паводков и ледоходов может происходить переотложение загрязнённых слоёв. В отдельных местах происходит заиливание загрязнённых участков, перекрытие грязных отложений чистыми, в других наоборот – перенос их на новые участки. При этом основной проблемой остаётся постоянное детальное изучение загрязнённых участков вблизи населённых пунктов.

Литература

1. Методические рекомендации по отбору, обработке и хранению проб подземных вод. МинГео СССР, ВСЕГИНГЕО. М.: ВСЕГИНГЕО, 1990. 21 с.

2. Методика измерения суммарной альфа- и бета- активности водных проб альфа-бета радиометром УМФ-2000 (рег. № КЗ. 07.00. 00441-2005).

3. Методика выполнения измерений на гамма-спектрометре. М.: ВНИИФТРИ МИ 2143-91, 1991. 17 с.

4. Жанбеков Х.Н. Радиохимический состав воды р. Сырдарья / Х.Н. Жанбеков, Ж.С. Мукатаева, Н.С. Чинибаева / Материалы Всероссийской научно-практ. конф. «Современные проблемы биологии, химии и методики преподавания естественно-научных дисциплин». Комсомольск-на-Амуре:Изд-во Амурского гуманитарно-педагогического государственного университета, 2010. С. 49-51.

5. Жанбеков Х.Н. Мониторинг радиохимического состава воды Сырдарьинского бассейна / Х.Н. Жанбеков, Ж.С. Мукатаева // Вода: химия и экология. 2010. № 5. С. 2-9.

6. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). Алматы: ТОО «Print-S» 2000. 80 с.

7. Коган Р.М. Основы гамма-спектрометрии природных сред / Р.М. Коган, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман. М.: Энергоатомиздат, 1992. 232 с.



H.N. Zhanbekov, Zh.S. Mukataeva, Zh.A. Lakhbaeva

RADIOACTIVE POLLUTION OF RIVER SYRDARYA BY ANTHROPOGENIC FACTORS

The basic radio nuclide pollutants of the river Syrdarya water have been revealed. Radioactive hygienic estimation of the river with probable consumption doses has been made.

Key words: radiation factor, uranium ore provinces, uranium deposits, underground water pollution, natural radioactivity, ionizing radiation.

Геоинформационные технологии **ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ** ТЕРРИТОРИИ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

Для оценки загрязнения территории нефтедобывающих комплексов и динамики восстановления растительного покрова использовали нормализованный вегетационный индекс, рассчитанный на основе космических снимков. Полученные значения подтверждены данными физико-химических и микробиологических анализов проб, отобранных на загрязненной территории. С помощью топографических карт и космических снимков выделена сеть трубопроводов, представляющих особый риск для компонентов окружающей среды.



Введение

На территории нефтегазового комплекса вследствие аварийных ситуаций разрушительному воздействию подвержены все компоненты ландшафта, растительный и животный мир. На нефтедобывающих предприятиях Западной Сибири примерно 70 % территории приходится на обводненные болота, которые являются регуляторами водного режима, обеспечивают существование характерной флоры и фауны, представляют ресурс, имеющий экономическое и рекреационное значение [1, 2].

Аварии на нефтяных месторождениях сопровождаются значительными выбросами нефти и сопутствующей высоко минерализованной пластовой воды, содержащей до 10 млн. клет/мл общей микрофлоры [3]. В результате аварий на трубопроводном транспорте загрязнено от 700 до 840 тыс. га территории Западной Сибири. Основной причиной аварий является изношенность и коррозия оборудования. Потери нефти в результате аварий достигают до 3-5 % от ежегодной добычи [4].

Восстановление экосистемы, особенно в северных районах, проходит крайне медленно, в течение 5-10 лет в зависимости от кон-

Л.И. Сваровская*,
кандидат
биологических наук,
старший научный
сотрудник,
ФГБУН Институт
химии нефти
Сибирского
отделения Российской
академии наук

М.Н. Алексеева,
кандидат
географических наук,
младший научный
сотрудник, ФГБУН
Институт химии нефти
Сибирского
отделения Российской
академии наук

центрации загрязнения и температуры окружающей среды [5]. Труднодоступные и обширные заболоченные территории нефтедобывающих предприятий Западной Сибири не позволяют своевременно оценивать масштаб загрязнения и планировать рекультивационные мероприятия. Нами разработана методика картографирования и оценка антропогенного преобразования растительного покрова нефтезагрязненных территорий на основе космических снимков (**КС**).

Целью данной работы является применение геоинформационно-космических технологий картографирования для оценки антропогенного загрязнения растительного покрова территорий Самотлорского и Ватинского месторождений Западной Сибири.

Материалы и методы исследования

Оbjectом исследования служили заболоченные нефтезагрязненные территории Самотлорского и Ватинского месторождений Ханты-Мансийского АО. В работе использовались снимки, полученные

* Адрес для корреспонденции: sli@ipc.tsc.ru

с космического аппарата Landsat в 1999-2001, 2005 и 2007 гг. Построение сети трубопроводов проводилось по методу их цифрования на КС и топографических картах [6]. Для оценки загрязнения территории нефтедобывающих комплексов и динамики восстановления растительного покрова использовали нормализованный вегетационный индекс (Normalized Difference Vegetation Index, **NDVI**), рассчитанный на основе КС [7]. Индекс рассчитывали по формуле:

$$NDVI = \frac{NIR - RED}{NIR + RED},$$

где NIR и RED – отражение объектов в инфракрасной и красной областях спектра, соответственно.

Химический состав проб загрязненной почвы, болотной воды и отмерших растений, отобранных в разные годы на загрязненной территории, определяли стандартными методами [8]. Величины pH и Eh измеряли милливольтметром марки pH-673 М. Состав микробного сообщества, представленного группой сапрофитных и углеводородокисляющих, сульфатредуцирующих и денитрифицирующих бактерий, участвующих в деструкции углеводов, анализировали путем посева проб на жидкие и твердые селективные среды для выявления микроорганизмов отдельных физиологических групп [9, 10].

Для определения степени загрязнения нефть из отобранных образцов почвы экстрагировали горячим способом на аппарате Сокслета с использованием хлороформа, который удаляли на роторном испарителе [11]. Количественную и качественную оценку деструкции углеводов нефти проводили методами ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре Фурье NIKOLET 5700 (FT-IR) в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. Биодеструктивные процессы оценивали по изменению величины оптических коэффициентов, рассчитанных по данным ИК-спектроскопии [12].

Результаты и их обсуждения

Основные площади загрязнения на месторождениях обнаружены на обводненных болотах (86 %). Картографирование участков промысловых и магистральных нефтепроводов, проходящих по болотистой территории, и зон их неблагоприятного влияния на почвенно-растительный покров осуществляли с использованием средств геоинформационных систем ERDAS Imagine и ArcGIS по схеме, приведенной на

рис. 1. Из рисунка следует, что построение контуров болот осуществляли в несколько этапов. На первом этапе проводили классификацию «с обучением» КС и их векторизацию. На втором этапе генерализацию классифицированного КС проводили с помощью фильтров обнаружения и замены неправильно классифицированных пикселей средними значениями и путем удаления векторных контуров болот малого размера по сравнению с масштабом карты.

Построение сети трубопроводов проводили на основе цифрования их на КС и топографических картах. Используя вышеприведенную схему, построена карта нефтедобывающих территорий Самотлорского и Ватинского месторождений Западной Сибири с сетью промысловых и магистральных нефтепроводов, участками возможных аварий и зонами их влияния на почвенно-растительный покров (рис. 2). На карте показана зона риска загрязнения нефтью территории месторождений, насыщенных сетью промысловых и магистральных нефтепроводов, проложенных на обводненных болотах. Кроме того, территория изучаемых месторождений расположена в районе заболоченной поймы р. Обь.

На обводненной болотистой местности из-за малой пересеченности рельефа, незначительных уклонов профиля труб и больших расстояний между линейными задвижками, составляющими от 20 до 30 км, при аварийных ситуациях загрязнение охватывает значительные площади. Примерная зона загрязнения по обе стороны нефтепровода изменяется от 200 м (для наземного участка), до 3 км (для перехода через водную преграду). Зона такого риска показана на карте и закрашена серым цветом (рис. 2).



Рис. 1. Схема картографирования участков нефтепроводов и зон их влияния на почвенно-растительный комплекс.

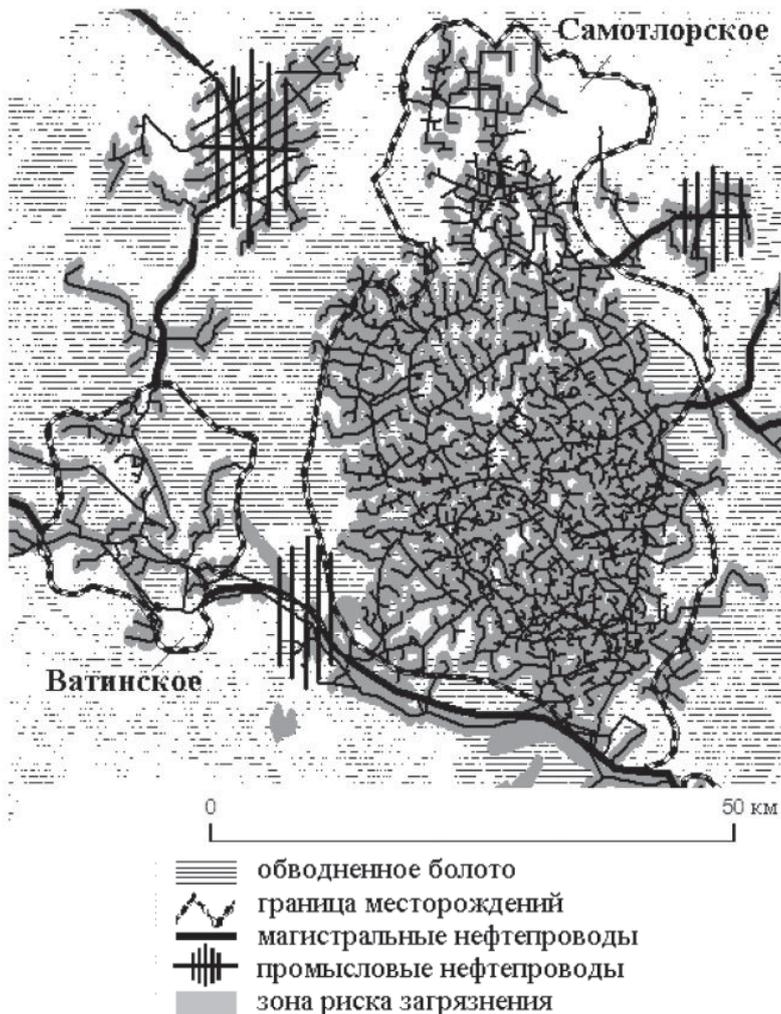


Рис. 2. Карта сети промысловых нефтепроводов на территории изучаемых месторождений.

Для количественной оценки состояния растительного покрова на территории разлива нефти Самотлорского и Ватинского месторождений проведен расчет нормализованного вегетационного индекса NDVI на основе космических снимков Landsat с использованием средств геоинформационных систем ERDAS Imagine, ArcView, ArcGIS. Значение индекса NDVI рассчитывали по отношению разности интенсивностей отраженного света в инфракрасном (0,75–0,90 мкм) и красном (0,63–0,69 мкм) диапазонах спектра к их сумме для каждой точки изображения. В красной области спектра находится максимум поглощения солнечной радиации хлорофиллом, в инфракрасной области спектра – максимум отражения клеточными структурами пластинки листа растений. Значения NDVI меняются в диапазоне от -1 до +1. Как правило, для густой растительности значение индекса составляет 0,7, для разреженной растительности – 0,25–0,35, для погибшей растительности значения индекса минусовые (рис. 3).

Следовательно, согласно отрицательным значениям индексов NDVI за 1999–2000 гг. нефтяное загрязнение и разлив минерализованной пластовой воды оказали губительное действие на растительность. Концентрация нефтезагрязнения на территории погибшей растительности составила 42–49 %.

Физико-химические и микробиологические исследования на территории нефтеразливов

Во время аварии на территории Самотлорского месторождения в 1999 г. разлив нефти составил 35 т, пластовой воды – 47 т. Концентрация загрязнения грунта – 49 %, водной поверхности болота – 41,3 %, толщина пленки нефти на поверхности воды – до 2,5 мм, общая площадь загрязнения – более 4,0 га.

Пластовые воды с минерализацией от 17,2 до 34,6 г/л содержат богатый и разнообразный биоценоз. Содержание Cl составляет от 14,3 до 25,0, Na от 8,9 до 15,5 г/л, фосфатов 0,4–14,2 мг/л, сульфатов до 46,7 мг/л, сероводорода 0,06 г/л, бикарбонатов 0,32 г/л, солей тяжелых металлов 0,94 г/л. Показатели отношения Ca/Mg и I/Br составляют, соответственно, 1,9 и 0,87. В отличие от нефтяного загрязнения разливы минерализованных вод, как правило, вызывают полную гибель древесной и травянистой растительности в течение одного вегетационного периода. Все это губительно сказалось на биоценозе, который при отсутствии рекультивационных мероприятий к 2000 г. не восстановился.

В пластовой воде в числе доминирующих присутствуют углеводородокисляющие, денитрифицирующие и сульфатредуцирующие микроорганизмы, продуктами метаболизма которых являются сероводород, угле-

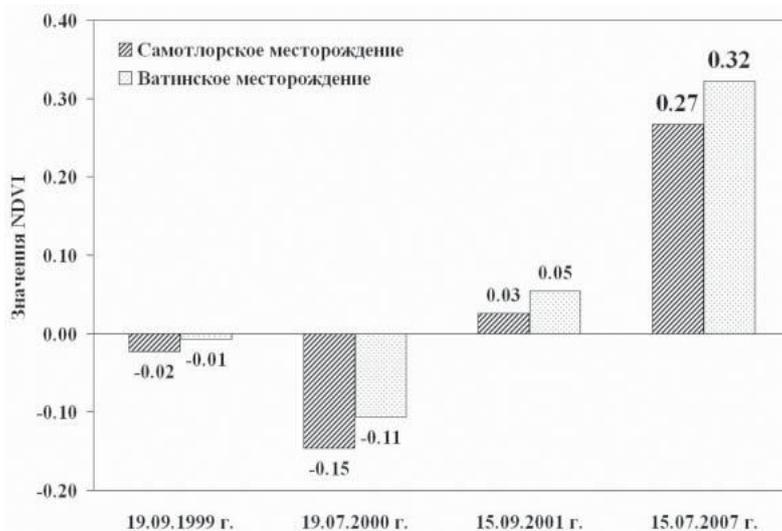


Рис. 3. Значения NDVI на загрязненных территориях изучаемых месторождений в период 1999–2007 гг.

кислый газ, карбоновые кислоты и другие соединения, способствующие развитию процессов разрушения и коррозии нефтепромыслового оборудования. При возникновении аварий на нефтепроводе, в результате разлива нефти и пластовой воды, образуется комплексное загрязнение окружающей среды, включающее органические и неорганические соединения.

Микробиологический анализ проб болотной воды и загрязненного грунта, отобранных в 1999-2000 гг., показал снижение численности изучаемых групп микроорганизмов в 4-5 раз по сравнению с фоновым уровнем. К 2001 г. число изучаемых микроорганизмов увеличилось на 1-2 порядка, деструкция загрязняющей нефти составила 12 % (деструкция загрязняющей нефти – до 12 %), что оказало положительное влияние на процесс восстановления растительности, в результате чего вегетационный индекс к 2001 г. имел положительные значения (рис. 3).

К 2007 г. в загрязненной почве и болотной воде численность почти всех бактериальных сообществ, в том числе углеводородокисляющих, увеличилась на 3–4 порядка. Возросла их деструктивная активность. Значения pH воды определялись в интервале от 7,3 до 6,9 ед., Eh – от +50 до -170 мВ. Изменение окислительно-восстановительного потенциала (Eh, мВ) от положительного до отрицательных значений создает условия для развития анаэробной микрофлоры [9]. Концентрация нефтепродуктов на загрязненных участках, снизилась на 45–52 %, заметно восстановилась растительность.

По данным ИК-спектров рассчитаны спектральные коэффициенты относительной интенсивности полос поглощения, отражающих деструктивные процессы (табл. 1). Согласно данным, приведенным в таблице, увеличение значений спектральных коэффициентов отмечено к 2001 г. и более значимые

Таблица 1

Спектральные коэффициенты нефти, экстрагированной из проб загрязненной, заболоченной почвы

Спектральные коэффициенты	Исследуемый период времени, г.			
	1999	2000	2001	2007
$C_1 = (D_{1610}/D_{720})$, ароматичность	0,74	0,74	0,79	1,58
$C_2 = (D_{750}/D_{720})$, интенсивность поглощения полициклических аренов и алканов	1,03	1,04	1,15	1,95
$C_3 = (D_{720}/D_{1380})$, интенсивность поглощения метиленовых и метильных групп	0,29	0,285	0,23	0,13
$C_4 = CH_3/CH_2 (D_{1380}/D_{720})$, разветвленность парафиновых структур	3,3	3,34	3,52	5,03
$C=O - (D_{1710}/D_{1600})$, интенсивность накопленных продуктов окисления	0,45	0,47	0,56	2,74

изменения к 2007 г., как результат деструктивных изменений, снижающих концентрацию n-алканов, которые, прежде всего, подвергаются биодеструкции при контакте с микроорганизмами. Увеличение коэффициента окисленности (C=O) отражает накопление кислородсодержащих продуктов метаболизма за счет деструктивных процессов, способствующих самоочищению нефтезагрязненной среды.

Заключение

Результаты микробиологических анализов, проведенных в разные годы после разлива нефти и пластовой воды, подтверждают выводы, полученные при расчете индексов NDVI. Таким образом, составление карт оценки экологического риска с использованием геоинформационной технологии и нормализованного вегетационного индекса NDVI значительно сократит время и финансовые расходы на проведение мониторинговых исследований загрязненных трудно-



доступных заболоченных территорий и позволит разработать план рекультивационных мероприятий для улучшения экологии окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № П 514 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и проекта РФФИ № 11-05-98023 р-Сибирь-а.

Литература

1. Мочалова О.С. Физико-химические методы защиты водно-болотных экосистем / О.С. Мочалова, М.П. Нестерова, Н.М. Антонова // Нефтяное хозяйство. 1992. № 3. С. 35-37.
2. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, 1993. 207 с.
3. Иларионов С.А. Экологические аспекты восстановления нефтезагрязненных земель. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2004. 193 с.
4. Загрязнение и рекультивация земель и водных объектов нефтедобывающими предприятиями // Офиц. веб-сайт органов государственной власти Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. URL: <http://www.admhmao.ru/socium/ekologiya/voda2.htm>.
5. Соловьева З.Е. Исследование зависимости состояния растительного покрова от содержания нефтепродуктов и легкорастворимых

Ключевые слова:

нефтезагрязнение,
биоценоз,
биодеструкция,
геоинформационные
технологии,
нормализованный
вегетационный индекс

солей в почвах Среднего Приобья в сфере влияния нефтедобычи // Материалы докладов конференции «Актуальные проблемы биологии и экологии», Сыктывкар. 2007. С. 296

6. Методическое руководство по оценке степени риска аварий на магистральных нефтепроводах. М.: Государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2002. 133 с.
7. Черепанов А.С. Спектральные свойства растительности и вегетационные индексы. / А.С. Черепанов, Е.Г. Дружинина // Геомастика. 2009. № 3. С. 28-32.
8. Резников А.А. Методы анализа природных вод. / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. М.: Недра, 1970. 490 с.
9. Романенко В.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. / В.И. Романенко, С.И. Кузнецов. Лабораторное руководство. Л.: Наука, 1974. С. 23.
10. Гусев М.В. Биология сине-зеленых водорослей. М.: Изд-во МГУ, 1968. С. 79.
11. Другов Ю.С. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 424 с.
12. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Ч. 1. Алканы. Новосибирск: Наука, 1986. С. 5-32.



L.I. Svarovskaya, M.N. Alekseeva

GEOINFORMATION TECHNOLOGY FOR POLLUTION ASSESSMENT OF OIL AND GAS COMPLEXES

Ecological assessment of the territory of oil and gas complexes with estimation of vegetation recovery dynamics has been made on the basis of normalized vegetation index (NDVI) calculated by satellite images. The data obtained were proved by physico-chemical and microbiological analyses of samples taken from contaminated areas. With the help of topographic maps and satellite images a network of pipelines which may represent a particular risk for the environment has been selected.

Key words: oil pollution, biocenosis, biological degradation, geoinformation technology, normalized vegetation index.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ МАЛОМУТНЫХ ЦВЕТНЫХ ВОД В СЛОЕ ВЗВЕШЕННОГО ОСАДКА

Часть 1

Изложены физико-химические и гидромеханические основы формирования стабильного взвешенного слоя в осветлителях со слоем взвешенного осадка, эксплуатируемых на маломутных высокоцветных холодных водах. Отражены пути повышения санитарно-гигиенической надежности осветлителей со слоем взвешенного осадка. Приведена методика и расчетные зависимости для определения гидравлических и технологических параметров работы осветлителей.



Введение

Среди распространенных в современной практике технологических схем подготовки поверхностных природных вод для хозяйственно-питьевых целей достаточно большой сегмент занимает двухступенная технологическая схема с осветлителями со взвешенным осадком (ОВО) и скорыми фильтрами. Применение ОВО признано наиболее рациональным для очистки мутных вод с большим содержанием взвешенных веществ, эффективно поддающихся коагуляции и флокуляции. Контактной средой в таких сооружениях являются грубодисперсные фракции частиц и скоагулированные хлопья взвеси, которые поддерживаются в процессе очистки воды во взвешенном состоянии. Их задержание в слое взвешенного осадка достигается за счет адсорбционных, адгезионных и агломерационных процессов. При достижении высоты заданного слоя (1,5 – 2 м) регулируемой высотным расположением перепускных окон между коридорами осветления и осадкоуплотнителя, часть хлопьев будет перетекать в осадкоуплотнитель. За счет этого будет поддерживаться фиксированная высота взвешенного слоя

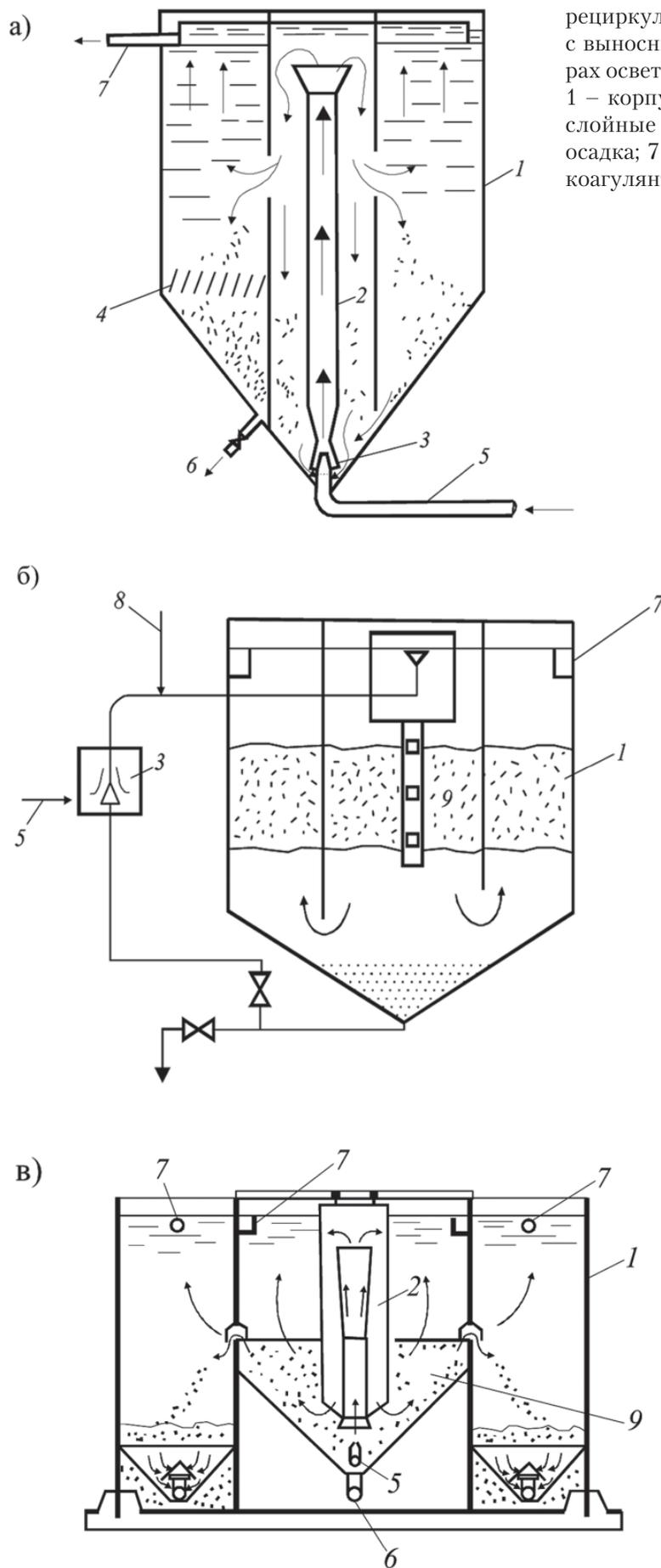
М.Г. Журба*,
доктор технических наук, профессор,
руководитель
Центра инноваций
в области
водоснабжения
и водоотведения,
ОАО «Мосводоканал
НИИпроект»

на протяжении длительного времени эксплуатации сооружения.

В отечественной и зарубежной практике [1-4] нашли применение два основных типа осветлителей, отличающихся по способу формирования слоя взвешенного осадка и его контакта с вновь поступающей на очистку водой (рис. 1).

В первом из них контакт воды с осадком достигается при ее движении снизу вверх через слой осадка со скоростью v_v , достаточно большой для того, чтобы поддерживать осадок во взвешенном состоянии, но меньшей, чем скорость свободного осаждения хлопьев в неподвижной воде u . Во втором типе осветлителей имеется специальная камера хлопьеобразования, оборудованная механической или гидравлической мешалками, в которых вода непрерывно перемешивается с образуемым осадком. После этого

* Адрес для корреспонденции: fonsvit@bk.ru



← **Рис. 1.** Осветлители со взвешенным слоем осадка и рециркуляторами: а – фирмы “Дегремон” (Франция); б – с выносным эжектором; в – с рециркуляторами в коридорах осветления и осадкоуплотнителях
 1 – корпус; 2 – рециркуляторы; 3 – эжектора; 4 – тонкослойные модули; 5 – подвод исходной воды; 6 – отвод осадка; 7 – отвод осветленной воды; 8 – подвод раствора коагулянта; 9 – слой взвешенного осадка.

суспензия поступает в зону осветления, в которой происходит выделение из неё крупных хлопьев, образовавшихся в камере хлопьеобразования. Для гидравлического смешения воды с осадком и увеличения продолжительности процесса хлопьеобразования в нижней части осветлителя устраивают диффузоры.

Недостатками осветлителей, особенно коридорного типа с большими площадями и отсутствием перед ними отдельно расположенных камер хлопьеобразования, являются:

- ◆ высокая чувствительность слоя взвешенного осадка к изменению гидравлической нагрузки на него по воде, поступающей на обработку;
- ◆ отрицательное влияние изменения температуры воды в течение одного цикла водообработки (или даже нескольких часов) на структурные характеристики сформировавшегося слоя и стабильность его работы;
- ◆ сложность управления гидродинамическими процессами, происходящими в зонах формирования слоя и в самом осадкоуплотнителе при непрерывном отводе части хлопьев из верхней зоны слоя в осадкоуплотнитель;
- ◆ необходимость высокой степени автоматизации управления процессами дозирования реагентов и регулирования скорости восходящего потока воды, которая позволила бы оперативно изменять режимы коагуляции и флокулирования примесей, находящихся в речной воде при изменении ее физико-химических свойств.

Применение ОВО в практике водоочистки, реализуемой по двухступенной технологии, эффективно при мутных водах с относительно высокими в течение длительного времени температурами ($\geq 10-15\text{ }^{\circ}\text{C}$), рН ($\geq 7,5-8,0$) и щелочностью ($> 2-3\text{ мг-экв/л}$). Применение таких сооружений для очистки высокоцветных маломутных вод с низкими температурами в течение длительного времени требует особого внимания эксплуатационного персонала к реализации реагентной предобработки воды окислителями, коагулянтами и флокулянтами, в том числе к режимам их смешения с исходной водой и хлопьеобразования.

Недостаточно обоснованное внедрение таких ОВО на водоисточниках Северного, Северо-западного регионов страны, Сибири и Дальнего востока привело к тому, что водоочистные станции в периоды низких рН, щелочности и температуры воды и повышенных значений цветности и перманганатной окисляемости не обеспечивают требуемые нормативы качества питьевой воды [5].

Опыт многолетней эксплуатации и наладки технологического процесса очистки таких вод на ОВО [6-10] является убедительным подтверждением вышеизложенному.

В специальной литературе достаточно много внимания уделено изучению влияния определяющих показателей качества очищаемых вод, и в первую очередь, таких как рН, температура, щелочность, ионный состав воды на процесс коагулируемости взвеси [11-15]. Однако, их комплексное воздействие с выделением побочных продуктов и появлением факторов, возникающих на первой стадии обработки воды окислителями, коагулянтами и флокулянтами, и отрицательно влияющих на структурные характеристики формирующегося слоя взвешенного осадка в осветлителях, изучено еще недостаточно.

Наиболее трудные задачи перед эксплуатирующим ОВО в указанных выше регионах персоналом водоочистных станций возникают в периоды снеготаяния, ранних весенних паводков и осенних дождей. С понижением температуры речной воды до 1-5 °С в указанные выше периоды эффект очистки воды в слое взвешенного осадка значительно ухудшается [10, 16-18].

На рис. 2 представлены ориентировочные интервалы варьирования основных показателей качества цветных холодных маломутных вод с низким содержанием и наличием в них коллоидной высокоустойчивой

взвеси, при которых создание оптимальных условий для реагентной предподготовки исходной воды и работы слоя взвешенного слоя в коридорах осветлителей, является наиболее трудной задачей.

Как видно из технологической схемы очистки и обеззараживания, помимо влияния показателей качества исходной воды, значение приобретает образование в процессе водоподготовки избыточного хлороформа, выделение свободной и агрессивной углекислоты, протекание «вялой» коагуляции, приводящей к появлению в воде растворенного алюминия (> 0,2 мг/л) выше нормы, снижение значений ниже допустимого предела рН (< 6,5).

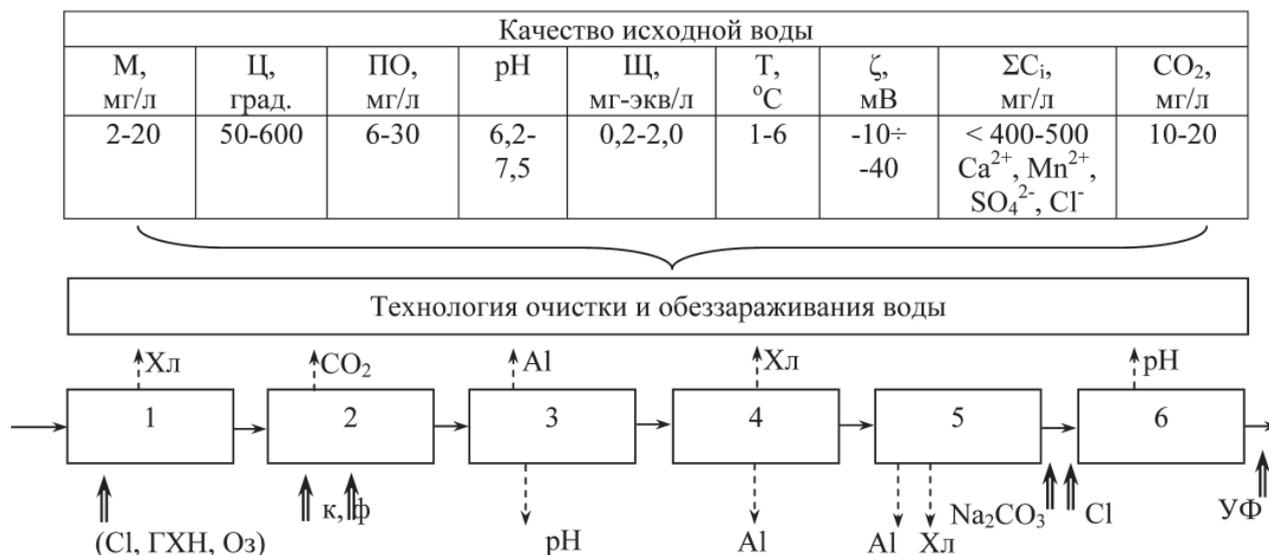
В связи с этим, представляет научно-практический интерес изучение комплексного воздействия физико-химических условий формирования хлопьевидного осадка во взвешенном слое с необходимыми его структурными свойствами и граничных условий обеспечения стабильности этого слоя при возможных колебаниях температур и скоростей восходящего потока; обоснование надежных технологических приемов интенсификации работы ОВО (особенно коридор-

↓ **Рис. 2.** Область изучения проблемы.

1 – предварительная обработка воды окислителями в контактном резервуаре; 2 – ввод коагулянта (к) и флокулянта (ф) с одновременной отдувкой углекислоты (СО₂); 3 – смешение воды с реагентами; 4 – осветление в слое взвешенного осадка; 5 – скорое фильтрование; 6 – обеззараживание в РЧВ; УФ – ультрафиолетовое облучение; Al – остаточный алюминий; рН – водородный показатель; Хл – хлороформ; Cl – хлор; Оз – озон; ГХН – гипохлорит натрия Na₂CO₃ – сода;

↑↓ – соответственно увеличение или уменьшение значений показателей качества воды в результате ее обработки

↑ – добавление реагентов.



ного типа), имеющих большие площади и требующих повышенного внимания к системам равномерного распределения и сбора воды по ним.

Результаты и их обсуждение

Влияние режимов реагентной предобработки воды

Существенное изменение качества речной воды в разные сезоны года и даже в течение одних суток требует оперативного изменения режима реагентной предобработки воды, особенно при использовании для этих целей коагулянтов, эффективно работающих лишь в узком диапазоне значений pH, щелочности и температуры воды. Наибольшие трудности при решении этой задачи возникают, когда в воде содержатся высокоустойчивые коллоидные системы, гуминовые и фульвокислоты.

Как известно, доминирующими факторами в процессе коагулирования являются температура, pH и щелочность воды. Эффективное осветление мутных вод достигается при повышенных значениях pH, а обесцвечивание мягких вод – при пониженных.

Цветные воды быстрее коагулируют и осветляются при их предварительном окислении. Это объясняется тем, что необходимым условием взаимной коагуляции устойчивых примесей является равенство противоположных частей золь. В противном случае процесс гидролиза коагулянта, например сульфата алюминия (СА), протекает неполно, либо вовсе не наступает. Образующаяся при этом гидроокись алюминия представляет собой аморфное соединение, которое обладает кислотными и основными свойствами: в щелочной среде заряд частиц отрицательный, в кислой – положительный.

На действующих водоочистных станциях с целью поддержания водоочистных сооружений в надлежащем санитарном состоянии во всех технологических схемах на первой стадии водообработки воду прехлорируют жидким хлором или гипохлоритом натрия, реже используют двуокись хлора и озонирование [1-4].

При обработке высокоцветных маломутных вод применение этого технологического приема позволяет уже на первой стадии очистки одновременно с обеззараживанием добиваться снижения цветности воды на 30-60 % в интервалах значений pH 6,5-8,5, обычно характерных для воды поверхностных источников хозяйственно-питьевого назначения. В зависимости от pH воды активный хлор в водных растворах находится в виде OCl^- ,

HCl и Cl_2 . Процесс обесцвечивания воды сопровождается протеканием реакций окисления хлором гумусовых веществ и фульвокислот [11]. В органических веществах их содержание достигает 60-80 %, причем содержание фульвокислот на порядок превышает концентрацию гуминовых. Из-за сложности состава природных вод, загрязненных органическими и неорганическими соединениями, по-разному реагирующими с хлором, его воздействие оценивается по величине хлорпоглощаемости. С изменением времени контакта воды с хлорсодержащими реагентами величина хлорпоглощаемости, соответствующая моменту, после которого ее прирост остается постоянным в течение определенного промежутка времени, может изменяться. Существенное изменение в процесс хлорирования вносит также аммиак, при взаимодействии которого с хлором образуются моно- и дихлорамины, что приводит к уменьшению остаточного хлора в воде:



Снижение цветности при вводе 1 мг хлора в обрабатываемую воду может колебаться в пределах от 1 до 3 град. в зависимости от соотношения присутствующих в воде сильно и малоокрашенных соединений. К примеру, максимальная скорость разрушения гумусовых веществ, а следовательно и максимальная степень их обесцвечивания окислителями, приходится на область pH 7,5-8, которая соответствует состоянию активного хлора в воде в виде смеси OCl^- и $HOCl$ [11].

В зависимости от физико-химического состава исходной воды разные окислители совместно с коагулированием в разной степени влияют на степень обесцвечивания. К примеру, исследованиями, проведенными нами на р. Малая Карла (Чувашия), было показано, что при исходной цветности воды до 205 град., совместная обработка воды озонном и пероксидом водорода позволяет еще до ввода коагулянта снизить ее цветность на 18-42 % (рис. 3).

Окисление воды на первоначальной стадии ее водоподготовки приводит и к частичному снижению pH. Этот фактор также необходимо учитывать при обработке цветных холодных вод с низкими щелочностью и температурой. Согласно современной теории коагуляции примесей, находящихся в природных водах [12], ведение в воду сернокислого алюминия приводит к его диссоциации с образованием трехвалентных катионов алюминия:



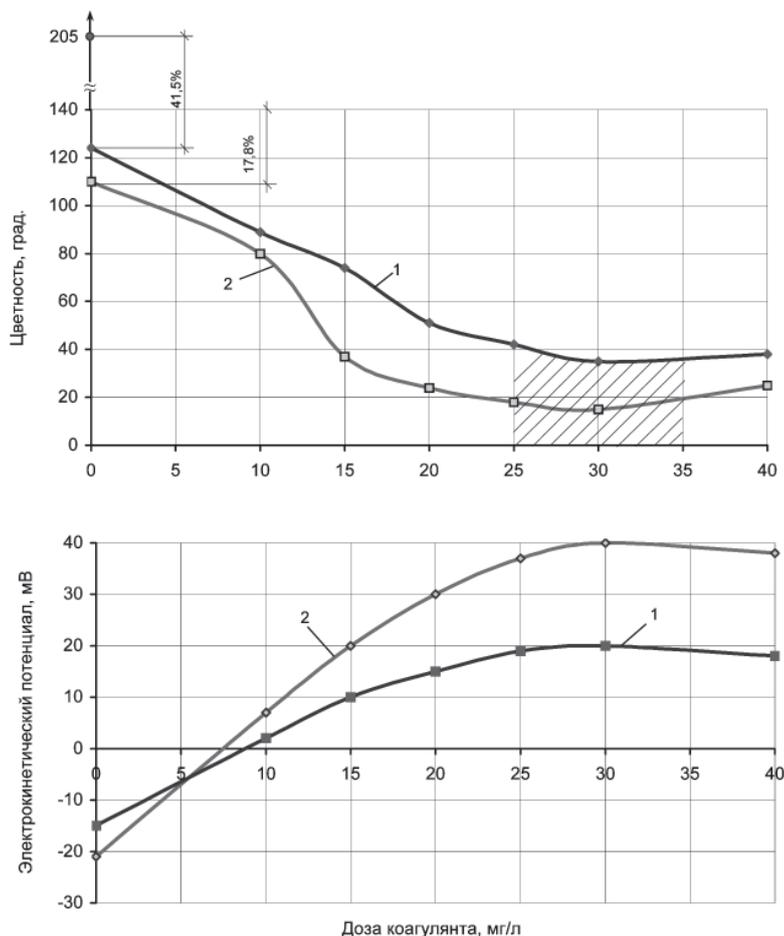


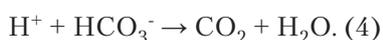
Рис. 3. Корреляция между цветностью, дозой коагулянта и электрокинетическим потенциалом в зависимости от режимов подготовки воды разными окислителями
1 – $O_3+H_2O_2$, коагулирование и флокулирование; 2 – $NaOCl$, коагулирование и флокулирование

Ионы алюминия вступают в обмен с катионами, находящимися в адсорбционном слое глинистых частиц, в результате чего происходит гидролиз избытка сернокислого алюминия с образованием промежуточных соединений ионов $Al(OH)^{3+}$ и $Al(OH)_2^{4+}$, который завершается получением коллоидной малорастворимой гидроокиси алюминия:



При этом ионы водорода H^+ , выделенные при гидролизе, снижают pH воды, сдвигая его значение от изоэлектрической точки коагуляции гидроокиси, тем самым ухудшая процесс коагуляции.

Снижение количества водорода с одновременным выделением свободной углекислоты (CO_2) при очистке природных вод происходит за счет его реакции с присутствующими в воде бикарбонатами HCO_3^- :



В поверхностных природных водах обычно содержится от 10 до 30 мг/л свободной CO_2 [13]. Введение каждого миллиграмма безводного $Al_2(SO_4)_3$ или хлорида железа в обрабатываемую воду сопровождается выделением 0,8 мг свободной CO_2 [4]. Поэтому при нахождении в воде достаточного количества бикарбонатов, в соответствии с реакцией (4), происходит дополнительное выделение CO_2 , что, в свою очередь, приводит к дальнейшему снижению значений pH и ухудшению работы взвешенного слоя.

В зависимости от pH воды при коагуляции примесей в формирующемся слое взвешенного осадка образуются различные соединения алюминия. При $pH > 8$ алюминий в водном растворе образует растворимые алюминаты (AlO_2^-). При $pH < 4,5$ гидролиз алюминия практически не идет, вследствие чего гидроокись алюминия не образуется, а введенный в воду алюминий остается в растворе в виде Al^{3+} .

Оптимальными значениями pH для маломутных ($< 10-20$ мг/л), цветных (> 50 град.) с низкой щелочностью ($< 1,5$ мг-экв/л) вод при применении в качестве коагулянта сернокислого алюминия является pH 5-6 [2].

Если щелочность воды низкая и ее недостаточно для связывания катионов водорода, то воду приходится подщелачивать. Однако как показали исследования, выполненные на водах характеризуемых в летнее время и паводковый период цветностью до 120-250 град., окисляемостью до 23-28 мг/л, мутностью до 15 мг/л, щелочности 0,3-0,5 мг-экв/л и pH 6,2-7,3, предварительное подщелачивание воды перед ее коагулированием не приводит к желательному результату [19]. Авторы этих исследований считают целесообразным проводить подщелачивание таких вод только после их очистки с целью повышения стабильности воды.

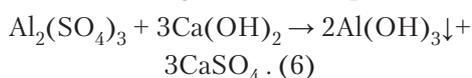
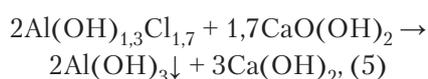
Согласно данным, приведенным в [3] при работе ОВО, в результате коагулирования цветных вод в хлопьях коагулянта образуется свободная углекислота в количестве до 10-15 % от общего количества вводимого коагулянта, и приблизительно 20-30 % ее по отношению к объему хлопьев коагулянта, находящихся во взвешенном слое осветлителя. Этого количества достаточно для флотации обрабатываемой раствором коагулянта воды с исходным содержанием взвешенных веществ до 2 г/л. Этот важный отрицательный фактор также необходимо учитывать при формировании слоя взвешенного осадка в ОВО с заданными концентрацией и плотностью твердой фазы в нем.

В результате обработки маломутных высокоцветных низкотемпературных вод боль-

шими дозами коагулянта образующийся осадок имеет значительно меньшую плотность по отношению к естественным примесям воды, что вместе с выделяющейся вследствие взаимодействия СА с гидрокарбонатами углекислотой не позволяет повышать допустимую скорость восходящего потока воды в зоне осветления, даже с применением рециркуляции осадка более, чем до 0,4-0,6 мм/с [10].

При гетероадагуляции в стесненном объеме взвешенного слоя и малом размере частиц коллоидов силы тяжести и инерции оказываются значительно меньше сил прилипания [20]. В этом случае вероятность и прочность прилипания мелких частиц к поверхности контактной среды выше, чем при слипании мелких однородных частиц между собой в свободном объеме.

По-разному оказывает влияние на процессы хлопьеобразования в слое взвешенного осадка и солевой состав воды. К примеру, с увеличением концентрации карбонатов (HCO_3^-) и сульфатов сверх некоторого предельного значения потребность в количестве коагулянтов возрастает [16]. Отрицательное влияние сульфатов, присутствующих в воде, на процесс коагуляции может быть снижено добавлением в воду Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые расширяют зону оптимальных значений pH. В последние десятилетия в России заметно увеличилось применение в качестве коагулянтов различных марок оксихлоридов алюминия (**ОХА**) [15]. При гидролизе ОХА в соответствии с уравнением реакции щелочного резерва ОХА расходуется почти в два раза меньше чем при использовании СА, который в большей степени, снижает pH и щелочность воды:



Значимым фактором, влияющим на качество водоподготовки, является также отношение $\text{OH}^- : \text{Al}^{3+}$, определяющее не только вид продуктов гидролиза коагулянта, но и направление реакций в углекислотном равновесии. Поскольку в ОХА входят группы OH^- , нейтрализующие ионы водорода и менее понижающие pH и щелочность, то его применение предпочтительнее при низких значениях pH и преобладающем содержании в воде минеральной взвеси.

Одним из основных недостатков применения одного ОХА остается его высокая стоимость по сравнению с СА (примерно в

Ключевые слова:

качество воды, реагенты, воздухоотделители, слой взвешенного осадка, скорости восходящего потока, фильтры доочистки, равномерность подачи и распределения воды по площади осветлителя, расчетные зависимости

4-6 раз) и не всегда достаточная эффективность при обработке холодных цветных вод с низкой щелочностью. Более эффективным в этом случае является совместное применение СА и ОХА в примерном соотношении $\text{СА}/\text{ОХА}=(1-2)/10$. В летний период года с повышением температуры воды эффективность ее осветления в слое взвешенного осадка возрастает. В то же время, для водосточников, где в жаркие месяцы может наблюдаться «цветение» воды из-за интенсивного развития в ней водорослей, приходится увеличивать дозы коагулянта. В этот период ухудшаются процессы осаждения частиц взвеси, обволакиваемых микро-частицами водорослей, и за счет этого уменьшаются плотность осаждаемых комплексов. Из анализа качества обрабатываемой воды, устойчивости коллоидных систем и гидродинамических условий формирования слоя взвешенного осадка вытекает, что к реагентной предобработке высокоцветной низкотемпературной маломутной воды перед ОВО должны предъявляться следующие повышенные требования.

Первое из них заключается в том, что выбор типов коагулянта и флокулянта, назначение их доз, концентрации используемых растворов и места их ввода должны производиться с учетом низких значений щелочности, pH и температуры воды и необходимости обеспечения оптимальных условий гидролиза коагулянта в периоды весенних паводков и осенних дождей.

В качестве примера на *рис. 4* представлены полученные нами зависимости доз коагулянта (Дк) СА от показателей предварительно обработанной хлором дозами 0,71-5,1 мг/л воды р. Вологда и оз. Кубенское по цветности, перманганатной окисляемости и мутности. Дозы коагулянта определялись пробным коагулированием с добавлением 0,1 % раствора ПАА с дозами 0,2-0,3 мг/л. Вода после ввода реагентов перемешивалась в цилиндрах высотой 40 см с емкостью 1 л и затем отстаивалась в течение 40-60 мин.

Концентрация растворенного алюминия в отстоянной воде из р. Вологда составляла в этот период от 0,06 до 0,22 мг/л, а температура воды из реки колебалась от +0,2 до +1,1 °С.

Как видно из *рис. 4 б*, требуемые дозы СА в этот период возрастали при увеличении щелочности, цветности и перманганатной окисляемости исходной прехлорированной воды и снижались с увеличением ее мутности.

Для сравнения на *рис. 4 а* приведены значения требуемых доз этого же коагулянта без дополнительного ввода в исследуемую воду

ПАА, полученного авторами работы [17] для воды из р. Луга с цветностью до 110 град. и температурой при пробном коагулировании, равной + 28 °С.

Несмотря на высокие значения температуры воды в период этих испытаний, требуемые дозы по техническому продукту коагулянта для нее оказались довольно высокими – до 105-110 мг/л. Предварительное подкисление воды перед коагулированием 10 %-ным раствором соляной кислоты (60 мг/л) позволило снизить требуемую дозу коагулянта до ~ 65 мг/л.

Причиной существенного различия в полученных дозах коагулянта для воды рек Вологда и Луга явилась в этот период значительно большая окисляемость воды р. Луга (до 37 мг/л) по сравнению со значениями этого показателя для р. Вологда (14-15 мг/л). Для р. Вологда и оз. Кубенское при высоких значениях щелочности в период исследований (5,42 мг/л) и мало изменяющихся значениях рН (7,44-7,7) доминирующим показателем качества воды, влияющим на дозу коагулянта, оказалась цветность. Этот вывод подтвердился анализом зависимостей цветности исходной и отстоянной воды и дозы коагулянта в наблюдаемый нами период в апреле-мае 2011 г.

Учесть комплексное одновременное воздействие основных удаляемых ингредиентов в исходной воде (мутности, цветности, перманганатной окисляемости, остаточного алюминия) и физико-химических ее показателей, определяющих эффективность коагу-

ляции примесей позволяет предложенный нами метод аналитического определения доз коагулянта, с использованием показателя коагулируемости коллоидной системы S_k :

$$D_k = f(M, Ц, ПО, Al_{ост}, S_k), (7)$$

где M – мутность, мг/л; $Ц$ – цветность, град.; $ПО$ – перманганатная окисляемость, mgO_2/l ; $Al_{ост}$ – алюминий остаточный, мг/л; S_k – комплексный показатель коагулируемости определяемый из функции:

$$S_k = f(t, Щ, pH, Eh, \zeta), (8)$$

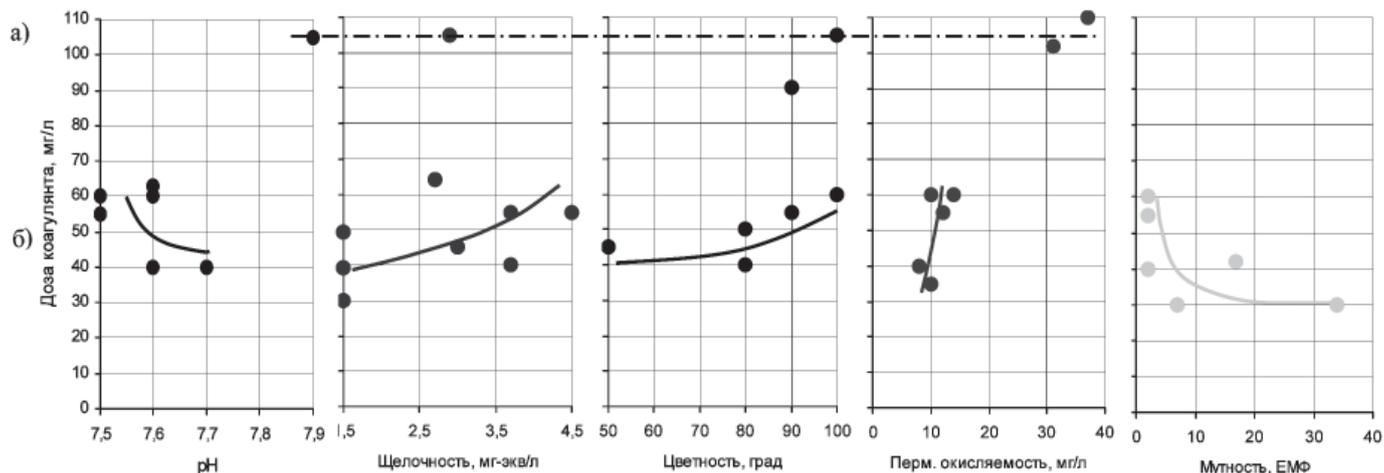
где t – температура, °С; $Щ$ – щелочность, мг-экв/л; pH – водородный показатель; Eh – окислительно-восстановительный потенциал, мВ, позволяющий ориентировочно прогнозировать восстановление ионов алюминия в обрабатываемой воде при недостаточном гидролизе коагулянта; ζ – дзета-потенциал, мВ, определяющий устойчивость коллоидных систем по электрофоретической подвижности.

Вторым важным требованием к реагентной подготовке воды перед ОВО является необходимость соблюдения условий одновременной с вводом коагулянта отдувки углекислоты.

Исходя из этого, во входном блоке очистных сооружений или перед каждым осветлителем коридорного типа рекомендуется применение комплексного улучшения свойств взвеси, предусматривающего быстрое смешение коагулянта с водой с одновременной отдувкой CO_2 ; интенсивное перемешивание, препятствующее образованию в начальный момент коагуляции рыхлой структурированной системы, насыщенной водой и углекислотой; удаление свободной углекислоты и смещение рН среды в сторону более высоких значений рН. Все эти операции осуществляются в рециркуляторе-аэраторе, оснащенный

↓ **Рис. 4.** Влияние показателей качества исходной воды на рабочие дозы коагулянта сульфата алюминия:

- а) – вода из р. Луга (сентябрь 2008 г.); $D_{HCl} = 60$ мг/л, $T = + 28^\circ C$, $Al_{ост} = 0,4-0,55$ мг/л. Более низкие значения D_k – при предварительном окислении воды;
 б) – вода из р. Вологда (12.2010 – 06.2011 г.г.); $D_{ф} = 0,2-0,3$ мг/л, $T = 0,2 \div (+1,1)^\circ C$, $Al_{ост} = 0,06-0,22$ мг/л.



эжекторным устройством и системой распределения мелкодиспергированного воздуха [12, 22].

Продолжительность смешения воды с коагулянтом должна осуществляться с помощью механических мешалок с регулируемым приводом и не превышать ~ 0,6-1 мин.

В работе [22] было показано, что более глубокое удаление углекислоты из состава хлопьев коагулянта посредством ее десорбции мелкодиспергированным воздухом достигается при оптимальной скорости его выхода из отверстий диспергаторов в пределах от 10 до 20 м/ч, что позволяет в зависимости от длительности обработки высокоцветных вод повысить плотность хлопьев коагулянта в 1,5-2,0 раза. Эффект уплотнения тем выше, чем раньше по отношению к моменту ввода коагулянта осуществляется отдувка свободной углекислоты, образующейся в процессе коагуляции.

Третье условие заключается в том, что для предотвращения срыва стабильного гидравлического режима работы слоя взвешенного осадка в ОВО каждый из осветлителей должен быть оборудован индивидуальным воздухоотделителем и регулятором расхода, что будет препятствовать усиливающимся флотационным явлениям в слое и выносу хлопьев за его пределы в периоды изменений подачи исходной воды и ее температуры.

Отсутствие в схемах водоочистки с ОВО коридорного типа отдельной камеры хлопьеобразования [1, 2, 4] вызывает необходимость обеспечить искусственное повышение концентрации твердой фазы в наиболее концентрированной части взвешенного слоя путем непрерывной рециркуляции части образующегося осадка в этой зоне.

Однако, как показывает практика [10], при значениях температуры ~ 1-6 оС, рН < 6,2-7,0 и щелочности ≤ 0,35-1,5 мг-экв/л высокоцветной маломутной воды повысить скорость восходящего потока в зоне формирования взвешенного слоя более 0,5 мм/с, даже при оснащении коридоров осветлителей рециркуляторами осадка образующегося продуктами коагуляции малоконцентрированных цветных низкотемпературных суспензий, не удастся.

*Продолжение статьи
в № 10_2012 г.*

Литература

1. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наукова думка, 1983. 527 с.
2. Клячко В.А. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. М.: Госиздат литературы по архитектуре, строительству и строительным материалам, 1962. 818 с.
3. Кургаев Е.Ф. Осветлители воды. М.: Стройиздат, 1986. 171 с.
4. Технический справочник по обработке воды DEGREMONT (2-е издание) в 2-х томах. СПб.: Новый журнал, 2007. 1696 с.
5. СанПиН 2.1.4.10.74-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
6. Радциг В.А. Влияние гидравлических условий хлопьеобразования на ход осветления воды / В.А. Радциг, Т.И. Барышникова // Сб. трудов Уральского политехнического института, № 35 «Очистка природных и сточных вод». М.: Гос.издат литературы по строительству и архитектуре, 1953. С. 48-65.
7. Доросинский Г.П. Щелевой осветлитель // Сб. трудов Уральского политехнического института, № 35 «Очистка природных и сточных вод». М.: Гос.издат литературы по строительству и архитектуре, 1953. С. 81-96.
8. Цейдлер В.П. Работа осветлителей коридорного типа на высокоцветных маломутных водах в условиях нестабильного температурного режима // Труды ВОДГЕО, вып. 29. Водоподготовка. М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1971. С. 34 - 36
9. Журба М.Г. Очистка природных вод, содержащих антропогенные примеси / Журба М.Г., Говорова Ж.М., Приемывшев Ю.Р., Лебедева Е.А. // Практическое пособие. Вологда: ВоГТУ, 1998. 104 с.
10. Журба М.Г. Эффективность работы осветлителей со взвешенным осадком на маломутных цветных водах Северо-западного региона / М.Г. Журба, Ж.М. Говорова, М.В. Елюков, А.В. Чекрышев, В.Л. Поповцев // Водоснабжение и канализация, 2012. № 1-2. С. 52-60.
11. Шевченко М.А. Физико-химическое обоснование процессов обесцвечивания и дезодорации воды. Киев: Наукова думка, 1973. 150 с.
12. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
13. Кастальский А.А. Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки. М.: Госстройиздат. 1957. 148 с.

14. Руденко Г.Г. Удаление примесей из природных вод на водопроводных станциях / Г.Г. Руденко, И.Т. Гороновский. Киев: Будивельник, 1976. 208 с.
15. Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. М.: НИИ КВОВ, 2005. 571 с.
16. Журавлев С.П. Особенности коагуляции маломутных цветных вод с низким содержанием / С.П. Журавлев, Э.Г. Амосова, А.С. Прохоренко // Сб. трудов «Очистка природных и сточных вод». М.: ОАО «НИИ ВОДГЕО», 2009. С. 8-14.
17. Гандурина Л.В. Сравнительная оценка эффективности применения коагулянтов и флокулянтов для очистки высокоцветных природных вод / Л.В. Гандурина, Н.С. Латышев, П.А. Ивкин // Сб. трудов междунар конф. «Вода: экология и технология» ЭКВАТЭК-2008 [эл. ресурс]. <http://www.ecwatech.ru/>
18. Сколубович А.Ю. Очистка маломутных высокоцветных природных вод / А.Ю. Сколубович, Е.Л. Войтов, Ю.Л. Сколубович // Сб. трудов междунар конф «Вода: экология и технология» ЭКВАТЭК-2008 [эл. ресурс]. <http://www.ecwatech.ru/>
19. Алексеева Л.П. Применение щелочных реагентов для оптимизации реагентной обработки маломутных цветных вод / Л.П. Алексеева, В.Л. Драгинский, Б.Л. Видер // Водоснабжение и санитарная техника, 2006. № 8. С.9-15.
20. Зонтанг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Перевод с немецкого / Зонтанг Г., Штрэнге К. Л.: Химия, 1973. 152 с.
21. Журба М.Г., Говорова Ж.М., Говоров О.Б. Осветлитель-фильтр для очистки воды. Патент на изобретение RU № 2339425 С1, В01D 21//08. Бюл. № 33, 27.11.2008. Патент №2339425 РФ (Журба М.Г., Говорова Ж.М., Говоров О.Б.). Осветлитель – фильтр для очистки воды. Заявлено 15.05.2007 г. Опубликовано 27.11.2008 г. Бюл. №33. Приоритет 15.05.2007 г.
22. Фрог Б.Н. Исследование процессов очистки высокоцветных маломутных вод для нужд тепловых электростанций. Автореферат дис.... канд. техн. наук. М.: МИСИ, 1972. 20 с.
23. Файншиль Я.Л. Исследование основных закономерностей работы камер хлопьеобразования со слоем взвешенного осадка. Автореферат дис.... канд. техн. наук. М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1970. 24 с.
24. Водоснабжение на железнодорожном транспорте (Под ред. проф. Азерьера С.Х.). В 2 т. М.: Трансжелдориздат, 1940.
25. Журба М.Г. Водоочистные фильтры с плавающей загрузкой. М.: Научн. изд., 2011. 536 с.
26. Первов Г.Г. Исследование методов моделирования и интенсификации работы осветлителей. Автореферат дис.... канд. техн. наук. М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1963. 28 с.



M.G. Zhurba

PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF CLOUDY WATER TREATMENT IN LAYER OF SUSPENDED SEDIMENT. Part 1

Physico-chemical and hydro-mechanical basis for a stable layer formation of suspended sediments in lighters used in cloudy colored waters are analyzed. Some ways to improve the hygienic safety of lighters with a layer of suspended sediment are discussed. Methods and calculated characteristics of hydraulic and technological parameters of the lighters have been presented.

Key words: water quality, chemicals, air purge, suspended sediment layer, upstream speed, pre-treatment filters, water supply and distribution over the area of lighters, calculated correlations

КОМБИНИРОВАННАЯ окислительная деструкция орто- и пара-хлорфенола В ВОДЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИЛАМП

Проведено сравнительное исследование эффективности прямого фотолиза и комбинированной окислительной деструкции орто- и пара-хлорфенола в водном растворе ультрафиолетовым излучением KгCl (222 нм) и ХеВг (282 нм) эксилламп в присутствии пероксида водорода. При комбинированной обработке достигнута высокая степень минерализации исходных загрязнителей и количественно подтверждена генерация гидроксильных радикалов.

Введение

В настоящее время одними из наиболее перспективных технологий очистки природных и сточных вод являются технологии на основе комбинированных окислительных процессов («Advanced Oxidation Processes», АОР), заключающихся в окислении органического вещества генерированными высокорекреационными формами активированного кислорода, главным образом, гидроксильными (ОН) радикалами. Известно, что к АОР относится обработка воды ультрафиолетовым (УФ) излучением в присутствии сильных окислителей или катализаторов. В качестве источников УФ излучения в последние годы все более широкое применение находят эксимерные и эксиплексные лампы (эксилламп), излучающие в узкой полосе [1]. Тем не менее, большинство работ по окислению органических загрязнителей в воде с использованием эксилламп посвящено прямому УФ-фотолизу [2–7]. К настоящему времени опубликовано несколько работ по деструкции 4-хлорфенола с помощью АОР на основе эксилламп [8–10]. Выбор хлорфенолов в качестве модельных загрязнителей обусловлен их токсичностью для организмов, потенциальной мутагенной и канцерогенной активностью и низким концентрационным порогом (до 0,1 мкг/л), вызывающим неприятный запах и вкус воды. Исследования эффективности комби-

нированной окислительной деструкции хлорфенолов эксиллампами в зависимости от рН среды и количества образующихся при этом ОН радикалов ранее не проводились. Целью настоящей работы является сравнительное исследование эффективности деструкции орто-хлорфенола (2-ХФ) и пара-хлорфенола (4-ХФ) УФ излучением эксилламп в присутствии пероксида водорода (Н₂О₂) и без него при различных исходных значениях рН раствора. В работе также впервые проведено количественное определение образующихся при комбинированной обработке ОН радикалов.

Материалы и методы исследования

Для исследования были взяты 2-ХФ и 4-ХФ фирмы «Merck», гексацианоферрат (II) калия и 4-аминоантипирин фирмы «Sigma-Aldrich», Н₂О₂ (33 %, ООО «Техпром», г. Дзержинск). В качестве источников УФ излучения использовали КгCl- и ХеВг-эксилламп, излучающие при 222 и 282 нм, соответственно (Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск). В первой серии экспериментов проводили облучение раствора, содержащего 2-ХФ или 4-ХФ при исходной концентрации 20 мг/л, в присутствии Н₂О₂ при условиях, использованных для прямого фотолиза [6]. Интенсивность падающего излучения КгCl- и ХеВг-эксилламп измерена ранее производителем с помощью фотодетектора («Hamamatsu Photonics КК») и составила 6,6 и 2,3 мВт/см², соответственно. Н₂О₂ вносился в раствор непосредственно перед облучением для достижения концентрации 24,4, 74,0 и 132,2 мг/л, что соответствует мольному соотношению 1:4,6,

Н.И. Воробьева,
аспирант,
ФГБУН Байкальский
институт природо-
пользования
Сибирского
отделения Российской
академии наук

Г.Г. Матафонова*,
кандидат
биологических наук,
старший научный
сотрудник, ФГБУН
Байкальский институт
природопользования
Сибирского
отделения Российской
академии наук

В.Б. Батоев,
доктор биологических
наук, профессор,
заведующий
Аналитическим
центром, ФГБУН
Байкальский институт
природопользования
Сибирского
отделения Российской
академии наук

* Адрес для корреспонденции: g.matafonova@gmail.com

1:14 и 1:25 (хлорфенол: H_2O_2), соответственно. Исходную величину pH раствора довели до 2 или 11 внесением раствора H_2SO_4 или NaOH и контролировали с помощью иономера И-16 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). Остаточную концентрацию 2- и 4-ХФ в процессе разложения определяли колориметрическим методом по реакции с 4-аминоантипирином [11]. Величину химического потребления кислорода (ХПК) растворов хлорфенолов после УФ/ H_2O_2 обработки определяли стандартным бихроматным методом [12].

Скорость образования OH радикалов в системе «УФ/ H_2O_2 » и их среднюю концентрацию в процессе облучения оценивали по скорости разложения *para*-хлорбензойной кислоты (п-ХБК) («ICN Biomedicals Inc», США), которую использовали в качестве «ловушки» OH радикалов (1):

$$-d[\text{п-ХБК}]/dt = k_{\text{OH, п-ХБК}}[\text{п-ХБК}][\text{OH}]_{\text{ср}}, \quad (1)$$

где $k_{\text{OH, п-ХБК}}$ – константа скорости реакции п-ХБК с OH радикалами, $5 \times 10^9 \text{ л/М с}$ [13], $[\text{OH}]_{\text{ср}}$ – средняя концентрация OH радикалов. Скорость образования радикалов рассчитывали как произведение $[\text{OH}]_{\text{ср}}$ и продолжительности облучения [14, 15]. С этой целью во второй серии экспериментов проводили облучение раствора п-ХБК при аналогичных условиях. Остаточную концентрацию п-ХБК в процессе облучения определяли методом ВЭЖХ с детектированием при 235 нм на хроматографе «Agilent 1100» (США). Элюирование осуществляли со скоростью 0,5 мл/мин на колонке «BDS Hypersil C18» ($4,6 \times 250 \text{ мм}$) с использованием смеси метанола и воды в качестве подвижной фазы (60:40 об. %).

Результаты и их обсуждение

На первом этапе оценены скорости деструкции псевдо-первого порядка 2- и 4-ХФ при исходном значении pH раствора (5,6–5,7) и мольных соотношениях 1:4,6, 1:14 и 1:25 (хлорфенол: H_2O_2). Установлено, что по разложению исходного хлорфенола более высокие скорости комбинированного окисления по сравнению с прямым фотолизом наблюдались при использовании обеих эксилламп только для 2-ХФ. На *рис. 1* представлены зависимости соотношения остаточной концентрации (С) и исходной концентрации (C_0) 2-ХФ от дозы УФ излучения эксилламп. Константы скорости разложения 2-ХФ обеими эксиллампами при мольном соотношении 1:25 были в 2–2,4 раза

выше найденных ранее для прямого фотолиза, без участия окислителя. В случае 4-ХФ, скорости деструкции без H_2O_2 и в его присутствии были одинаковыми при всех использованных мольных соотношениях. Тем не менее, в результате комбинированной окислительной обработки 4-ХФ при мольном соотношении 1:25 и дозе 4,1 Дж/см² наблюдалось существенное снижение ХПК очищаемой воды по сравнению с прямым фотолизом, что свидетельствует о разложении его фотопродуктов. Облучение же раствора 2-ХФ при этих условиях обеспечило практически полную его минерализацию (*рис. 2*). Эффективное мольное соотношение 1:25 согласуется с результатами работы [8] по деструкции 4-ХФ эксиллампами в водном растворе без перемешивания и значительно ниже оптимального соотношения (1:75 и 1:150), найденного ранее для случая облучения ртутной лампой низкого давления (254 нм) [16]. Установлено, что при концентрации H_2O_2 132,2 мг/л, соответствующей мольному соотношению 1:25, достигались максимальные скорости образования OH радикалов (*рис. 3*). Причем более высокая скорость образования

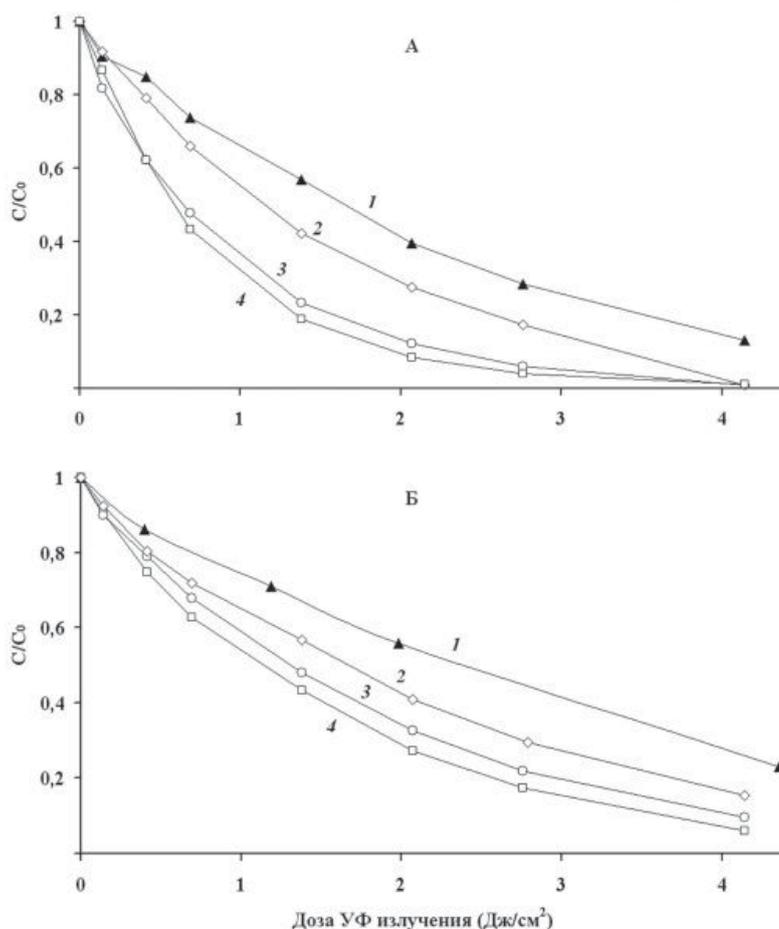


Рис. 1. Зависимости C/C_0 от дозы УФ излучения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (А) и XeBr (Б) эксилламп при прямом фотолизе (1) и комбинированной деструкции 2-ХФ при мольном соотношении 2-ХФ и H_2O_2 1:4,6 (2), 1:14 (3) и 1:25 (4).

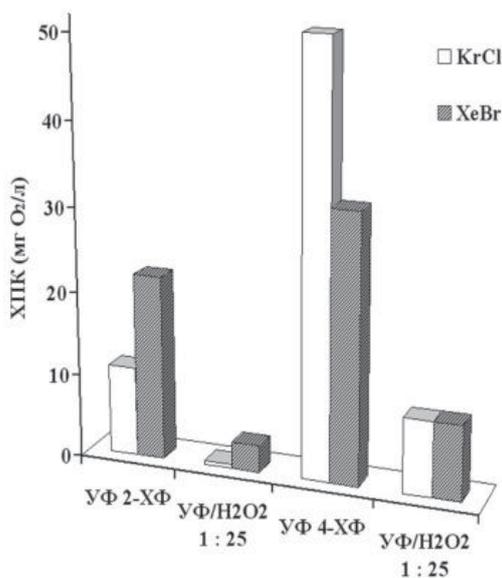


Рис. 2. ХПК растворов 2-ХФ и 4-ХФ после прямого фотолиза (УФ) и комбинированной деструкции (УФ/Н₂О₂) при мольном соотношении 1:25 и дозе УФ излучения 4.1 Дж/см².

ОН радикалов при одной и той же дозе УФ излучения наблюдалась при использовании KrCl-эксилампы ($1,8 \times 10^{-11}$ М мин или $3,1 \times 10^{-7}$ мг мин/л, доза 4,1 Дж/см²). Полагаем, что это обусловлено более высоким коэффициентом экстинкции Н₂О₂ при 222 нм, чем при 282 нм (максимум поглощения молекул Н₂О₂ ~220 нм). Найденная скорость на два порядка превышает установленные ранее при УФ/Н₂О₂ обработке воды с помощью ртутной лампы среднего давления ($1,2-2,6 \times 10^{-13}$ М мин или $2-4,5 \times 10^{-9}$ мг мин/л) [15]. Максимальные скорости генерации ОН радикалов при дозе 4.1 Дж/см² и концентрации пероксида 132,2 мг/л (1:25) коррелируют с наименьшими значениями ХПК после комбинированной обработки 2- и 4-ХФ при этих же условиях (рис. 2).

На втором этапе изучено влияние исходной величины рН раствора на эффективность комбинированного окисления 2- и 4-ХФ при мольном соотношении 1:25. Как известно, при рН < рКа (рКа = 8,5 (2-ХФ), 9,4 (4-ХФ)) монохлорфенолы в водном растворе находятся, преимущественно, в молекулярной форме, а при рН > рКа – в диссоциированной форме [17]. Из рис. 4 видно, что эффективность деструкции 2-ХФ KrCl-эксилампой в присутствии Н₂О₂ при рН 2 и 11 также выше, чем при прямом фотолизе при этих же значениях рН раствора. Сравнение полученных результатов с литературными данными об эффективности УФ/Н₂О₂ обработки с применением других УФ источников и типов фотореакторов затрудняет тот факт, что в них деструктивный эффект выражен в виде зависимостей концентрации разлагае-

мого соединения от продолжительности облучения, а не от примененной дозы излучения. Несмотря на это, нами предпринята попытка сопоставить общие закономерности. Так, более высокая эффективность комбинированного окисления молекулярной формы 2-ХФ при рН 2 KrCl- и XeBr-эксилампой по сравнению с прямым фотолизом согласуется с данными, полученными ранее при рН 2,5 [18] ($C_0 = 51,4$ мг/л (0,4 мМ), [2-ХФ]:[Н₂О₂] = 1:10, ртутная лампа низкого давления, 254 нм) и при рН 3 [19] ($C_0 = 197,1$ мг/л (1,53 мМ), [2-ХФ]:[Н₂О₂] = 1:5, ртутная лампа низкого давления). При этом эффект УФ/Н₂О₂ обработки для окисления анионной формы 2-ХФ в этих работах при рН 9 [18] и 11 [19] не был обнаружен. Это подтверждено нами только при использовании XeBr-эксилампы (рис. 4Б). Полученные результаты позволяют предположить, что анионы 2-ХФ труднее подвергаются атаке ОН радикалов.

В отличие от 2-ХФ, преимущество комбинированного окисления 4-ХФ обеими эксилампами было установлено только для анионной формы при рН 11 (рис. 4В и 4Г), что указывает на высокую скорость взаимодействия анионов 4-ХФ с ОН радикалами. Напротив, скорости окисления молекулярной формы 4-ХФ при рН 2 без Н₂О₂ и в его присутствии были сравнимыми, что согласуется с литературными данными по окислению молекулярной формы 4-ХФ при исходном рН ($C_0 = 100, 250$ мг/л, [4-ХФ]:[Н₂О₂] = 1:25, KrCl-эксилампа) [8] и при рН 2 ($C_0 = 38,6$ мг/л (0,30 мМ), [4-ХФ]:[Н₂О₂] = 3:5, ртутная лампа высокого давления) [20, 21]. Эффект комбинированного окисления анионной формы 4-ХФ при рН 9,5 и 11 ртутной лампой (254 нм) ранее не отмечался [16, 18].

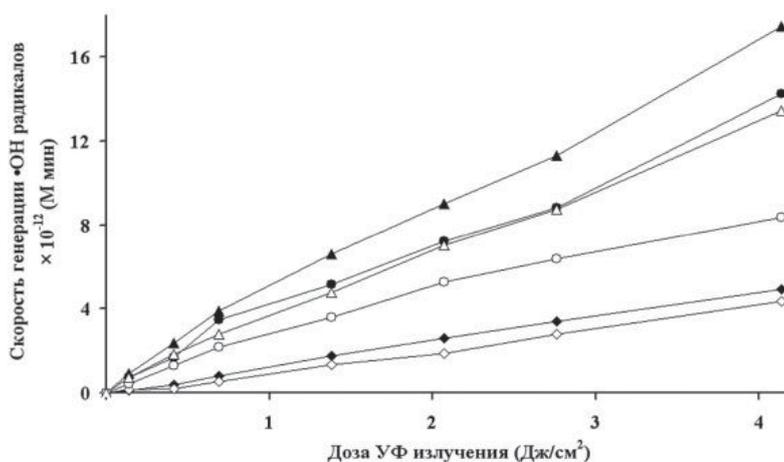
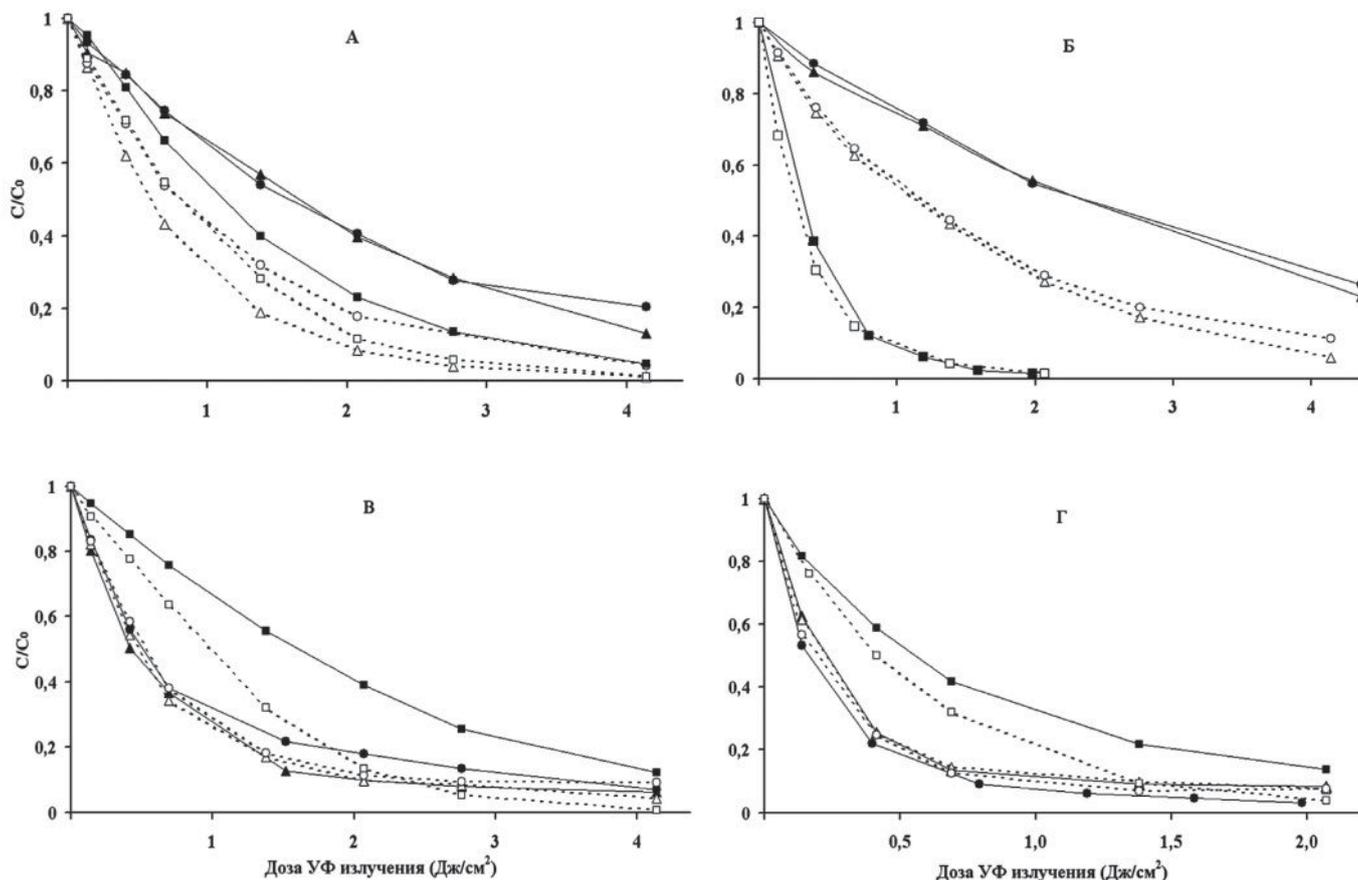


Рис. 3. Скорость генерации гидроксильных радикалов при различных мольных соотношениях и дозах УФ излучения: ◆ KrCl (1:4,6), ◇ XeBr (1:4,6), ● KrCl (1:14), ○ XeBr (1:14), ▲ KrCl (1:25), △ XeBr (1:25).



Заключение

Комбинированное окисление орто- и пара-хлорфенола в молекулярной форме УФ излучением KrCl- и XeBr-эксилламп при мольном соотношении 1:25 и дозе 4,1 Дж/см² обеспечивает практически полную минерализацию исходных загрязнителей. Впервые экспериментально подтверждено образование гидроксильных радикалов при облучении воды эксиллампами в присутствии H₂O₂. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования эксилламп в комбинированных окислительных технологиях очистки и обеззараживания воды.

Авторы выражают благодарность д.б.н., проф. Цыренову В.Ж. (Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления) за предоставленную возможность проведения анализа методом ВЭЖХ.

Литература

1. Sosnin E.A. Applications of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience / E.A. Sosnin, T. Oppenländer, V.F. Tarasenko // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2006. № 7. P. 145-163.

Рис. 4. Сравнительная эффективность прямого фотолиза (УФ) и комбинированной деструкции (УФ/H₂O₂) хлорфенолов в молекулярной (pH 5,6-5,7 и 2) и анионной форме (pH 11): 2-ХФ+KrCl (А), 2-ХФ+XeBr (Б), 4-ХФ+KrCl (В) и 4ХФ+XeBr (Г). ▲ pH 5,6–5,7 УФ, Δ pH 5,6–5,7 УФ/H₂O₂, ● pH 2 УФ, ○ pH 2 УФ/H₂O₂, ■ pH 11 УФ, □ pH 11 УФ/H₂O₂.

2. Matafonova G. Degradation of chlorophenols in aqueous media using UV XeBr excilamp in a flow-through reactor / G. Matafonova, N. Christofi, V. Batoev, E. Sosnin // Chemosphere. 2008. № 70. P. 1124-1127.

3. Gómez M. Comparison of alternative treatments for 4-chlorophenol removal from aqueous solutions: Use of free and immobilized soybean peroxidase and KrCl excilamp / M. Gómez, G. Matafonova, J.L. Gómez, V. Batoev, N. Christofi // J. Hazard. Mater. 2009. № 169. P. 46-51.

4. Gómez M. Testing a KrCl excilamp as new enhanced UV source for 4-chlorophenol degradation: Experimental results and kinetic model / M. Gómez, M.D. Murcia, J.L. Gómez, G. Matafonova, V. Batoev, N. Christofi // Chem. Eng. Process. 2010. № 49. P. 113-119.

5. Gómez M. Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: A comparative study / M. Gómez, M.D. Murcia, N. Christofi, E. Gómez, J.L. Gómez // Chem. Eng. J. 2010. № 158. P. 120-128.

6. Бато́ев В.Б. Прямой фотолиз хлорфенолов в водных растворах ультрафиолетовым излучением эксилламп / В.Б. Бато́ев, Г.Г. Матафонова, Н.И. Филиппова // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 3. С. 415-419.

7. Tchaikovskaya O.N. The phototransformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid under KrCl and XeBr excilamps irradiation in water / O.N. Tchaikovskaya, E.A. Karetnikova, I.V. Sokolova, G.V. Mayer, D.A. Shvornev // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2012. № 228. P. 8-14.

8. Gómez M. Enhancement of 4-chlorophenol photodegradation with KrCl excimer UV lamp by adding hydrogen peroxide / M. Gómez, M.D. Murcia, E. Gómez, J.L. Gómez, R. Dams, N. Christofi // Separ. Sci. Technol. 2010. № 45. P. 1603-1609.

9. Gómez M. A KrCl exciplex flow-through photoreactor for degrading 4-chlorophenol: Experimental and modelling / M. Gómez, M.D. Murcia, J.L. Gómez, E. Gómez, M.F. Maximo, A. Garcia // Appl. Catal. B: Environ. 2012. № 117-118. P. 194-203.

10. Murcia M.D. A new substrate and by-product kinetic model for the photodegradation of 4-chlorophenol with KrCl exciplex UV lamp and hydrogen peroxide / M.D. Murcia, M. Gómez, E. Gómez, J.L. Gómez, A.M. Hidalgo, N. Christofi // Chem. Eng. J. 2012. № 187. P. 36-44.

11. Greenberg A.E. Standard methods for the examination of water and wastewater / A.E. Greenberg, L.S. Clesceri, A.D. Eaton. Washington D.C.: APHA AWWA WEF, 1992.

12. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. ПНД Ф 14.1:2.100-97, М.: Госкомитет РФ по охране окружающей среды, 2004. 13 с.

13. Elovitz M. Hydroxyl radical/ozone ratios during the ozonation processes. I. The Rct

Ключевые слова:

хлорфенол,
ультрафиолетовые
эксилампы,
пероксид водорода

Concept / M. Elovitz, U. von Gunten // Ozone Sci. Eng. 1999. № 221. P. 239-260.

14. Cho M. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection / M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon // Water Res. 2004. № 38. P. 1069-1077.

15. Mamane H. Inactivation of E. coli, B. subtilis spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H₂O₂ advanced oxidation / H. Mamane, H. Shemer, K.G. Linden // J. Hazard. Mater. 2007. № 146. P. 479-486.

16. Çatalkaya E.Ç. Photochemical degradation and mineralization of 4-chlorophenol / E.Ç. Çatalkaya, U. Bali, F. Sengül // Environ. Sci. Pollut. Res. 2003. № 10. P. 113-120.

17. Rayne S. Mechanistic aspects regarding the direct aqueous environmental photochemistry of phenol and its simple halogenated derivatives. A review / S. Rayne, K. Forest, K.J. Friesen // Environ. Int. 2009. № 35. P. 425-437.

18. Hirvonen A. Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution / A. Hirvonen, M. Trapido, J. Hentunen, J. Tarhanen // Chemosphere. 2000. № 41. P. 1211-1218.

19. Shen Y-Sh. The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and U.V./H₂O₂ processes / Y-Sh. Shen, Y. Ku, K-Ch. Lee // Water Res. 1995. № 29. P. 907-914.

20. Benitez F.J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes / F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J.L. Acero, F.J. Rubio // Chemosphere. 2000. № 41. P. 1271-1277.

21. Benitez F.J. Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals / F.J. Benitez, Beltran-Heredia, J.L. Acero, F.J. Rubio // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2001. № 76. P. 312-320.

N.I. Vorobieva, G.G. Matafonova, V.B. Batoev

COMBINED OXIDATIVE DEGRADATION OF ORTHO-AND PARA-CHLOROPHENOL IN WATER BY ULTRAVIOLET RADIATION

A comparative study of the effectiveness of direct photolysis and combined oxidative degradation of ortho- and para-chlorophenol in aqueous solution by ultraviolet radiation KrCl (222 nm) and XeBr (282 nm) excimer lamps in the presence of hydrogen peroxide has been carried out. In the combination treatment a high degree of pollutant mineralization was achieved and generation of hydroxyl radicals was confirmed.

Key words: chlorophenol, ultraviolet excilamps, hydrogen peroxide

МИКРОМАСШТАБНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТЕЙШИХ И БАКТЕРИЙ В ХЕМОКЛИНЕ МЕРОМИКТИЧЕСКОГО ВОДОЕМА

Основу сообщества хемоклина в эвтрофном меромиктическом пруду Ботанического сада СамГУ (г. Самара) составляют фототрофные бактерии и миксотрофные простейшие, причем в начале лета среди последних преобладают инфузории, а осенью – криптонады. С глубиной в хемоклине происходит смена доминирующих групп: среди инфузорий – бентосные мигранты → миксотрофы → сапропельные, у бактерий – цианобактерии → пурпурные → зеленые. Показано, что закономерности формирования сообщества хемоклина являются общими для мелких и глубоких меромиктических озер.

Введение

Меромиктические водоемы представляют собой специфические водные экосистемы, в которых формируются две несмешивающиеся из-за различия минерализаций водные массы – верхний перемешиваемый аэробный слой (миксолимнион) и нижний неперемешиваемый и обычно анаэробный слой (монимолимнион) с восстановительными условиями. Эти озера являются удобными объектами для изучения особенностей функционирования микробной петли и взаимодействия между ее отдельными компонентами. Условия в миксо- и монимолимнионе резко контрастны, поэтому в промежуточной зоне между ними (области хемоклина) наблюдаются резкие градиенты многих экологических факторов и, как следствие, формируется широкий спектр условий среды. В результате этого в хемоклине обычно доминируют специфические виды планктонных микроорганизмов, характерные именно для этой зоны. Как правило, к ним относят аноксигенные фототрофные бактерии (АФБ) (зеленые (*Chlorobiaceae*) и пурпурные (*Chromatiaceae*) серные бакте-

рии), цианобактерии (*Oscillatoriales*, *Chroococcales*) и простейшие (инфузории (*Ciliata*), гетеротрофные жгутиконосцы и фототрофные жгутиконосцы, в первую очередь криптофитовые водоросли (*Cryptophyceae*)). Все эти организмы физиологически приспособлены к содержанию сульфидов и сероводорода (АФБ и сапропельные инфузории), пониженной освещенности и определенному спектру света (АФБ, криптонады и цианобактерии), часто обладают смешанным способом питания (миксотрофные флагелляты) или содержат симбионтов (миксотрофные инфузории). Их развитие часто приводит к образованию общих максимумов численности и биомассы одноклеточного планктона. Аналогичные условия и сообщества формируются и в обычных периодически перемешиваемых озерах, однако срок их существования ограничен периодом стратификации [1-8 и др.]. Поэтому исследование особенностей распределения и взаимоотношений между различными компонентами микробного сообщества хемоклина меромиктических озер имеет большое значение для понимания процессов, происходящих в зоне хемоклина всех стратифицированных озер, особенностей формирования и функционирования «микробного окислительного барьера» и «микробной петли» в целом. Цель настоящей работы – проанализировать особенности микромасштабного распределения основных компонентов микробного сообщества в хемоклине и прилегающих к нему слоях меромиктического водоема (на примере пруда Самарского ботанического сада).

С.В. Быкова*,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук

М.В. Уманская,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук

* Адрес для корреспонденции: svbykova@rambler.ru

Материалы и методы исследования

Исследования проводили в городском пруду г. Самара, находящемся на территории Ботанического сада СамГУ. Его площадь 0,55 га, максимальная глубина около 6 м. Несмотря на относительно небольшую глубину, пруд является меромиктическим, с хемоклином (зоной наибольшего градиента минерализации и смены окислительных условий на восстановительные) на глубинах 2–2,7 м [9]. В июне и сентябре 2008 г. хемоклин был расположен на глубине 2–2,5 м, прозрачность изменялась от 1 м до 1,55 м (рис. 1). В июне кислород регистрировался на глубинах до 1,5 м, а сульфиды – начиная с 1,8 м. В сентябре содержание кислорода в пруду было аномально низким – он был обнаружен только в поверхностном горизонте в концентрации 0,12 мг/л (1,3 % насыщения). Это, видимо, было связано с

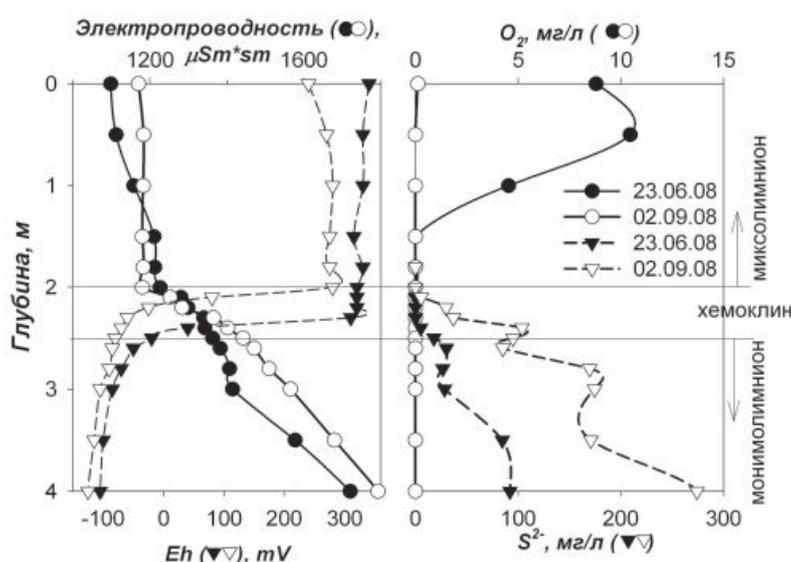


Рис. 1. Вертикальные профили некоторых абиотических факторов в пруду в 2008 г. и распределение водных масс.

Таблица 1

Средняя численность и биомасса исследованных групп микроорганизмов в пруду в 2008 г.

Дата	Численность, 10^6 кл./л		Биомасса, мг/л	
	23.06	02.09	23.06	02.09
Инфузории	0,042	0,009	5,24	1,70
Эукариотические водоросли	0,14	5,9	2,25	5,88
Цианобактерии	2,53	2,58	0,16	0,08
Аноксигенные фототрофные бактерии	6950	8130	8,12	6,62
Нефототрофные бактерии	12215	13280	1,03	1,20

недавним ветровым перемешиванием верхней части хемоклина, в результате которого в миксолимнион попало значительное количество сульфидов; они в небольших концентрациях (0,03-0,05 мг/л) присутствовали во всем миксолимнионе, включая поверхностный слой. В монимолимнионе содержание сульфидов достигало 92 мг/л в июне и 274 мг/л в сентябре (рис. 1).

Отбор проб проводили в июне и сентябре 2008 г. в одно и то же время суток (11-12 ч) тонкослойным пробоотборником с шагом в 10 см в хемоклине и 20–50 см в миксо- и монимолимнионе. Определение численности, биомассы и видового состава исследованных групп планктонных бактерий и простейших проводили стандартными методами [10, 11 и др.].

Результаты и их обсуждение

Численности инфузورий, водорослей и бактерий в пруду различались на несколько порядков, в то же время величины их биомассы были довольно близки (табл. 1). Так, например, максимальные биомассы инфузورий (34,4 мг/л) и бактерий (34,9 мг/л) практически равны. Это существенно отличает пруд от многих других озер, где биомассы инфузورий, по сравнению с биомассами бактерий, ничтожны (напр., оз. Канды-Куль [12]). Поэтому далее мы будем рассматривать только биомассы исследованных микроорганизмов. Они, по нашему мнению, в большей степени отражают наиболее существенные особенности структуры сообщества в слоях воды с различными свойствами, и поэтому позволяют не только описать особенности вертикального распределения отдельных групп микробного планктонного сообщества, но и сравнить их роль и вклад в структуру сообщества разных горизонтов водной толщи и оценить их взаимодействие друг с другом.

Вертикальное распределение одноклеточных планктонных организмов в июне и сентябре значительно различалось (рис. 2). В июне было выявлено два сравнимых по величине пика суммарной биомассы – в миксолимнионе, на глубине 1,5 м, шириной на уровне 50 % максимума от 0,75 до 2,05 м, и в хемоклине, на глубине 2,3 м, шириной от 2,15 до 2,45 м. В сентябре миксолимнический максимум отсутствовал и наблюдался один общий максимум биомассы, сосредоточенный в хемоклине на глубине 2,1 м, шириной от 2,05 до 2,25 м (рис. 2). Общая биомасса планктона в миксолимнионе в сентябре была невелика, поскольку требовательные к содержанию

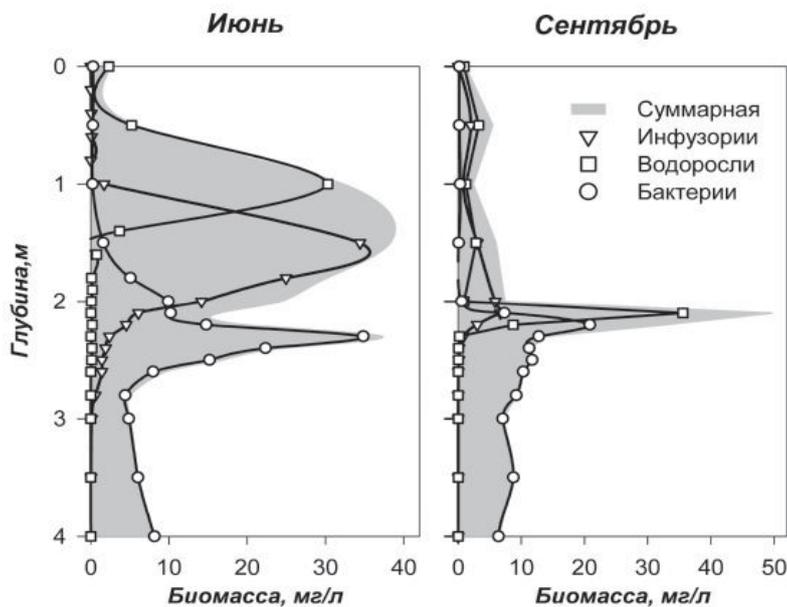


Рис. 2. Вертикальные изменения общей биомассы инфузორий, водорослей и бактерий в пруду.

кислорода виды водорослей и инфузорий из-за отсутствия кислорода (рис. 1), видимо, выпали из состава сообщества.

В целом, по сравнению с июнем, в сентябре биомасса инфузорий, цианобактерий и АФБ в пруду уменьшилась, а эукариотических водорослей, напротив, увеличилась (табл. 1).

Миксолимнический максимум (рис. 3). В июне он был расположен на границе аэробной и анаэробной зон и формировался за счет частично перекрывающихся максимумов фитопланктона и инфузорий. В аэробных условиях (h 1 м) основной вклад в биомассу давали эукариотические водоросли, и в первую очередь, *Ceratium hirundinella* (O.F. Müller) Dujardin, 1841. Ниже, в бескислородных условиях, максимум биомассы образовывали крупные инфузории, т.н. «бентосные мигранты»: *Loxodes magnus* Stokes, 1887; *L. rostrum* (O.F. Muller, 1773); *L. striatus* (Engelmann, 1862), *Frontonia leucas* (Ehrb., 1838) и *Spirostomum teres* Stein, 1860 (h 1,5 м). В этой зоне отсутствовали как кислород, так и сульфиды, и имелось достаточное количество пищи (например, водорослей и пурпурных бактерий), что, очевидно, и создает благоприятные условия для существования «бентосных мигрантов» [13]. Поскольку донные осадки центральной глубоководной части пруда постоянно находятся в сильновосстановительных условиях, возможно, что эти виды мигрируют из грунтов более мелкой прибрежной части пруда («боковая» миграция) в поисках пищи. На этой же глубине был зарегистрирован незначительный пик биомассы *Cryptomonas* sp. (0,65 мг/л).

Еще ниже, при полном отсутствии кислорода и наличии следов H_2S были обнаружены перекрывающиеся максимумы биомассы миксотрофных инфузорий (h 1,8 м) и пурпурных серных бактерий (сем. *Chromatiaceae*, h 1,9-2 м). Такое положение максимума миксотрофных инфузорий (*Histiobalantium natans* Clap. & Lachm.; *Didinium chlorelligerum* Kahl, 1935; *Frontonia* sp.), очевидно, обусловлено наличием у них фототрофных симбионтов, которые позволяют им успешно развиваться в присутствии H_2S . Кроме того, занимая эту нишу, миксотрофы избегают выедания многоклеточным зоопланктоном, численность которого в этих слоях незначительна. Максимум *Chromatiaceae* в миксолимнионе был обусловлен оптимальным для них соотношением освещенности и содержания H_2S и состоял, в основном, из *Thiodiction elegans* Winogradsky, 1888 и *Thiocapsa rosea* (Winogr., 1888) Guyoneaud et al., 1998.

Хемоклиный максимум. Распределение микроорганизмов в хемоклине определяется рядом факторов и их сочетанием (крутизна градиентов абиотических факторов, концентрация H_2S , величина освещенности, спектральный состав света). В июне ширина хемо-

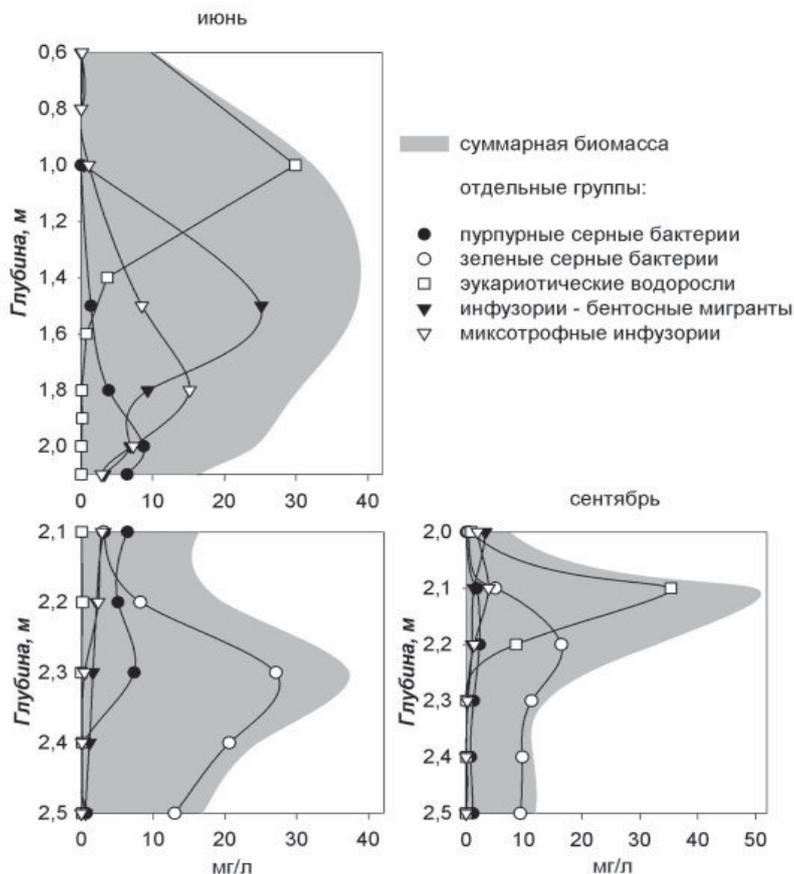


Рис. 3. Распределение отдельных групп микроорганизмов в области миксолимнического и хемоклиного максимумов биомассы в июне и сентябре 2008 г.

клинного максимума суммарной биомассы составила 30 см, а в сентябре – 20 см (рис. 3). В июне основной вклад в суммарную биомассу хемоклинного максимума вносили зеленые серные бактерии (*Chlorobiaceae*, 65,4%), *Chromatiaceae* (16,7%), «бентосные мигранты» (6,9%) и миксотрофные инфузории (4,4%), а в сентябре – эукариотические водоросли (в основном, *Cryptomonas* spp., 48,0%), *Chlorobiaceae* (29,3%), миксотрофные инфузории (6,9%), *Chromatiaceae* (5,2%) и «бентосные мигранты» (4,6%).

В сентябре, по сравнению с июнем, были выявлены некоторые различия в составе доминирующих видов внутри основных функциональных и таксономических групп. Доминирующими среди миксотрофных инфузорий в июне были *H. natans* и *Frontonia* sp., а в сентябре – *Euplotes diadaleos* Diller, Kounarius, 1966 и *Pelagothrix plancticola* Foissner et al., 1995. В июне общая биомасса эукариотических водорослей была невелика, и среди них преобладали *Cryptomonas* sp. (0,07 мг/л) и *Dynobryon* sp. (в основном, в виде одиночных клеток или небольших фрагментов колоний); в сентябре криптофитовые значительно увеличили свою биомассу (35,1 мг/л) и сформировали почти монодоминантное сообщество среди водорослей. Видовой состав АФБ почти не изменился, но произошло уменьшение их биомассы, в большей степени затронувшее *Chromatiaceae*, а также смена доминирующих видов. В июне в составе *Chromatiaceae* доминировали *Allochromatium vinosum* (Ehr., 1838) Imhoff et al., 1998, *Thiocystis violacea* Winogradsky, 1888 и *Thiocapsa* spp., в сентябре – *Thiocapsa* spp. и *Tdc. elegans*. Среди *Chlorobiaceae* доминиро-

вал *Chlorobium clatriforme* (Szaf., 1911) Imhoff, 2003, в сентябре с участием *Chl. limicola* Nads.. Часть этих изменений, видимо, связана с обычной сезонной сукцессией, однако не исключено, что причиной некоторых из них является резкое нарушение условий перемешивания в сентябре, приведшее к гипоксии во всем миксолимнионе (рис. 1).

Таким образом, прослеживается вертикальная неоднородность планктонного сообщества пруда, особенно резко выраженная в области хемоклина. В нижней части миксолимниона и верхней части хемоклина наиболее существенен вклад эукариот – миксотрофных инфузорий и фитофлагеллят и «бентосных мигрантов» (табл. 2). В нижней части хемоклина и в мнимомлимнионе из эукариот встречаются лишь облигатно анаэробные, выдерживающие огромные концентрации сульфидов, сапропелевые инфузории (до 5% от суммарной биомассы планктонного микробного сообщества). Из прокариот максимальный вклад в верхней части хемоклина дают *Chromatiaceae* (в июне); ниже основу биомассы всего планктонного сообщества составляют *Chlorobiaceae*.

Вертикальная смена состава планктонного сообщества в зоне хемоклина прослеживается не только на уровне крупных таксонов и экологических групп, но выражается и в чередовании отдельных видов (рис. 3, 4). Виды со сходными экологическими функциями, в частности близкородственные, занимают близкие, но разделенные в пространстве ниши (горизонты). Скорее всего, это является следствием конкурентных трофических взаимоотношений между видами и/или обусловлено особенностями их аутоэкологии. Так, в частности, основными источниками пищи инфузорий являются, с одной стороны, различные криптомонады, а с другой – пурпурные серные бактерии [14, 15], чему соответствуют и наши данные: в июне

Таблица 2

Соотношение биомасс (% от суммарной биомассы в слое) отдельных групп микроорганизмов в хемоклине и прилегающих горизонтах

Слой воды	Глубина, м	Прокариоты			Эукариоты		
		Бактерии		Фитопланктон		Инфузории	
		Chromatiaceae	Chlorobiaceae	Суанобактерия	Водоросли	Бентосные мигранты	Миксотрофные
июнь							
миксол.	1,5-2	13,0	0,2	1,6	2,3	43,2	36,8
хемоклин	2-2,2	34,9	19,2	0,05	0,35	20,3	20,1
	2,2-2,5	13,2	73,1	0,04	0,4	5,1	2,2
монимол.	2,5-3	11,7	58,5	0,2	0,5	5,8	0,2
сентябрь							
миксол.	1,5-2	0,7	3,7	1,2	27,1	39,1	21,8
хемоклин	2-2,2	4,3	19,4	0,3	57,7	5,1	8,0
	2,2-2,5	8,2	71,5	0,2	9,6	1,9	2,1
монимол.	2,5-3	9,2	67,8	0,04	0,1	0,02	0,1

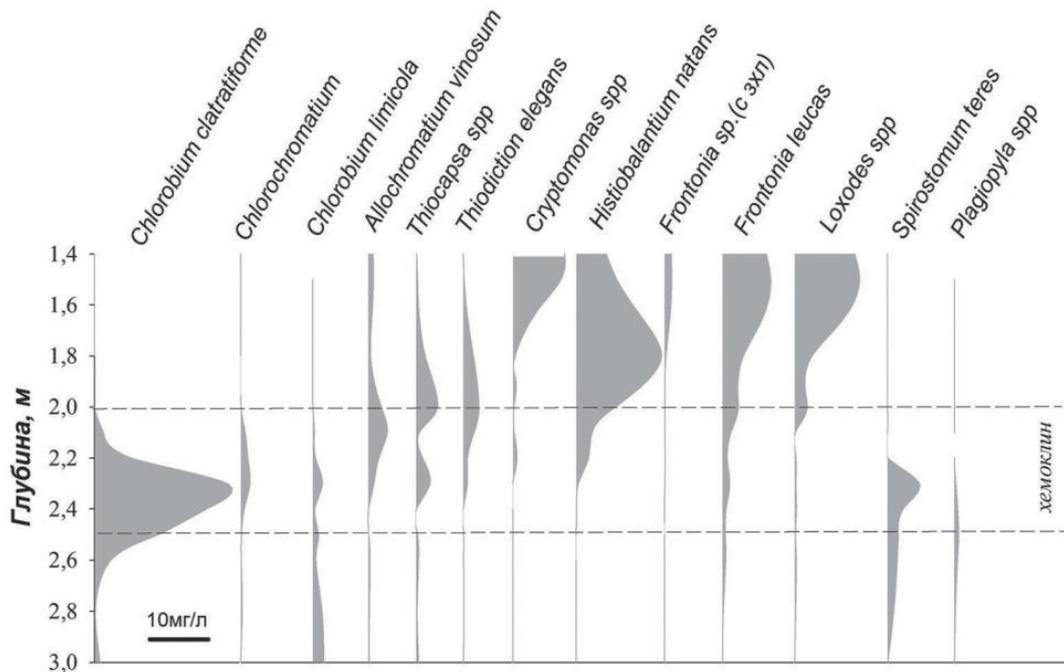


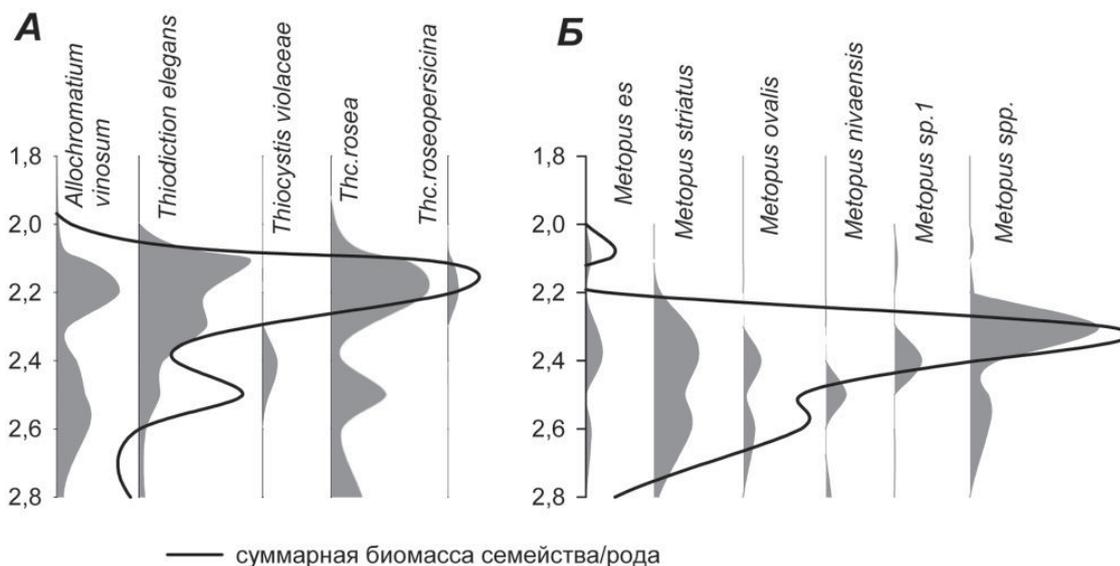
Рис. 4. Вертикальное распределение биомассы отдельных видов одноклеточных в хемоклине и прилегающих зонах в июне 2008 г.

коэффициент корреляции биомассы инфузорий с биомассой пурпурных бактерий составил +0,90, зеленых +0,93, криптонад +0,79. Часто общий максимум рода/семейства формируется за счет последовательного чередования максимумов близких родов (например, в случае бактерий, *рис. 5 а*) и видов (в случае инфузорий, *рис. 5 б*).

Особенности микровертикального распределения отдельных групп планктонных организмов и, реже, нескольких групп одновременно, были исследованы в хемоклине целого ряда пресных и соленых меромиктических озер [4, 6, 7, 15-19 и др.]. Сравнение наших данных с этими работами показало, что закономерности формирования хемо-

клинного сообщества в целом являются общими для мелких и крупных озер, не зависят от глубины озера, а определяются, скорее, крутизной градиентов многих физико-химических факторов. В исследованном пруду, в отличие от других меромиктических водоемов, значительные биомассы фототрофных бактерий обнаруживаются и в монимолимнионе, ниже бактериальной пластины. Основу структуры хемоклинного сообщества в исследованном пруду составляют фототрофные бактерии и миксотрофные простейшие, причем в начале лета среди последних большую роль играют инфузории, а осенью – криптонады (*табл. 2, рис. 6*). Порядок распределения пиков основных

Рис. 5. Формирование общего максимума биомассы семейства Chromatiaceae (А) и рода Metopus (Б) (сентябрь 2008 г.).



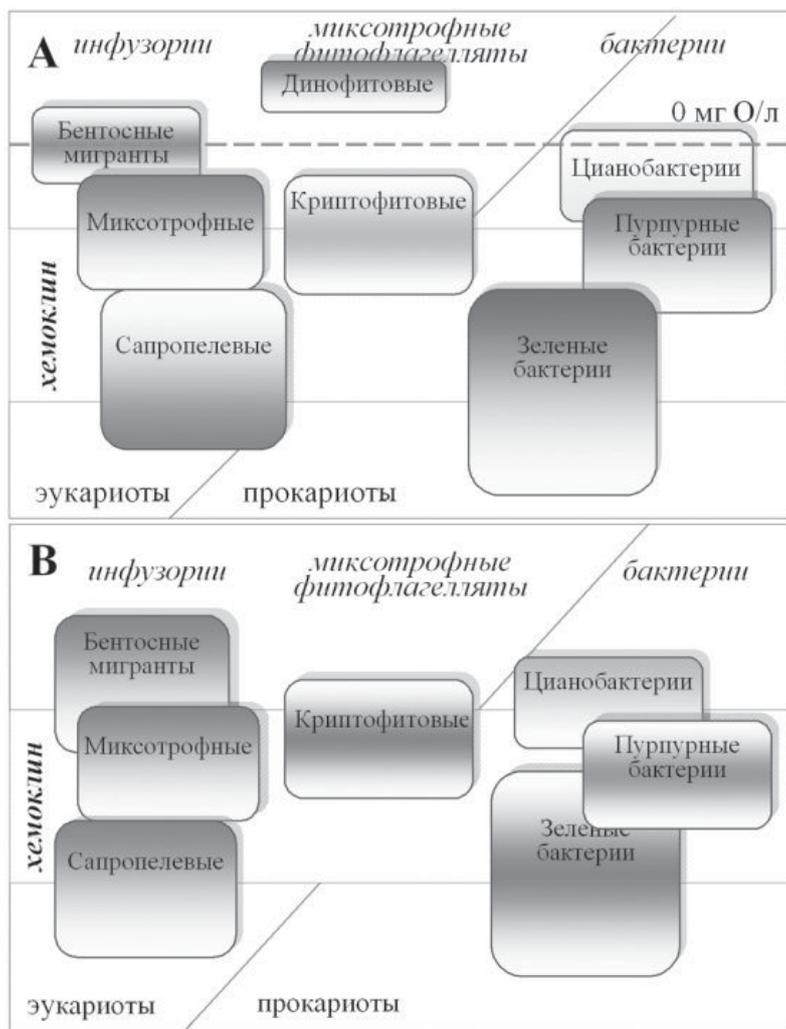


Рис.6. Схема вертикальной структуры микробного сообщества хемоклина в исследованном пруду в июне (А) и сентябре (В).

функциональных групп и их взаимосвязи в хемоклине в июне и сентябре оставались сходными. С глубиной происходила смена преобладающих групп: среди инфузорий – с бентосных мигрантов на миксотрофные, и глубже – на сапропелельные, у бактерий – с цианобактерий на пурпурные и затем на зеленые серные бактерии (рис. 6).

Заключение

Таким образом, в хемоклине пруда складывается очень характерное сообщество, образованное специфичными видами простейших и бактерий, структура которого закономерно изменяется по вертикали. Сложный характер распределения видов бактерий и простейших свидетельствует об их постоянном динамическом взаимодействии. Взаимное положение отдельных групп и видов определяется их конкурентными и трофическими отношениями, а также различной потребностью или толерантностью к

факторам внешней среды. Чередование пиков АФБ и инфузорий в хемоклине пруда и прилегающих зон четко отражает их трофические взаимоотношения, а чередование пиков водорослей и АФБ – топические (в основном, конкуренция за свет). В целом же распределение всех компонентов микробного сообщества в хемоклине меромиктического водоема определяется соотношением концентраций сульфидов и уровня освещенности. Поэтому, несмотря на значительные различия морфометрических и химических показателей, структура хемоклинового сообщества исследованного пруда обнаруживает значительное сходство с микробными сообществами других, более глубоких, пресных и соленых меромиктических водоемов. В исследованном пруду, как и в других меромиктических озерах с сульфидсодержащим монимолимнионом, основными структурообразующими группами биомассы хемоклинового сообщества являются миксотрофные простейшие и АФБ, которые закономерно сменяют друг друга.

Литература

1. Adrian R. Bacterial and protozoan mass accumulation in the deep chlorophyll maximum of a mesotrophic lake / R. Adrian, T. Schipolowski // Arch. Hydrobiol. 2003. V. 157. № 1. P. 27-46.
2. Camacho A. Ecology of a deepliving *Oscillatoria* (= *Planktothrix*) population in the sulphide-rich waters of a Spanish karstic lake / A. Camacho, E. Vicente, M.R. Miracle // Arch. Hydrobiol, 2000. V. 148. № 3. P. 333–355.
3. Gervais F. Ecology of cryptophytes coexisting near a freshwater chemocline // Freshwater Biol. 1998. V. 39. № 1. P. 61-78.
4. Gorlenko V.M. The role of purple and green bacteria in the carbon and sulfur cycles in stratified lakes // Interactions of biogeochemical cycles in aqueous ecosystems. V. 7. / Eds. E.T. Degens, S. Kempe, A.Yu. Lein, Yu.I. Sorokin. Hamburg, 1992. P. 51-57.
5. Massana R. Impact of *Daphnia pulex* on a metalimnetic microbial community / R. Massana, J.M. Gasol, K. Jurgens, C. Pedrós-Alió // J. Plankton. Res. 1994. V. 16. № 10. P. 1379-1399.
6. Miracle M.R. Biological studies of spanish meromictic and stratified karstic lakes / M.R. Miracle, E. Vicente, C. Pedrós-Alió // Limnetica 1992. V. 8. P. 59-77.
7. Overmann J. Mahoney Lake: a case study of the ecological significance of phototrophic sulfur bacteria. // Adv. Microbial Ecol. 1997. V.15. P. 251–288.
8. Pedrós-Alió C. Predation by ciliates on metalimnetic *Cryptomonas* population: feeding

rates, impact and effects of vertical migration. / C. Pedrós-Alió, R. Massana, M. Latasa, J. Garcia-Cantizano, J.M. Gasol // J. Plankton Res. 1995. V. 17. № 11. P.2131-2154.

9. Горбунов М.Ю. Характеристика абиотических условий в экосистеме Нижнего пруда Ботанического сада Самарского университета / М.Ю. Горбунов, М.В. Уманская, Е.С. Краснова // Самарская Лука: Бюлл. 2007. Т. 16. № 1-2. С. 131-143.

10. Жариков В.В. Кадастр свободноживущих инфузорий водохранилищ Волги. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1996. 76 с.

11. Кузнецов С.И. Методы изучения водных микроорганизмов / С.И. Кузнецов, Г.А. Дубинина. М.: Наука, 1989. 288 с.

12. Жариков В.В. Современное состояние планктонного сообщества и трофический статус оз. Кандры-Куль (Башкортостан, Россия) / В.В. Жариков, М.Ю. Горбунов, М.В. Уманская, Н.Г. Тарасова, С.В. Быкова, О.В. Мухортова, Е.С. Краснова // Тез. докл. IV Междунар. науч. конф. «Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды». Минск: Изд. центр БГУ, 2011. С. 19.

13. Finlay B. J. Oxygen Availability and Seasonal Migrations of Ciliated Protozoa in a Freshwater Lake // J. Gen. Microbiol. 1981. V. 123 № 1. P. 173-178.

14. Guhl B. Comparison of ciliate communities in the anoxic hypolimnia of three lakes: general features and the influence of lake characteristics / B. Guhl, B. Finlay, B. Schink // J. Plankton Res. 1996. V. 18. № 3. P. 335-353.

Ключевые слова:

меромиктический водоем, хемоклин, аноксигенные фототрофные бактерии, инфузории, миксотрофные простейшие

15. Khromechek E.B. Densities and distribution of flagellates and ciliates in the chemocline of saline, meromictic Lake Shunet (Siberia, Russia) / E.B. Khromechek, Y.V. Barkhatov, D.Y. Rogozin // Aquat Ecol. 2010. V. 44. № 3. P. 497-511.

16. Baker A.L. Fine-layer depth relationships of lakewater chemistry, planktonic algae and photosynthetic bacteria in meromictic Lake Fidler, Tasmania / A.L. Baker, K.K. Baker, P.A. Tyler // Freshwater Biol. 1985. V. 16, № 6. P. 735-747.

17. Degermendzhy A.G. Vertical stratification of physical, chemical and biological components in two saline lakes Shira and Shunet (South Siberia, Russia) / A.G. Degermendzhy, E.S. Zadereev, D.Y. Rogozin, I.G. Prokopkin, Y.V. Barkhatov, A.P. Tolomeev, E.B. Khromechek, J.H. Janse, W.M. Mooij, R.D. Gulati // Aquat Ecol. 2010. V. 44. № 3. P. 619-632.

18. Saccà A. Vertical and temporal microbial community patterns in a meromictic coastal lake influenced by the Straits of Messina upwelling system / A. Saccà, L. Guglielmo, V. Bruni // Hydrobiologia. 2008. V. 600. № 1. P. 89-104.

19. Saccà A. Predation impact of ciliated and flagellated protozoa during a summer bloom of brown sulfur bacteria in a meromictic coastal lake / A. Saccà, C. M. Borrego, R. Renda, X. Triadó-Margarit, V. Bruni, L. Guglielmo // FEMS Microbiol. Ecol. 2009. V. 70, № 1. P. 42-53.



S.V. Bykova, M.V. Umanskaya

MICROSCALE DISTRIBUTION OF PROTOZOA AND BACTERIA IN THE CHEMOCLINE OF MEROMICTIC RESERVOIR

The basis of the chemocline community in the investigated pond constitute phototrophic bacteria and mixotrophic protozoa, and in the early summer of the latter is dominated by ciliates, and in the autumn - kriptomonady. With increasing depth in the chemocline the change of the dominant groups among ciliates takes place (benthic migrants → → миксотрофы саропельные, бактерии - цианобактерии → зеленые → магента). It is shown that the regularities of formation of community chemocline are common for shallow and deep meromictic lakes.

Key words: meromictic lake, chemocline, anoxygenic phototrophic bacteria, ciliates, mixotrophic protozoa

Межгодовые изменения зоопланктона ТАЙШИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА (ЗАПАДНАЯ МОНГОЛИЯ) В ПЕРИОД ЕГО НАПОЛНЕНИЯ

Описаны качественные и количественные показатели зоопланктона Тайширского водохранилища в 2010 и 2011 гг. в условиях изменения его морфометрических характеристик в период наполнения.

Введение

Тайширская электростанция построена в верховьях крупнейшего водотока Западной Монголии р. Завхан в 2007 г. Высота плотины 50 м, длина по гребню 190 м. Предполагаемая мощность ГЭС 11 МВт, выработка должна составить 37,0 МВт/час электроэнергии в год, которая будет поставляться в провинции Гоби-Алтай и Завхан. Ожидаемое сокращение выбросов CO₂ должно составить ~ 29.600 т CO₂ [1]. В период изучения нормального подпорного уровня водохранилища достигнуто не было, хотя в 2010 г. подъем уровня составил ~ 1,4 м, в 2011 г. ~ 4 м. Длина водохранилища в 2010 г. была ~ 30 км, максимальная глубина (в районе плотины) 36 м, в 2011 г. – 35 км и ~ 40 м, соответственно. Цель работы – изучение структурной организации зоопланктона Тайширского водохранилища при изменении его морфометрических характеристик.

Материалы и методы исследования

Пробы собирали в августе 2010 и 2011 гг. в верхнем, среднем и приплотинном участках Тайширского водохранилища, а также в р. Завхан выше и ниже водохранилища. Верховье водохранилища определяли визуально, станция располагалась на 100 м ниже места впадения реки в зону подпора водохранилища. Необходимо отметить, что в 2011 г. верховье оказалось на 4 км выше, чем в 2010 г. Средний участок водохранилища располагался в ~ 20 км выше плотины и в оба года изучения представлял собой свежее-

А.В. Крылов*,

доктор биологических наук, заведующий лабораторией экологии водных беспозвоночных, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

А. Дулмаа,

доктор биологических наук, академик Академии наук Монголии, Институт ботаники Академии наук Монголии

Б. Мендсайхен,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Институт геоэкологии Академии наук Монголии



затопленные участки суши. Одна станция (ст. 4) литоральной зоны приплотинного участка в оба года изучения располагалась над затопленными скальными породами и песком. Кроме того, в 2011 г. в прибрежье приплотинного плеса водой были залиты наземные растения, среди которых также были собраны пробы.

В литоральной зоне водоема и в реке пробы собирали ведром, процеживая 100 л воды через газ с размером ячеек 64 мкм, на глубоководном участке водохранилища – сетью Джели с размером ячеек 64 мкм и входным отверстием диаметром 12 см. Пробы фиксировали 4 %-ным формалином, камеральную обработку проводили по стандартной методике [2].

В 2011 г. температура воды практически на всех исследованных станциях была выше, чем в 2010 г., исключение наблюдалось лишь в р. Завхан ниже плотины, что связано, оче-

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

видно, с выходом грунтовых вод (табл. 1). На второй год изучения зарегистрировано увеличение прозрачности воды в пелагиали приплотинного участка.

Результаты и их обсуждение

В исследованной водной системе обнаружено 24 вида коловраток, 8 видов веслоногих и 8 видов ветвистоусых ракообразных (табл. 2). Наименьшим видовым разнообразием отличался зоопланктон проточного участка р. Завхан выше водохранилища, наибольшим – приплотинный участок водохранилища. В оба года изучения по продольному профилю водохранилища зарегистрировано увеличение общего видового разнообразия зоопланктона и ракообразных. Величины коэффициента трофности [3] в приплотинном плесе соответствовали мезотрофным условиям (в 2010 г. 0,3, в 2011 г. 0,4), а на участке реки ниже плотины – эвтрофным (в 2010 г. 2,7, в 2011 г. 4,5). На остальных участках коэффициент не подсчитывали в связи с отсутствием или единично представленными видами ракообразных. В оба года изучения наблюдалось увеличение численности зоопланктона по продоль-

Таблица 1

Глубина (h), прозрачность (z), температура (T) и скорость течения (v) воды на исследованных участках р. Завхан и Тайширского водохранилища

Водный объект	Станция*	Координаты	Год	h, м	z, м	T, °C	v, м/с
Р. Завхан	1	N 46°38.620` E 96°52.866`	2010	0,5	До дна	15,9	0,9
			2011	0,6	До дна	18,4	0,8
Тайширское водохранилище	2	450 м ниже	2010	1,0	До дна	16,8	0
			2011	1,0	До дна	19,2	0
	3	15 км ниже	2010	0,7	До дна	20,4	0
			2011	0,6	До дна	21,3	0
	4	N 46°42.385` E 96°39.834`	2010	0,7	До дна	20,1	0
			2011	0,7	До дна	21,0	0
	4 ¹		2011	1,2	До дна	21,0	0
	5		2010	17,0	2,3	17,6	0
2011			19,0	3,7	20	0	
Р. Завхан	6		N 46°41.857` E 96°37.991`	2010	0,4	До дна	16,7
		2011		0,4	До дна	12,4	0,18

Примечание: * в табл. 2 и на рис. 1–2: 1 – р. Завхан в 200 м выше подпора Тайширского водохранилища, 2 – верховье Тайширского водохранилища, 3 – литоральная зона среднего участка Тайширского водохранилища, 4 – открытый участок литоральной зоны в приплотинном плесе Тайширского водохранилища, 4¹ – в зарослях затопленных растений литоральной зоны в приплотинном плесе Тайширского водохранилища, 5 – пелагиаль в приплотинном участке Тайширского водохранилища, 6 – р. Завхан в 0,5 км ниже плотины Тайширской ГЭС.

ному профилю от незарегулированного участка реки до приплотинного плеса (рис. 1 а). В 2011 г. на большинстве станций плотность беспозвоночных была выше, чем в 2010 г. Основу численности в 2010 г. на всех участках составляли Rotifera, в 2011 г. возрастала доля ракообразных, что наиболее ярко проявлялось в приплотинном плесе, а также в р. Завхан ниже плотины (рис. 1 б). Среди видов, доминирующих по численности, в р. Завхан выше водохранилища в 2010 г. отмечены *Euchlanis dilatata* и *Brachionus calyciflorus*, в 2011 г. – *Euchlanis dilatata*, *E. meneta* и *Trichotria pocillum*. В верховье водохранилища в 2010 г. массового развития достигали *Lecane mira*, *Euchlanis deflexa*, *E. lucksiana* и *Brachionus calyciflorus*, в 2011 г. – *Euchlanis dilatata*, *E. meneta* и *Trichotria pocillum*. В литоральной зоне среднего участка водохранилища в первый год изучения доминировали *Brachionus quadridentatus brevispinus* и *Polyarthra vulgaris*, во второй – *Euchlanis dilatata* и *Euchlanis meneta*. В прибрежье приплотинного участка в 2010 г. доминировала *Polyarthra vulgaris*, в 2011 г. – *Kellicottia longispina*, а над зарослями затопленных наземных растений – *Trichotria pocillum*, *Lecane* (s. str.) *luna*, науплиусы циклопов и *Cyclops vicinus*. В пелагиали приплотинного участка в 2010 г. массово развивались *Conochilus unicornis* и *Polyarthra vulgaris*, в 2011 г. – науплиусы *Copepoda*, *Acanthodiptomus denticornis*, *Cyclops vicinus*, *Daphnia* (*Daphnia*) *galeata*, *D. (D.) hyalina* и их гибриды. Ниже

Таблица 2

Список видов зоопланктов р. Завхан и Тайширского водохранилища в 2010/2011 гг.

Таксон	Станции						
	1	2	3	4	*4 ¹	5	6
ТИП ROTIFERA							
Класс Eurotatoria							
Надотряд Pseudotrocha							
Отряд Saeptiramida							
Подотряд Ploesomida							
Семейство Synchaetidae							
<i>Synchaeta pectinata</i> Ehrb.	-	-	-	+/-	-	+/-	-
<i>Polyarthra vulgaris</i> Carlin	-	-	+/+	+/-	+	+/+	+/+
Подотряд Notommatina							
Семейство Notommatidae							
<i>Cephalodella gibba</i> (Ehrenberg)	+/-	-	-	-	+	-	+/+
Отряд Transversiramida							
Подотряд Eriphanina							
Семейство Lecanidae							
<i>Lecane (Monostyla) cornuta</i> (Müller)	-	-	-	-/+	-	-	+/+
<i>L. (s. str.) luna</i> (Müller)		+/-	-	-	+	-	-
<i>L. (s. str.) mira</i> Murray	-	+/-	-	-	-	-	-
Подотряд Brachionina							
Семейство Brachionidae							
<i>Brachionus quadridentatus brevispinus</i> Ehrenberg	-	-	+/-	-	-	-	-
<i>B. calyciflorus</i> Pallas	+/-	+/-	-	-	-	-	-
<i>Keratella cochlearis</i> (Gosse)	-	-	+/+	+/+	-	+/+	+/+
<i>Kellicottia longispina</i> (Kellicott.)	-	-	-	+/+	-	+/+	-
Семейство Euchlanidae							
<i>Euchlanis deflexa</i> Gosse	+/-	+/-	-	+/+	-	-	+/+
<i>E. dilatata</i> Ehrenberg	+/+	+/+	+/+	+/+	+	-	+/+
<i>E. lucksiana</i> Hauer		+/-	+/+	-	-	-	-
<i>E. meneta</i> Myers	+/+	-/+	-/+	-	-	-	-/+
Подотряд Mytilinina							
Семейство Trichotriidae							
<i>Trichotria pocillum</i> Müller	-/+	+/+	+/+	+/-	+	-	+/+
Семейство Mytilinidae							
<i>Mytilina ventralis</i> Ehrenberg		+/+	-	-	-	-	+/+
Отряд Saltiramida							
Семейство Asplanchnidae							
<i>Asplanchna brightwelli</i> Gosse	-	-	-	-	-	-/+	-
<i>A. herricki</i> Guerne	-	+/-	-	+/+	+	+/-	-
<i>A. priodonta</i> Gosse	-	-	-	-	+	-/+	-
Надотряд Gnesiotrocha							
Отряд Protoramida							
Подотряд Conochilina							
Семейство Conochilidae							
<i>Conochilus hippocrepis</i> (Schrank)	-	-	-	-	-	+/+	-
<i>C. unicornis</i> Rousselet	-	-	-	-/+	-	+/+	-
<i>Dicranophorus grandis</i> Ehrenberg	-	-/+	-	-	-	-	-

Таксон	Станции						
	1	2	3	4	*4 ¹	5	6
Подотряд Flosculariina							
Семейство Testudinellidae							
<i>Testudinella patina</i> (Herm.)	-	+/-	-	-/+	-	-	-
Семейство Flosculariidae							
<i>Sinanterina semibullata</i> Thorpe	-	-	-	-	-	+/-	-
Тип Arthropoda							
Класс Crustacea							
Отряд Copepoda							
Подотряд Calaniformes							
Семейство Diaptomidae							
<i>Acanthodiaptomus denticornis</i> Wierzejski	-	-	-	-	+	+/+	-
<i>Eudiaptomus graciloides</i> Lilljeborg	-	-	-	-	-	-/+	-
Подотряд Cyclopiformes							
Семейство Cyclopidae							
<i>Eucyclops macruroides</i> (Lilljeborg)	-	-	-	+/-	+	-	-/+
<i>E. serrulatus</i> (Fischer)	-	-	-/+	+/-	-	-	+/+
<i>Cyclops abyssorum</i> Sars	-	-	-	-	-	-/+	-
<i>C. strenuus</i> (Fischer)	-	-	-	+/+	-	+/+	+/-
<i>C. vicinus</i> Uljanin	-	-	-	-	+	+/+	-
<i>Mesocyclops leuckarti</i> (Claus)	-	-	-	-	-	-/+	-
Надотряд Cladocera							
Отряд Аноморода							
Семейство Daphniidae							
<i>Ceriodaphnia dubia</i> Richard	-	-	-	+/-	-	+/-	-
<i>Daphnia (D.) galeata</i> G.O. Sars	-	-	-	+/-	+	+/+	-
<i>D. (D.) hyalina</i> Leydig.	-	-	-	+/-	+	+/+	-
<i>D. (D.) galeata</i> × <i>D. (D.) hyalina</i>	-	-	-	+/-	+	+/+	-
Семейство Bosminidae							
<i>Bosmina (Bosmina) longirostris</i> (O.F. Müller)	-	-	-	-	-	+/+	-/+
Семейство Chydoridae							
Подсемейство Aloninae							
<i>Alona quadrangularis</i> (Müller)	-	-	-	-	-	+/-	-
<i>A. rectangula</i> Sars	-	-	-	-	+	-	-
Подсемейство Chydorinae							
<i>Chydorus sphaericus</i> (O.F. Müller)	-	-/+	-/+	-	+	-	+/+
Число видов:							
Rotifera	5/3	10/5	6/6	8/8	8	8/7	8/9
Copepoda	0/0	0/0	0/1	3/1	3	3/6	2/2
Cladocera	0/0	0/1	0/1	4/0	5	6/4	1/2
Всего зоопланктона	5/3	10/6	6/8	15/9	16	17/17	11/13

Примечание: * наблюдения только в 2011 г.; «+» – вид обнаружен; «-» – вид не обнаружен.

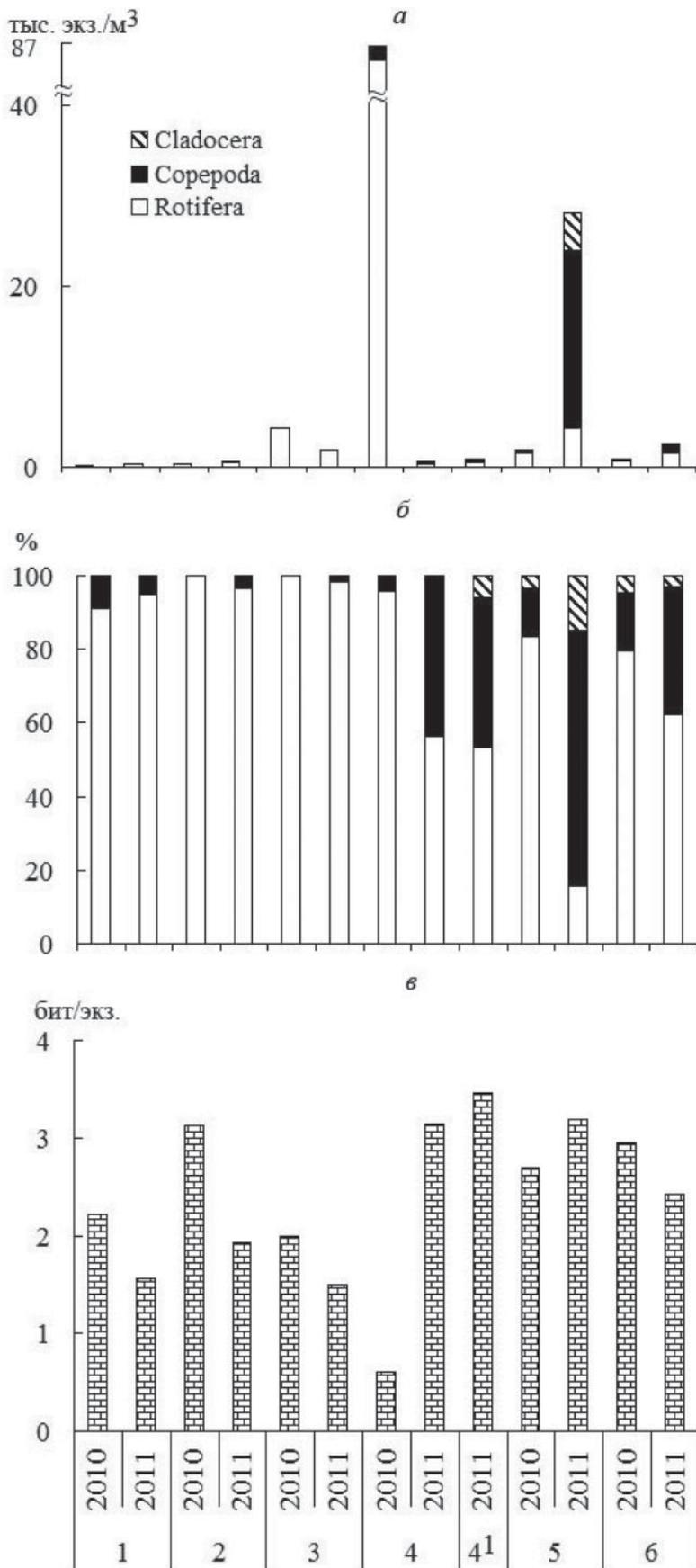


Рис. 1. Численность (тыс. экз./м³) (а), доля таксономических групп в общей численности (%) (б) и индекс Шеннона–Уивера, рассчитанный по численности (бит/экз) (в) зоопланктона исследованных участков.

плотины среди организмов, доминирующих по численности в 2010 г. отмечены *Euchlanis dilatata*, *E. deflexa* и *Keratella cochlearis*, в 2011 г. – *Trichotria pocillum*, ювенильные *Copepoda* и *Bosmina (Bosmina) longirostris*.

Величины индекса Шеннона–Уивера, рассчитанного по численности, в 2010 г. были выше 2,0 бит/экз, исключение наблюдалось лишь на участке литоральной зоны приплотинного плеса водохранилища (рис. 1 в). В 2011 г. на большинстве станций величины индекса снижались, исключение наблюдалось лишь в зоопланктоне приплотинного плеса водохранилища.

Биомасса зоопланктона также увеличивалась по продольному профилю исследованных участков (рис. 2 а). Ее основу в оба года изучения в реке выше водохранилища, а также в его верховье и литоральной зоне средней части составляли коловратки, в приплотинном участке и ниже плотины возрастала доля ракообразных, причем в приплотинном плесе в 2011 г. увеличивалась доля *Copepoda* (рис. 2 б). Среди видов, доминирующих по биомассе, в р. Завхан выше водохранилища в 2010 г. отмечены *Euchlanis dilatata* и *Brachionus calyciflorus*, в 2011 г. – *Euchlanis dilatata* и *E. meneta*. В верховье водохранилища в 2010 г. массово развивались *Asplanchna herricki* и *Brachionus calyciflorus*, в 2011 г. – *Euchlanis dilatata* и *E. meneta*. В литоральной зоне среднего участка водохранилища в 2010 г. доминировала *Brachionus quadridentatus brevispinus*, в 2011 г. – *Euchlanis dilatata* и *Euchlanis meneta*. В прибрежье приплотинного участка в 2010 г. доминировала *Polyarthra vulgaris*, *Daphnia (Daphnia) galeata*, *D. (D.) hyalina* и их гибриды, в 2011 г. – *Asplanchna priodonta* и *Cyclops vicinus*, а над зарослями затопленных наземных растений – *Eudiaptomus graciloides*, *Eucyclops macruiroides* и *Cyclops vicinus*. В пелагиали приплотинного участка в 2010 г. массового развития достигали *Daphnia (Daphnia) galeata*, *D. (D.) hyalina* и их гибриды, а также *Cyclops strenuus*, в 2011 г. – *Acanthodiptomus denticornis*, *Cyclops vicinus*, *Daphnia (Daphnia) galeata*, *D. (D.) hyalina* и их гибриды. В реке ниже плотины в 2010 г. доминировали *Euchlanis dilatata* и *Cyclops strenuus*, в 2011 г. – *Cyclops vicinus*, *Bosmina (Bosmina) longirostris* и *Chydorus sphaericus*.

Индексы Шеннона–Уивера, рассчитанные по биомассе, на большинстве участков в 2010 г. были низкими, в 2011 г. еще более уменьшались, за исключением ситуации в пелагиали приплотинного плеса, где, однако, были ниже 2,0 бит/г (рис. 2 в).

Видовой состав, численность и биомасса зоопланктона участка реки, расположенного

выше подпора водохранилища и характеризующегося высокими ($> 0,3$ м/с) скоростями течения, определяются случайными факторами, способствующими дрейфу беспозвоночных из затонов водотока и пойменных водоемов, соединении с которыми происходит в периоды дождевых паводков [4]. Об этом свидетельствует видовой состав обнаруженных организмов, основу которого составляли виды, характерные для зарослей макрофитов (*Euchlanis dilatata*, *E. meneta*) и высокотрофных водоемов (*Brachionus calyciflorus*). Они же составляли основу сообществ верховья водохранилища, где, попадая в более благоприятные условия среды (отсутствие течения), увеличивали свою численность и биомассу.

В прибрежье среднего и приплотинного участков водохранилища в 2011 г. число видов, численность и биомасса зоопланктона, несмотря на более высокие температуры воды, были ниже, чем в 2010 г., что может объясняться относительно недавним затоплением большой площади суши. При этом показатели развития зоопланктона в прибрежье приплотинного плеса в 2011 г. свидетельствует о роли затопленных наземных растений, среди которых разнообразие, численность и биомасса зоопланктона были несколько выше, чем на лишенном растений участке. Следовательно, развитие зоопланктона на затопленных участках литоральной зоны, независимо от их расположения по продольному профилю водохранилища, по всей видимости, определяется продолжительностью времени затопления, площадью залитой суши, а также наличием на ней наземных растений.

В более стабильных лимнических условиях среды в пелагиали приплотинного участка водохранилища в оба года изучения зоопланктон отличался максимальной биомассой при наибольшей доле ветвистоусых ракообразных. Более высокая температура воды в 2011 г., очевидно, способствовала увеличению численности и биомассы бактериопланктона, что наблюдалось даже в условиях горных водотоков [5]. Кроме того, зарегулирование стока, а также интенсификация внутриводоемных процессов при повышении температуры могли сказаться и на уровне развития фитопланктона [6]. Все эти процессы улучшали кормовую базу зоопланктеров, и в первую очередь крупных фильтраторов, благодаря чему значительно увеличивалась биомасса сообществ за счет *Acanthodiptomus denticornis*, *Daphnia* (*Daphnia*) *galeata*, *D. (D.) hyalina* и их гибридов. Особо необходимо отметить, что при этом не изменялся трофический статус пелагиали водоема, фиксируе-

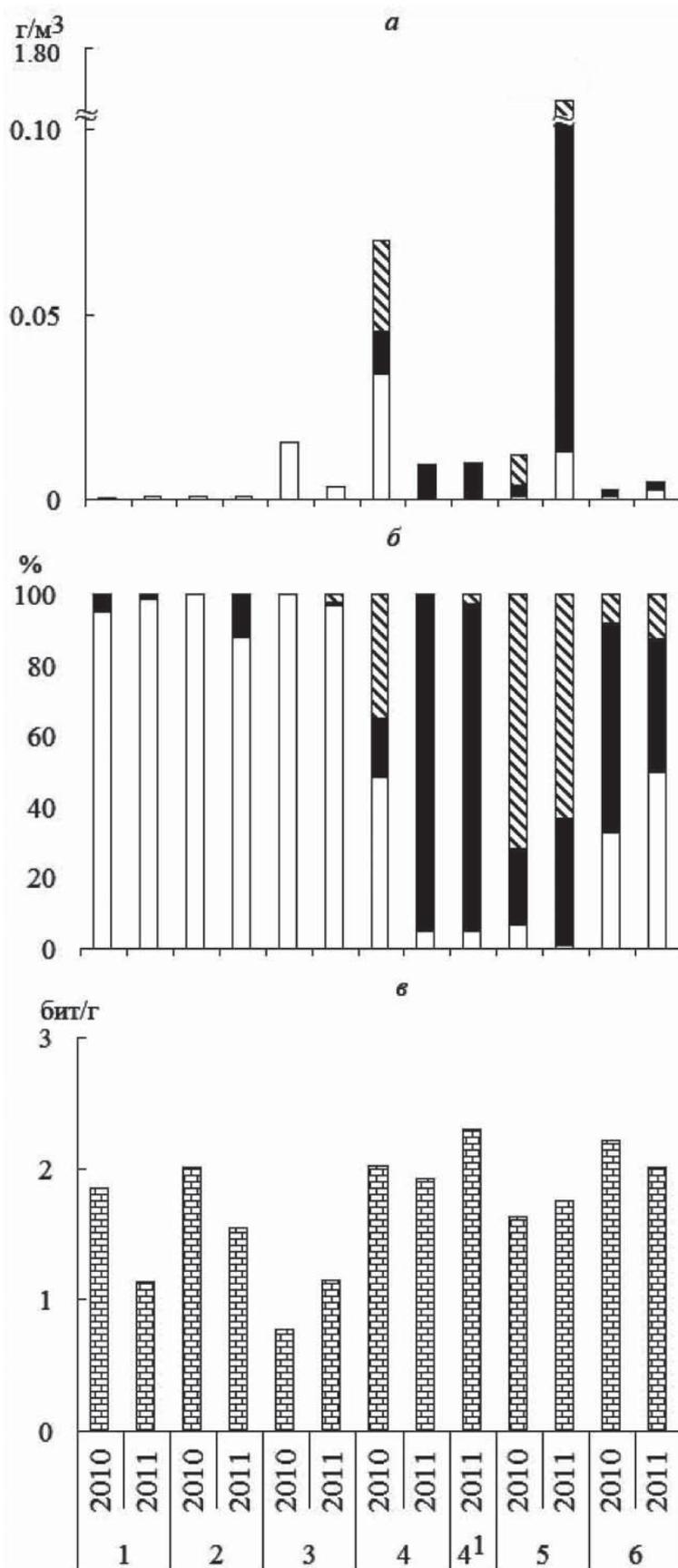


Рис. 2. Биомасса (г/м³) (а), доля таксономических групп в общей биомассе (%) (б), индекс Шеннона-Уивера, рассчитанный по биомассе (бит/экз) (в), биомасса (г/м³) (г) зоопланктона исследованных участков.

мый по величине коэффициента трофности. Зарегулирование стока определяло и облик зоопланктона участка р. Завхан ниже плотины, богатство которого однозначно возрастало по сравнению с проточным участком водотока выше водохранилища. Кроме того, зоопланктон реки ниже плотины зависел от уровня развития сообществ в водохранилище, в результате чего в водотоке в 2011 г. по сравнению с ситуацией в 2010 г. отмечено увеличение разнообразия, численности и биомассы зоопланктона даже на фоне низкой температуры воды.

Таким образом, развитие зоопланктона затопленных участков побережья определяется продолжительностью времени затопления, площадью залитой суши и наличием наземных растений. В пелагиали водохранилища, созданного в верховьях олиготрофной горной реки в результате затопления суши, лишенной богатых органическими и биогенными веществами почв, а также древесно-кустарниковой растительности, в отсутствие точечного и/или рассеянного антропогенного загрязнения в зоопланктоне не наблюдаются стадии разрушения существующих ценозов зоопланктона [6]. В ближайшем будущем трудно ожидать массового развития видов-индикаторов высокой степени органической нагрузки, как это наблюдалось на водохранилищах рек Волга и Ангара в результате разложения почв и наземной растительности [7, 8].

Ключевые слова:

река,
водохранилище,
зоопланктон,
уровень воды

Литература

1. Углублённый обзор политики и программ в области энергоэффективности: Монголия. Секретариат Энергетической Хартии. Boulevard de la Woluwe, 56. B-1200. Belgium: Brussels, 2011. 132 с.
2. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 240 с.
3. Мяэметс А.Х. Изменения зоопланктона // Антропогенное воздействие на малые озера. Л.: Наука, 1980. С. 54–64.
4. Крылов А.В. Зоопланктон равнинных малых рек. М.: Наука, 2005. 263 с.
5. Гаретова Л.А. Бактериопланктон водотоков горно-таежной зоны Хабаровского края // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. Биолого-почвенный институт ДВО РАН. 2005. № 3. С. 174–182.
6. Жадин В.И. Формирование биологического режима водохранилищ // Успехи совр. биологии. 1938. № 9. С. 98–114.
7. Авакян А.Б. Опыт 60-летней эксплуатации Рыбинского водохранилища / А.Б. Авакян, А.С. Литвинов, И.К. Ривьер // Водные ресурсы. 2002. № 29. С. 5–16
8. Шевелева Н.Г. Состояние и развитие фито- и зоопланктона нижнего участка Ангары, прогноз формирования планктона в Богучанском водохранилище / Н.Г. Шевелева, С.С. Воробьева // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. 2009. Вып. 2, № 3. С. 313–326.



A.V. Krylov, A. Dulmaa, B. Mendsayhen

INTERANNUAL CHANGES IN ZOOPLANKTON OF TAYSHIRSKIY RESERVOIR (WESTERN MONGOLIA) DURING ITS FILLING

Qualitative and quantitative zooplankton parameters of Tayshirskiy reservoir during 2010 and 2011 years have been described. Changing of its morphometric characteristics during filling period was taken into account.

Key words: river, reservoir, zooplankton, water level



ИНДИКАЦИОННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЦИЛИОФАУНЫ МАЛЫХ РЕК ОКРЕСТНОСТЕЙ г. Хабаровск

Работа посвящена изучению видового состава и индикационной роли инфузорий в малых реках окрестностей г. Хабаровск. Выявлено 47 видов инфузорий, установлены индикационные комплексы цилиат. Полученные данные свидетельствуют о высокой антропогенной нагрузке на исследуемые биоценозы.

Введение

Рост промышленности и связанное с этим формирование индустриальных и городских мегаполисов, увеличение транспортных потоков, интенсификация производства в сельском и лесном хозяйствах ведут к усилению давления на биосферу и чрезмерной эксплуатации природных ресурсов [1]. В связи с этим проблема загрязнения окружающей природной среды приняла облик глобальной экологической катастрофы.

Малые реки представляют собой самый многочисленный тип водных объектов на территории Дальневосточного региона. Осуществляя постоянный мониторинг, можно прогнозировать дальнейшие изменения в более мощных водных системах [2]. Сегодня малые реки окрестностей г. Хабаровск испытывают серьезное антропогенное давление со стороны предприятий, находящихся в водоохранной зоне водоемов, коммунально-бытовых хозяйств и населения. Данные ежегодных отчетов об экологическом состоянии водных объектов на территории Хабаровского края подтверждают ухудшающееся состояние водоемов [3, 4]. Большинство малых рек по гидрохимической оценке качества поверхностных вод отнесены к категориям «очень грязная» (р. Красная) и «экстремально грязная» (р. Черная и р. Березовая). Во всех водоемах отмечается дефицит растворенного кислорода в воде, хроническое загрязнение соединениями железа и марганца, а также легкоокисляемыми органическими веществами (БПК₅) [5, 6].

Л.И. Никитина*,
доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химия и экология», ФГОУ ВПО Дальневосточный государственный университет путей сообщения

М.М. Трибун,
аспирант, ФГОУ ВПО Дальневосточный государственный университет путей сообщения

А.В. Жуков,
аспирант ФГОУ ВПО Дальневосточный государственный университет путей сообщения

Таким образом, качество вод малых рек, дренирующих территорию г. Хабаровск, продолжает оставаться низким. Необходимо полное прекращение сброса загрязняющих веществ в эти водотоки.

При оценке степени загрязнения водных объектов широкое распространение получили методы биотестирования и биоиндикации [7-11], подразумевающие использование живых организмов как тест-объектов при определении степени токсичности окружающей среды. Применение в качестве индикаторных организмов инфузорий обусловлено рядом преимуществ [12, 13]:

- ♦ быстрая реакция клеток на действие токсиканта даже в незначительных концентрациях;
- ♦ высокая скорость воспроизводства генетически однородных особей;
- ♦ возможность проведения эксперимента в любое время года;
- ♦ методы биотестирования не требуют особой материально-технической базы по сравнению с другими видами анализа.

Цилиата представляют собой сложную систему, чутко реагирующую на изменение внешних условий, при этом проявление реакций на внешнее воздействие можно достаточно легко зарегистрировать [14, 15].

В основе оценки степени загрязнения водных экосистем лежит принцип показательного значения видов. Пионерами в области создания системы показательных организмов были Кольквитц и Марссон [16-18]. Ученые установили 4 зоны сапробности:

1. полисапробная зона – чрезвычайно грязная вода. Условия среды анаэробные, в воде много сероводорода. Характер биохимических процессов восстановительный;
2. α-мезосапробная зона – условия среды полуанаэробные. В воде присутствуют аминокислоты, а также сероводород;
3. β-мезосапробная зона – в воде регистрируются соединения азота в форме солей аммония, нитритов и нитратов, кислорода обычно

* Адрес для корреспонденции: nikitinali@mail.ru

много, но возможны заморы у дна и ночью из-за прекращения фотосинтеза;

4. олигосапробная зона – незагрязненные, чистые воды, насыщенные кислородом, сероводород отсутствует, уголекислоты мало.

Цель работы – выявление индикационной роли инфузорий при оценке степени загрязнения малых рек окрестностей г. Хабаровск. Для реализации цели были поставлены следующие задачи:

- 1) определение видового состава инфузорий малых рек окрестностей г. Хабаровск (реки Красная, Черная и Березовая);
- 2) распределение цилиат по категориям сапробности;
- 3) выявление индикационных комплексов инфузорий.

Материал и методы исследования

Отбор гидробиологического материала осуществлялся в течение 2009-2011 гг. с территории малых рек (Красная, Черная и Березовая) в окрестностях г. Хабаровск (рис. 1).

Р. Красная берет начало в северо-западных отрогах хребта Малый Хехцир на высоте около 200 м и протекает в южной части г. Хабаровск. В районе завода «Амуркабель» впадает в Амурскую протоку. Протяжен-

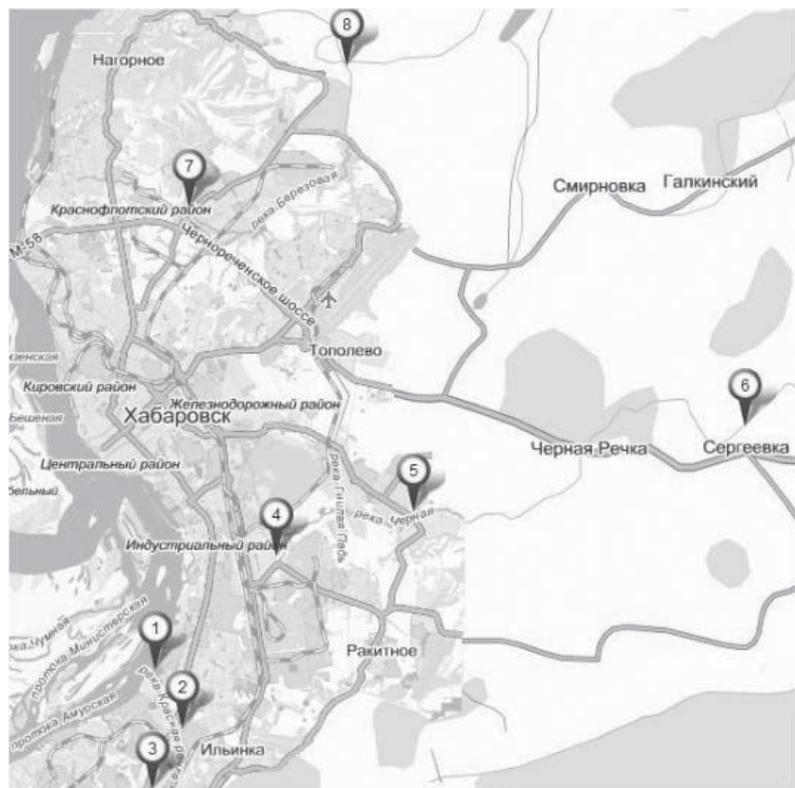


Рис. 1. Карта-схема окрестностей г. Хабаровск. Цифрами указаны места отбора проб.

1–3 – р. Красная; 4–6 – р. Черная; 7–8 – р. Березовая.

ность реки 16 км, ширина в истоке не превышает 2 м, а в среднем и нижнем течениях увеличивается до 5 м. На химический состав воды влияют золоотвал ТЭЦ-1, КГУП «Амуркабель» и лодочная станция.

Р. Черная берет начало на восточной окраине г. Хабаровск, впадает в р. Сита близ села Князе-Волконское. Длина реки 48 км. Около трети водосбора занимают пахотные земли.

Р. Березовая берет начало у северо-восточной окраины г. Хабаровск и впадает в Хохлацкую протоку (система р. Амур). Длина реки 30 км, ширина поймы до 200 м. Две трети прибрежной зоны водоема распаханно и занято строениями.

Отбор проб осуществлялся с использованием пробоотборников, в качестве которых использовались стеклянные широкогорлые сосуды. Сбор материала производился простым зачерпыванием воды вместе со слоем грунта. Изучение цилиофауны производилось под микроскопами «Leica DME» и «Motic VA300» с использованием камеры «Webbers MyScore 300M».

Видовое определение инфузорий осуществляли с помощью определителей [19-26].

Цитохимические и гистологические методы, применяемые нами для иммобилизации представителей протистофауны, а также для выявления ядерного и ресничного аппаратов клеток, подробно изложены в различной зоологической и цитологической литературе [27-29].

Инфузории систематизировались на основе классификации Small & Lynn [30]. При недостаточной степени концентрации цилиат пробы предварительно центрифугировали.

Для определения степени сходства двух биоценозов использовали коэффициент видового сходства Серенсена, который рассчитывали по формуле:

$$K_s = \frac{2C}{A + B} \times 100\%$$

где K_s – коэффициент видового сходства Серенсена;

A – число видов в первой группировке;

B – число видов во второй группировке;

C – число видов, общих для двух сравниваемых группировок.

Результаты и их обсуждение

В ходе исследования в пробах из рек Красная, Черная и Березовая выявлено 47 видов цилиат (табл. 1), относящихся к двум подтипам и 10 классам. Самые многочисленные классы – *Oligohymenophorea* (17 видов или 36 %) и *Spirotrichea* (8 видов или 17 %).

Таблица 1

Видовой состав инфузорий, выявленный в малых реках окрестностей г. Хабаровск

№	ВИДОВОЙ СОСТАВ	БИОЦЕНОЗЫ		
		р. Красная	р. Черная	р. Березовая
Тип <i>Ciliophora</i> Doflein, 1901				
I	Подтип <i>Postciliodesmatophora</i> Gerasimova et Seravin, 1976			
1	Класс <i>Karyorelictea</i> Corliss, 1974			
	<i>Loxodes rostrum</i> O.F. Muller, 1786	+	+	–
2	Класс <i>Heterotrichea</i> Stein, 1859			
	<i>Blepharisma steini</i> Kahl, 1932	+	–	–
	<i>Condylostoma vorticella</i> Ehrenberg, 1833	–	–	+
	<i>Spirostomum teres</i> Claparede et Lachmann, 1859	+	+	+
	<i>Stentor polymorphus</i> O.F. Muller, 1773	–	+	–
	<i>S. roeseli</i> Ehrenberg, 1835	–	+	–
II	Подтип <i>Intramacronucleata</i> Lynn, 1996			
1	Класс <i>Spirotrichea</i> Butschli, 1889			
	<i>Aspidisca costata</i> Dujardin, 1842	+	+	+
	<i>Euplotes patella</i> Ehrenberg, 1833	+	+	–
	<i>Oxytricha pelionella</i> Stein, 1859	+	+	+
	<i>Paruroleptus piscis</i> Kowalewski, 1882	+	+	–
	<i>Strobilidium caudatum</i> Fromentel, 1874	+	–	–
	<i>Strombidium</i> sp.	+	+	+
	<i>Stylonychia mytilus</i> Ehrenberg, 1838	+	+	+
	<i>Stylonychia</i> sp.	+	+	–
2	Класс <i>Armophorea</i> Lynn, 2002			
	<i>Caenomorpha medusula</i> Perty, 1852	–	–	+
	<i>Metopus</i> sp.	–	+	+
3	Класс <i>Litostomatea</i> Small et Lynn, 1981			
	<i>Didinium balbiani</i> Fabre-Domerdus, 1888	+	+	–
	<i>Hemiophrys procera</i> Penard, 1922	+	–	–
	<i>Lacrymaria olor</i> O.F. Muller, 1776	+	–	–
	<i>Litonotus</i> sp.	–	–	+
4	Класс <i>Phyllopharyngea</i> Puytorac et al., 1974			
	<i>Chilodonella cucullus</i> Ehrenberg, 1833	+	–	–
	<i>Chilodonella</i> sp.	+	+	–
	<i>Podophrya fixa</i> Muller, 1786	+	–	–
	<i>P. maupasi</i> Bütschli, 1889	+	–	–
	<i>Tokophrya quadripartita</i> Claparede et Lachmann, 1858	–	+	–
5	Класс <i>Nassophorea</i> Small et Lynn, 1981			
	<i>Nassula ornata</i> Ehrenberg, 1833	+	+	–
6	Класс <i>Colpodea</i> Small et Lynn, 1981			
	<i>Colpoda maupasi</i> Enriquez, 1908	–	–	+
	<i>C. steini</i> Maupas, 1883	+	+	–
7	Класс <i>Prostomatea</i> Schewiakoff, 1896			
	<i>Coleps hirtus</i> Nutzs, 1817	+	+	+
	<i>Coleps hirtus var. lacustris</i> Faure-Fremiet, 1924	+	–	–
8	Класс <i>Oligohymenophorea</i> De Puytorac et al., 1974			
	<i>Carchesium batorligetiense</i> Stiller, 1953	–	+	+
	<i>C. polipinum</i> Linnaeus, 1758	–	+	–

№	ВИДОВОЙ СОСТАВ	БИОЦЕНОЗЫ		
		р. Красная	р. Черная	р. Березовая
	<i>Colpidium campylum</i> Stokes, 1886	+	+	+
	<i>C. colpoda</i> , Stein, 1860	+	+	+
	<i>Epistylis plicatilis</i> Ehrenberg, 1838	–	+	–
	<i>Frontonia</i> sp.	+	+	–
	<i>Lembadion</i> sp.	+	–	–
	<i>Opercularia</i> sp.	–	+	–
	<i>Paramecium caudatum</i> Ehrenberg, 1838	+	+	+
	<i>Paramecium</i> sp.	+	–	–
	<i>Uronema marinum</i> Dujardin, 1841	+	+	+
	<i>Urocentrum turbo</i> Nitzsch, 1827	+	–	–
	<i>Vorticella campanula</i> Ehrenberg, 1831	+	–	–
	<i>V. convallaria</i> Linnaeus, 1757	+	+	+
	<i>V. geispicae</i> Banina, 1983	–	–	+
	<i>V. microstoma</i> Ehrenberg, 1830	–	–	+
	<i>V. striata</i> var. <i>octava</i> , Stokes, 1885	–	+	+
	ИТОГО	32	29	20

Итого, в р. Красная было зарегистрировано 32 вида, что составляет 68 % от всей выявленной цилиофауны, в р. Черная 29 видов (61,7%) и в р. Березовая 20 видов или 42,5%. Из обнаруженных 47 видов инфузорий 11 (23,4 %) были отмечены во всех исследуемых биоценозах: *Spirostomum teres*, *Aspidisca costata*, *Oxytricha pelionella*, *Strombidium* sp., *Stylonychia mytilus*, *Coleps hirtus*, *Colpidium campylum*, *C. colpoda*, *Paramecium caudatum*, *Uronema marinum*, *Vorticella convallaria*.

К редким видам можно отнести следующих представителей цилиофауны: *Blepharisma steini*, *Condylostoma vorticella*, *Stentor polymorphus*, *S. roeseli*, *Strobilidium caudatum*, *Caenomorpha medusula*, *Hemiophrys procera*,

Lacrymaria olor, *Litonotus* sp., *Chilodonella cucullus*, *Podophrya fixa*, *P. maupasi*, *Tokophrya quadripartita*, *Colpoda maupasi*, *Coleps hirtus* var. *lacustris*, *Carchesium polipinum*, *Epistylis plicatilis*, *Lembadion* sp., *Opercularia* sp., *Paramecium* sp., *Urocentrum turbo*, *Vorticella campanula*, *V. geispicae*, *V. microstoma*. На долю редких видов приходится 51 % от всей выявленной цилиофауны. Наибольшее число таких видов (12) было зарегистрировано в р. Красная.

Таким образом, фаунистический анализ водных экосистем окрестностей г. Хабаровск убедительно свидетельствует как о наличии сходных видов, обитающих в большинстве малых рек, так и специфичных видов, при-



Таблица 2

Видовое сходство цилиофаун малых рек окрестностей г. Хабаровск (коэффициент Серенсена, в %)

Биотопы	Р. Красная	Р. Черная	Р. Березовая
Р. Красная	–	65,5	42,3
Р. Черная	65,5	–	57,1
Р. Березовая	42,3	57,1	–

Таблица 3

Сезонная динамика доминантных видов инфузорий для малых рек окрестностей г. Хабаровск (по данным 2010 г.)

р. Красная			р. Черная		
Весна	Лето	Осень	Весна	Лето	Осень
<i>Colpidium colpoda</i>	–	<i>Paramecium caudatum</i>	–	–	<i>Paramecium caudatum</i>
–	–	<i>Uronema marinum</i>	–	–	<i>Metopus sp.</i>

Примечание: «–» – отсутствие доминантных видов

уроченных только к какому-то одному биоценозу, что наиболее характерно для р. Красная. Сравнивая между собой видовое сходство цилиофаун малых рек окрестностей г. Хабаровск, получаем следующие результаты: наибольшее сходство зарегистрировано между реками Красная и Черная, где коэффициент Серенсена составил 65,5 %, высокий показатель (57,1 %) отмечался также у рек Черная и Березовая (табл. 2).

В реках Красная и Черная в летний сезон 2010 г. было зарегистрировано по 12 видов инфузорий, численность которых была невысокой и варьировала от 10-15 до 300 клеток на 1 мл, что связано, по всей вероятности, с обильными муссонными осадками. Таким образом, в цилиофауне летнего периода как в р. Красная, так и в р. Черная отсутствовала группа доминантных инфузорий (табл. 3). Явным лидером среди доминантных видов являются инфузории *Paramecium caudatum*, численность которых достигала 1400 клеток на 1 мл. Инфузории *Spirostomum teres* хоть и были отмечены в течение всего периода исследования, но к доминантным видам не относятся в связи с невысокой численностью.

Для рек Красная и Черная определены индикационные комплексы видов инфузорий, которые убедительно свидетельствуют о большем антропогенном воздействии на р. Черная, чем на р. Красная:

♦ р. Красная – *Paramecium caudatum*, *Vorticella convallaria*, *Coleps hirtus*, *Aspidisca costata*, *Uronema marinum*, *Spirostomum teres*;

♦ р. Черная – *Paramecium caudatum*, *Spirostomum teres*.

Результаты по категориям сапробности исследованных биоценозов представлены на рис. 2 и 3, анализ которых позволил сделать вывод, что природные водоемы относятся к категории мезосапробных, причем в разные сезоны года преобладают виды, предпочитающие α-мезосапробную или β-мезосапробную зоны.

Следует отметить практически полное отсутствие олигосапробных видов в реках Красная и Черная, что свидетельствует о высокой антропогенной нагрузке на данные биоценозы.

Таким образом, полученные нами данные об индикационной роли цилиат свидетельствуют о возможности использования инфузорий в качестве индикаторов состояния окружающей среды.

Заключение

Видовой состав инфузорий малых рек окрестностей г. Хабаровск насчитывает 47 видов. 32 вида обнаружено в р. Красная, 29 в р. Черная и 20 видов в р. Березовая. Из выявленных 47 видов 11 встречаются в каждом исследуемом биоценозе, что составляет 23,4 %, а 24 вида обнаружены только в одном биотопе и являются редкими.

Для рек Красная и Черная выявлены индикационные комплексы цилиат:

♦ р. Красная – *Paramecium caudatum*, *Vorticella convallaria*, *Coleps hirtus*, *Aspidisca costata*, *Uronema marinum*, *Spirostomum teres*;

♦ р. Черная – *Paramecium caudatum*, *Spirostomum teres*.

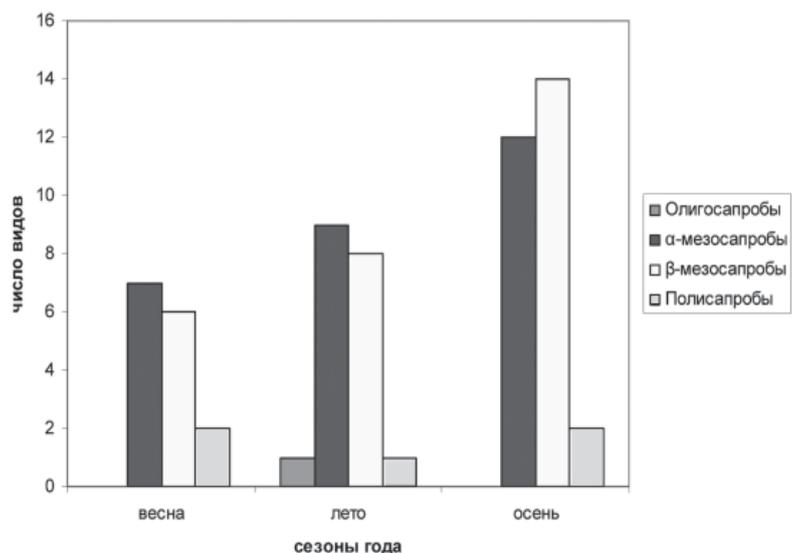


Рис. 2. Сезонная сапробность р. Черная по видовому составу инфузорий.

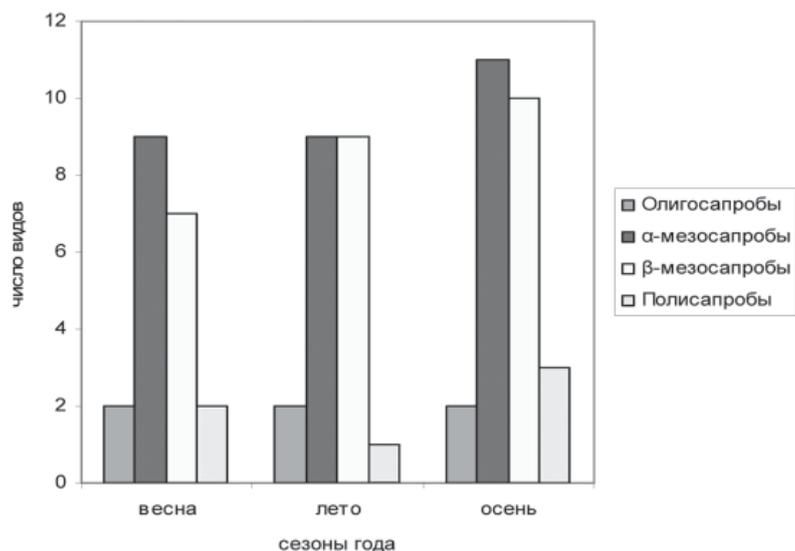


Рис. 3. Сезонная сапробность р. Красная по видовому составу инфузорий.

Полученные нами данные по категориям сапробности исследуемых водоемов свидетельствуют о средней степени загрязнения водных объектов, тем не менее, практически полное отсутствие олигосапробных видов инфузорий является результатом серьезного антропогенного давления на малые реки.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" 2009-2013гг. государственный контракт №14.740.12.0815

Литература

1. Основы экогеологии, биоиндикации и биотестирования водных экосистем: учеб. пособие / Под ред. В.В. Куриленко. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 448 с.
2. Гаретова Л.А. Пресноводные экосистемы бассейна реки Амур / Количественные оценки экологического состояния малых рек Хабаровского края. Владивосток: Дальнаука. 2008. С. 111-122.
3. Экологическая ситуация в Хабаровском крае в 2006 году: Аналит. зап. / Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Хабаровскому краю. Хабаровск: РИЦ ХГАЭП. 2007. 18 с.
4. Экологическая ситуация в Хабаровском крае в 2008 году: Аналит. записка / Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Хабаровскому краю. Хабаровск «Принт Сити» Изд-во 2009. 23 с.
5. Шестеркин В.П. Гидрохимия речных вод г. Хабаровска / В.П. Шестеркин, Н.М. Шестеркина // Геохимические и биогеохимиче-

ские процессы в экосистемах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука. 1999. Вып. 9. С. 112-119.

6. Морина О.М. Проблемы качества воды малых рек г. Хабаровск и его окрестностей / О.М. Морина, В.П. Шестеркин, Н.М. Шестеркина, Е.Г. Иванова // Города Дальнего Востока: экология и жизнь человека. Владивосток-Хабаровск: ДВО РАН. 2003. Вып. 1. С. 104-106.

7. Петросян А.Г. Инфузории рода *Euplotes* как тест-организмы в морском биотестировании / А.Г. Петросян, С.Е. Дятлов // Экология моря. Севастополь. 2000. Вып. 50. С. 105-108.

8. Васин А.Е. Адаптация инфузорий *Paramecium multimicronucleatum* к солям некоторых тяжелых металлов / А.Е. Васин // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. Самара. 2006. №7. С. 12-18.

9. Захариков Е.С. Экологические исследования объектов природной среды в районах нефтедобычи с применением биотестирования. Дис. ... канд. биол. наук, Сургут, 2006. 131 с.

10. Виноходов Д. О. Научные основы биотестирования с использованием инфузорий. Дис. ... докт. биол. наук. СПб., 2007. 262 с.

11. Weisse T. Biodiversity of freshwater microorganisms – achievements, problems and perspectives // Polish journal of ecology. 2006. P. 633-652.

12. Бойкова Э.Я. Применение простейших в токсикологических исследованиях // Экспериментальная водная токсикология. 1991. Вып. 15. С. 155-164.

13. Межевикина Ю.В. Влияние токсических веществ на скорость дыхания и выживаемость простейших / Ю.В. Межевикина, Н.С. Печуркин, Т.Ф. Силинская, Г.В. Андреева // Гидробиологический журнал. 1984. Т. 20. № 5. С. 61-65.

14. Новосадова Т.Г. Токсичность биоцида «Дубицин-14» для гидробионтов / Т.Г. Новосадова, Н.А. Стручкова // Экспериментальная водная токсикология. 1991. Вып. 15. С. 144-154.

15. Сазонова В.Е. Сравнительный анализ чувствительности двух биотестов для определения степени токсичности воды / В.Е. Сазонова, Е.В. Панькина // Водные ресурсы. 1998. № 1. С. 80-84.

16. Макрушин А.В. Биологический анализ качества вод. Л., 1974. 59 с.

17. Kolkwitz R. Oekologie der pflanzlichen Saprobien / Kolkwitz R., Marsson M. // Berichte über die Deutsche Botanische Gesellschaft. 1908. Bd. 26. P. 505-519.

18. Kolkwitz R. Oekologie der tierischen Saprobien / Kolkwitz R., Marsson M. // Intern.

Rev. Gesamten Hydrobiologie. 1909. Bd. 2. P. 126-152.

19. Kahl A. Wimpertiere oder Ciliata (Infusoria) // Die Tierwelt Deutschland. Jena. 1930-1935. 886 P.

20. Чорик Ф.П. Свободноживущие инфузории водоемов Молдавии. Кишинев:РИО АН МССР.1968. 251 с.

21. Corliss J.O. The Ciliated Protozoa. Oxford: Pergamon Press. 1979. 455 p.

22. Фауна аэротенков: атлас / Отв. ред. Л.А. Кутикова. Л.: Наука, 1984. 264 с.

23. Локоть Л.И. Экология ресничных простейших в озерах Центрального Забайкалья. Новосибирск: Наука. 1987. 153 с.

24. Никитина Л.И. Почвенные инфузории Среднего Приамурья: Монография. Хабаровск: Изд-во ХГПУ, 1997. 102 с.

25. Алекперов И.Х. Атлас свободноживущих инфузорий. Баку: Ин-т зоологии НАН Азербайджана. 2005. 310 с.

Ключевые слова:

инфузории,
цилиата,
биотестирование,
биоиндикация,
малые реки

26. Протисты: Руководство по зоологии. СПб.: Наука, 2007. Ч. 2. 1144 с.

27. Ромейс Б. Микроскопическая техника. М: Илл. 1953. 718 с.

28. Пирс Э. Гистохимия. М.: Иностранная литература, 1968. 962 с.

29. Семенова Л.М. Фиксация и подготовка материала для гистологического и гистохимического изучения почвообитающих беспозвоночных // В кн. Методы почвенно-зоологических исследований. М.:Наука, 1975. С. 241–247.

30. Small E.B. Phylum Ciliophora Doflein, 1901 / E.B. Small, D.H. Lynn // An Illustrated guide to the Protozoa. Kansas: Allen Press, 2000. P. 371-675.



L.I. Nikitina, M.M. Tribun, A.V. Zhukov

INDICATOR VALUE OF SMALL RIVERS TSILIOFAUNA OF KHABAROVSK AREA

The study deals with species composition and indicator role of ciliates in small rivers in Khabarovsk region. 47 species of ciliates, ciliates complexes have been identified. These data indicate high anthropogenic load of the studied biocoenoses.

Key words: ciliates, biological, bio indication, small rivers

ТОНКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ

СОРБЕНТАМИ

Предложен вариант тонкой очистки малоконцентрированной сточной воды от солей тяжелых металлов с помощью бифункциональных сорбентов с комплексообразующими гидразидными группами. Найдены условия их использования в одном фильтре вместе с активированным углем. Технология обеспечивает качество очистки до нормативов питьевой воды.

Материалы и методы исследования

Поскольку данная работа проводилась применительно к предприятию г. Волжский (Волгоградская обл.) по производству пивобезалкогольной продукции, уже имеющего очистные сооружения и не скрывающего своего позитивного отношения к водной экологии, то для экспериментов мы использовали низкоконцентрированную сточную воду, образующуюся на этом производстве.

Отметим, что анализ производственных сточных вод этого предприятия, выполненный городской СЭС в 2011 г. и частично представленный в *табл. 1*, показывает достаточно «аккуратное» обращение предприятия с водой в технологическом процессе. Об этом же свидетельствует относительно низкое содержание загрязнителей в воде по ряду показателей, не превышающих установленные нормы ПДК и временно допустимой концентрации (ВДК). Тем не менее, например, по сухому остатку, жирам, сульфат иону, кальция, магния и по ряду других параметров случаются некоторые отклонения от ПДК [1, 2] и ВДК (*табл. 1*, графа 3) и если принять во внимание европейские стандарты и возвратные экономные технологии, а также проблемы водной экологии, то тонкая очистка необходима и при определенных условиях будет экономически (технологически) оправдана. У нас имеются данные, что и в водопроводной воде аналогичные отклонения часто присутствуют и поэтому предлагаемые технические решения могут быть направлены на решение проблем качества водообеспечения.

Поиск решения указанных задач водоочистки проводился в рамках существующих тех-

Введение

В настоящее время одной из актуальных международных экологических задач и задач водоснабжения является тонкая очистка воды от различных загрязнителей, особенно от солей тяжелых металлов до нормативов, предусмотренных действующими стандартами для питьевой воды [1, 2]. Одним из основных методов удаления таких солей из воды является двухстадийная фильтрация, сначала через активированный уголь, затем через слой соответствующего сорбента – ионообменника и (или) комплексообразователя. При этом следует учитывать, что очистные технологии и сооружения должны обладать мобильностью в условиях нестабильной нагрузки, переменного состава и разнообразной структуры органических и неорганических загрязнений [3–5]. В тонкой очистке воды хорошо зарекомендовали себя полимерные сорбенты – комплексообразователи с гидразидными группами в боковой цепи [6–8].

Настоящая работа посвящена применению бифункциональных сорбентов, совмещающих технологические функции активированного угля и указанных полимерных сорбентов с целью улучшения качества очистки воды и повышения мобильности технологии тонкой очистки.

Е.В. Дербишер*,
доцент кафедры
«Аналитическая
и физическая химия
и физико-химия
полимеров», ФГОУ
ВПО Волгоградский
государственный
технический
университет

М.В. Черткова,
аспирант, ФГОУ
ВПО Волгоградский
государственный
технический
университет

Е.Н. Овдиенко,
соискатель, ФГОУ
ВПО Волгоградский
государственный
технический
университет

* Адрес для корреспонденции: Derbisher2@vstu.ru

нологий и применительно к составу воды, приведенному в *табл. 1*.

Обобщенная блок-схема водоочистки с частичным технологическим водооборотом представлена на *рис. 1*. На схеме обозначена стадия доочистки воды, осуществляемая с применением активированного угля и полимерных сорбентов.

Отметим, что в ряде случаев на других предприятиях и в целом в международной практике при очистке малоконцентрированных сточных вод ограничиваются стадией 5, на которой широко используется дробленный, специально выпускаемый для этого активированный уголь, получаемый из различных древесных пород, имеющий размер частиц 0,60–2,36 мм и активную поверхность $\approx 120 \text{ м}^2/\text{г}$. В России широко известны угли МИУ-С (миусорб) (производитель ООО «МИУ-Сорб»), S835, БАУ-А, 207С и др. [6], которые хотя и имеют в составе карбоксильные, гидроксильные и фенольные группы, в основном ориентированы на поглощение макроколичеств нефтепродуктов и других органических загрязнителей и менее активны в отношении микроколичеств загрязнителей, особенно неорганических солей. Эти вопросы широко представлены в Интернете, например, http://www.chemsystem.ru/aktivirovannyu_ugol.

При повышенном содержании и разнообразии солей металлов все чаще применяют, как отмечалось выше, дополнительную фильтра-

Т.П. Киреева,
магистр, ФГОУ ВПО
Волгоградский
государственный
технический
университет

В.Е. Дербишер,
доктор химических
наук, профессор
кафедры «Технологии
высокомолекулярных
и волокнистых
материалов», ФГОУ
ВПО Волгоградский
государственный
технический
университет

цию воды через ионообменные и комплексообразующие сорбенты (органические и неорганические) (*рис. 1*, стадия 6) [7, 8], а затем дополнительно тонкую очистку. Следует указать, что существующие технологии глубокой очистки и доведения воды до международных питьевых стандартов предлагают также использовать и последующие стадии, требующие применения хемосорбционных и мембранных материалов широкого спектра действия [9], а также биологических процессов [10].

Тем не менее, очевидно, что увеличение числа стадий водоочистки (*рис. 1*) хотя и эффективно, но в определенном смысле себя исчерпывает и основные алгоритмы решения проблем доочистки следует искать в повышении производительности, полифункциональности и регенеративной способности сорбентов и совмещении технических функций.

Одна из возможностей полифункциональности заключается в совмещении стадий 5 и 6 в одном аппарате с применением интегрированных сорбентов типа «активированный уголь – полимерный сорбент», как это предлагается в настоящей работе. Однако здесь имеются определенные сложности, заключающиеся в технологии регенерации такого продукта, поскольку активированный уголь предназначен, в основном, для удаления нефтепродуктов, а полимерные сорбенты – солей металлов и других загрязняющих веществ с низкой их концентрацией в воде, т.е. совмещение технологических функций сорбентов ведет к необходимости совмещения способов регенерации.

Таблица 1

Выборочные результаты анализа производственных сточных вод предприятия пивобезалкогольной продукции за 2011 г.

Показатели, мг/л	ПДК	ВДК	январь	март	май	июль	август	октябрь	декабрь
рН	6,5-8,5	6,4-8,6	9,0	5,1	8,92	8,35	8,60	7,81	9,43
Хлориды	100,0	–	50,6	37,2	32,1	57,3	104,5	36,1	41,0
ХПК	300,0	500,0	99,7	343,0	161,9	322,1	92,0	104,0	332,0
БПК ₅	200,0	290,0	210,0	183,0	160,0	–	14,2	16,0	–
Взвешенные вещества	170,0	220,0	30,0	102,0	32,0	101,0	108,0	49,0	44,0
Сухой остаток	450,0	1000,0	468,0	390,0	346,0	1394	520,0	302,0	610,0
Жиры	1,0	2,0	3,70	0,55	6,82	1,46	10,79	–	0,33
Нефтепродукты	0,6	–	0,56	0,96	0,87	0,81	0,92	1,10	0,39
Ион аммония	20,0	–	43,0	20,4	1,2	0,64	0,56	20,28	0,11
Фосфат ион	9,0	21,0	15,8	2,0	0,78	0,72	0,14	0,24	0,89
Сульфат ион	80,0	200,0	61,4	83,0	107,8	91,4	86,2	86,6	843,0
СПАВ	4,3	–	0,21	0,19	4,10	4,7	0,03	0,10	–
Общее железо	1,15	–	1,76	2,9	0,37	2,5	1,64	0,15	0,10
Жесткость	5,7	–	2,11	6,32	5,8	3,95	3,95	3,30	5,80
Кальций	56,0	–	14,2	62,5	59,0	60,1	60,1	65,3	58,0
Магний	28,0	–	17,0	14,6	36,0	36,5	36,5	34,6	–
Сульфиды	1,0	–	1,11	0,32	0,09	0,10	–	–	–

Примечание: «–» данные отсутствуют.

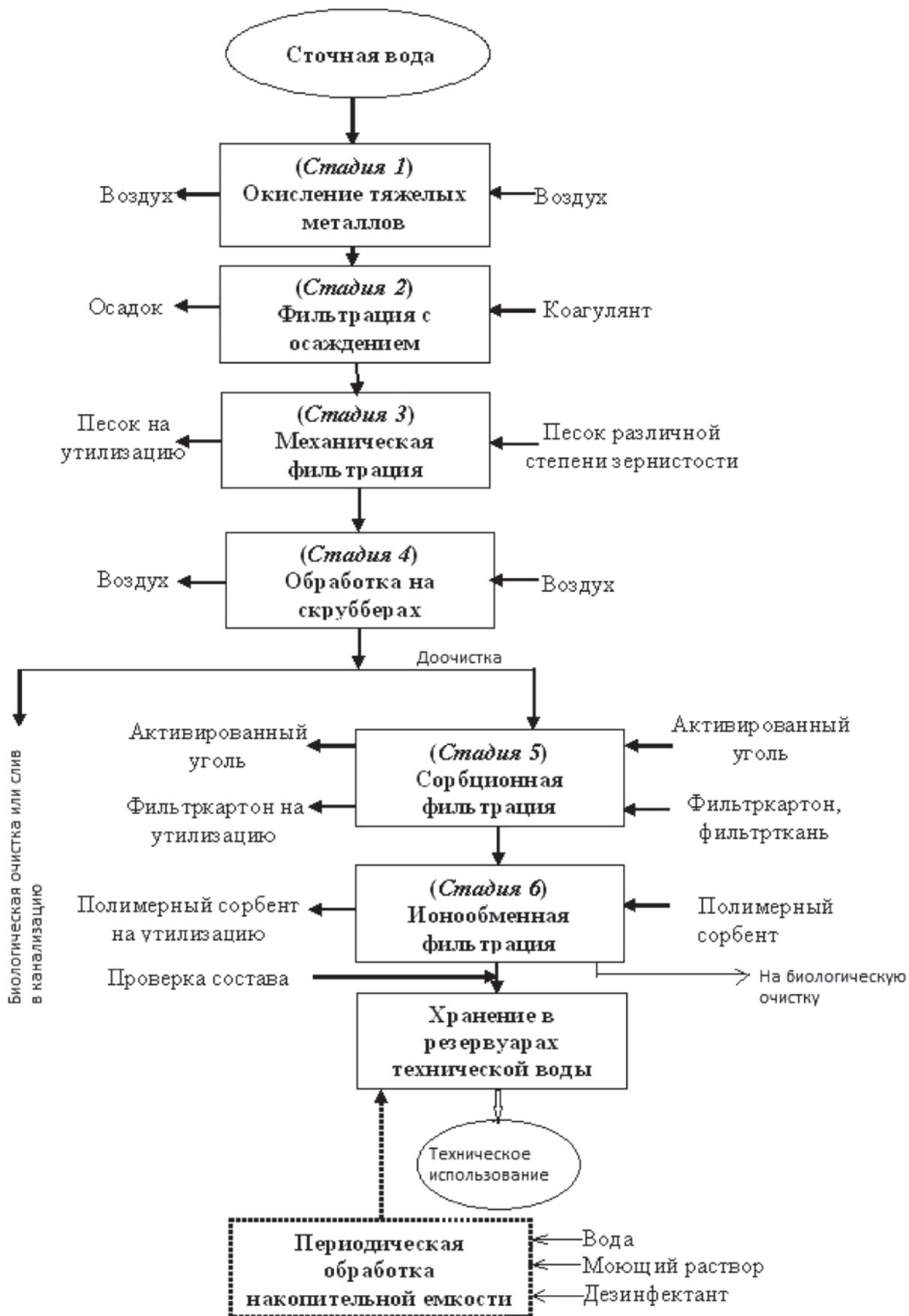


Рис. 1. Блок-схема водоочистки с частичным технологическим водооборотом.

В рамках рассматриваемой схемы водоочистки на совмещенной стадии фильтрации через слой сорбента (стадия 6) исследована возможность использования активированного угля, модифицированного (пропитанного) водорастворимыми полимерами с активными группами: $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др. При этом образуется бифункциональный (сорбирующий как органические, так и неорганические загрязнители) сорбент. В данной работе рассматривается в основном бифункциональный сорбент с гидразидными ($-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$) группами. Сорбенты этого типа ранее исследовались нами несколько в другом аспекте [11].

Результаты и их обсуждение

В общих чертах модификация заключается в пропитывании угля водным раствором гидразида полимерной карбоновой кислоты с последующей сушкой и термообработкой ($170\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$) с целью образования сетчатого полимера, иммобилизованного на поверхности угля.

Для улучшения (сохранения) пористости угля до и после модификации его необходимо активировать перегретым ($150\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$) паром (эта процедура необходима и при регенерации). В результате модификации иммобилизованный полимер частично сшивается и удерживается углем в течение периода использования. Количество сорбированного углем полимера после модификации для разных вариантов составляло $1,5\text{--}6,0\%$, а сам сорбент содержал $0,3\text{--}0,6$ ммоль/г активных групп. Установлено, что такая модификация дает возможность несколько улучшить и расширить свойства активированного угля в отношении солей различных металлов, обеспечивая более качественную очистку воды в фильтрах как от нефтепродуктов и других органических примесей (при их микросодержании), так и солей металлов (на $20\text{--}30\%$), доводя их содержание до ПДК. На *рис. 2* показано поведение бифункционального сорбента при очистке воды от солей некоторых металлов – наиболее частых загрязнителей, исследованное на модельных растворах. Здесь требуются дополнительные более глубокие исследования, которые в дальнейшем планируется провести, но и уже полученные результаты демонстрируют возможность использования бифункциональных сорбентов в диапазоне концентраций солей примерно $45\text{--}100$ мг/л, причем можно проводить очистку воды от солей железа, меди, цинка, свинца, хрома, никеля, кадмия, аммония и др.

Далее испытания проводились на реальной сточной воде (*табл. 1, 2*). Степень извлечения определялась как процентное отношение массы соли в воде после очистки к массе соли, содержащейся в исходной воде.

Регенерацию осуществляли в две стадии путем обратной промывки сорбента 2 М водным раствором серной кислоты (аналогично для ряда ионитов проводят регенерацию сорбентов и в промышленности [10]), и обработкой «острым» паром ($150\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$) в течение $3\text{--}5$ мин. Пока установлено, что осуществление до 20 циклов «работа-регенерация» к существенному ухудшению свойств бифункционального сорбента не приводит и гранулометрический состав практически не меняется.

Возможное устройство фильтра с совмещенными функциями представлено на схеме (*рис. 3*), которая составлена исходя из лабораторных испытаний стеклянного фильтра. Сорбент снизу и сверху отделяли слоем гравия и устройствами для предотвращения выноса сорбента. На данном этапе нами наиболее подробно изучены свойства активированного угля, пропитанного гидразидами полиакриловой и полиметакриловой кислот и их сополимерами.

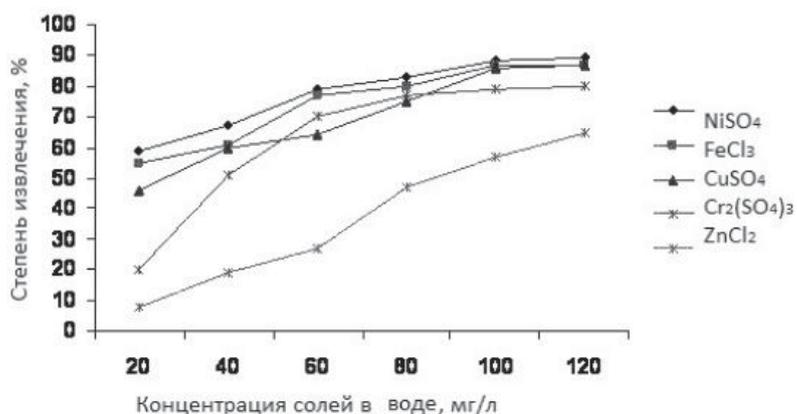


Рис. 2. Зависимость степени извлечения (%) ионов металлов от их исходной концентрации (мг/л) в воде (модельный раствор).

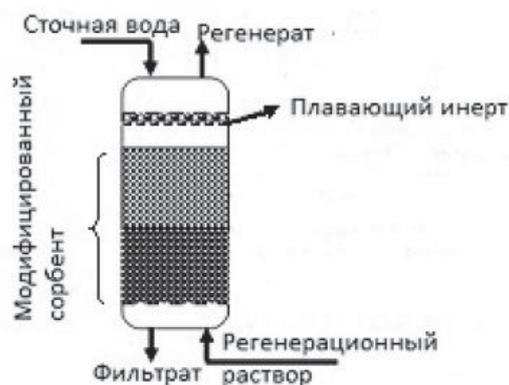


Рис. 3. Схема фильтра с бифункциональным сорбентом.

Основные преимущества бифункциональных сорбентов состоят в том, что они работают в относительно широком диапазоне концентраций загрязнителей в воде (до 100 мг/л) (рис. 1) и тем активнее, чем больше гидразидных фрагментов имеется в составе сорбента, что связано с природой полимерной матрицы.

Однако следует указать, что количество полимера в составе сорбента не может превышать 2–3 % от массы угля, так как иначе значительно снижается его фильтрующая способность и производительность. Здесь следует не нарушать принцип «выигрыш в одном – проигрыш в другом» – сорбируясь на поверхности угля, они фактически блокируют часть ее поверхности от выполнения своих прямых функций – сорбции солей тяжелых металлов.

Для проверки работоспособности схемы с совмещенными стадиями 5 и 6 (рис. 1) был апробирован фильтр с естественной фильтрацией, заполненный гранулированным сорбентом на основе активированного угля

Ключевые слова:

сточные воды, активированный уголь, водоочистка, полимерные сорбенты, гидразиды, фильтрация, ионы металлов

БАУ (толщина слоя 0,3 м, диаметр фильтра 40 мм), модифицированного гидразидом полиметакриловой кислоты. В пилотных испытаниях использовались малоконцентрированная сточная вода (после очистных сооружений, табл. 1, 2) указанного выше производства. Результаты одного из испытаний с более подробным анализом по сравнению с табл. 1 представлены в табл. 2.

Здесь видно, что доочистка с использованием модифицированного угля приводит к получению воды, отвечающей по основным показателям стандартам, предъявляемым к питьевой воде.

В случае очистки высоконцентрированных стоков совмещение стадий 5, 6 нецелесообразно и необходимо соблюдать обычные условия, а использование бифункционального сорбента (при соответствующих задачах) осуществлять на отдельной стадии доочистки.

Дальнейшее развитие рассмотренных подходов планируется связать с отработкой приемов модификации угля другими полимерными сорбентами, увеличением активности и долговечности бифункционального сорбента, оптимизацией режимов фильтрации, регенерации и способами утилизации полученных сорбентов и т.д.

Таблица 2

Результаты испытаний тонкой очистки малоконцентрированной сточной воды с использованием бифункционального сорбента

Показатели, мг/л	Состав очищаемой воды	Состав после фильтрации через		Стандарт для питьевой воды [1, 2]
		Активированный уголь МИУ-С	Бифункциональный сорбент	
рН	8,7	7,5	7,0	6,0–9,0
Хлориды	275,0	100	0,1	350
ХПК г О ₂ /л	300,0	250	4,5	не более 5,0
БПК ₅ г О ₂ /л	90,50	86,5	11,0	–
Взвешенные вещества	193,0	56	1,3	не более 1,5
Сухой остаток	600,0	350	202	не более 1000
Жиры	28,40	2,0	н/о	–
Нефтепродукты	0,7	0,2	н/о	0,3
Ион аммония	10,94	6,5	0,3	–
Фосфат ион	1,55	1,40	0,2	–
Сульфат ион	89,56	43,2	23,2	500,0
СПАВ	4,77	1,0	0,4	0,5
Общее железо	1,21	1,15	0,1	0,3
Жесткость	2,50	4,50	3,9	7,0
Кальций	23,10	18,1	8,3	–
Магний	24,30	14,6	4,5	–
Никель	0,02	0,02	н/о	0,1
Молибден	0,23	0,20	н/о	0,25
Хром	0,17	0,10	н/о	0,05
Ртуть	0,00005	0,00004	н/о	0,0005
Свинец	0,01	0,01	0,0006	0,3
Кадмий	0,0002	0,002	н/о	0,001

Примечание: н/о – не обнаружен.

Заключение

Рассмотрены бифункциональные сорбенты для тонкой очистки малоконцентрированных сточных вод пищевого производства, полученные путем пропитки активированного угля водным раствором полимера с гидразидными группами в боковой цепи с последующей термообработкой. Использование бифункциональных сорбентов при тонкой очистке воды от солей металлов переменной валентности позволяет совместить стадии фильтрации загрязненной воды через активированный уголь и ионит. При фильтрации воды через бифункциональный сорбент удается достичь нормативного качества очищенной воды, отвечающего стандартам питьевой воды.

Литература

1. СанПиН 2.1.41074-01 (с изменениями на 28 июня 2010 г.) Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества. (Электронный ресурс: <http://www.rosпотребнадзор.com/sanpin/>).
2. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. (Электронный ресурс: <http://www.gostrf.com/Basesdoc/41/41363/index.htm>).
3. Дикаревский В.С. Отведение и очистка поверхностных сточных вод / В.С. Дикаревский, А.М. Курганов, А.П. Нечаев, М.И. Алексеев. Л.: Стройиздат, 1990. 224 с.
4. Овдиенко Е.Н. Проблемы усовершенствования очистки ливневых сточных вод, образующихся на территории промышленных предприятий / Е.Н. Овдиенко, Е.В. Дербишер, И.В. Шипко, В.Е. Дербишер // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 8. С. 95-96.
5. Кондратюк Е.В. Создание и исследование новых сорбентов для очистки сточных вод предприятий химической промышленности / Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 212-217.
6. Электронный ресурс: <http://www.carbo-estile.ru/miusorb>. Дата обращения 11.01.2012г.
7. Габитов Р.И. Полимерные производные гидразина как основа сорбентов для усовершенствования технологии очистки ливневых сточных вод / Р.И. Габитов, Е.В. Дербишер, О.А. Макаров, Е.Н. Овдиенко, М.В. Черткова // Альманах-2011 [сб. науч. тр.] / Волгоград. отделение Междунар. акад. авторов науч. открытий и изобретений (ВО МААНОИ) [и др.]. – Волгоград, 2011. С. 157-164.
8. Дербишер Е.В. Полимерные сорбенты с гидразидными фрагментами для водоочистки / Е.В. Дербишер, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, Вып. 7. С. 1218-1220.
9. Шапошник В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. М.: МФТИ. 2001. 200 с.
10. Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы: пер. с англ. / Э. Арван, П. Армоэс, И. Ля-Кур-Янсен, М. Хенце. М.: Мир, 2009. 480 с.
11. Дербишер Е.В. Технология очистки ливневых сточных вод с урбанизированных территорий с применением модифицированных полимерных сорбентов / Е.В. Дербишер, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер // Вода: химия и экология. 2011. № 2. С. 48-53.



E.V. Derbisher, M.V. Chertkova, E.N. Ovdienko, T.P. Kireeva, V.E. Derbisher

FINE CLEANING OF WATER FROM POLLUTANTS BY BIFUNCTIONAL SORBENTS

A variant of low-concentration fine purification of water from the of heavy metal salts by means of bifunctional complexing sorbents with hydrazide groups was suggested. Conditions for their use in a filter with activated carbon have been found. The technology ensures the quality of cleaning up drinking water standards.

Key words: waste water, activated carbon, water treatment, polymer sorbents, hydrazides, filtration, metal ions

МИКРОСТРУКТУРА и сорбционные СВОЙСТВА МЫШЬЯКСЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Исследованы микроструктура и сорбционные свойства ряда сорбентов для селективного удаления мышьяка (V) из питьевой воды. Установлена взаимосвязь между эффективностью удаления арсенат-ионов и микроструктурой сорбента. Показано, что наибольшей эффективностью извлечения мышьяка (V) обладает гибридный мышьякселективный сорбент (ГМС) на основе макропористой полимерной матрицы и смеси метагидроксид железа (III) и двойного оксида железа (II, III). Установлено, что ГМС на основе гелевой полимерной матрицы, допированной частицами двойного оксида железа (II, III), обладает наибольшей сорбционной емкостью и обеспечивает стабильное извлечение арсенат-ионов из водных растворов при их исходной концентрации 0,3 мг/л на протяжении всего исследованного ресурса.

Введение

Мышьяк является одним из наиболее опасных химических экотоксикантов. В природе соединения мышьяка встречаются в минералах, горных породах и почве. Вследствие высокой растворимости некоторых его соединений они легко вымываются из почвы и уносятся грунтовыми водами, попадая как в источники водозабора, так и в системы централизованного и нецентрализованного водоснабжения. Антропогенным источником загрязнения поверхностных и грунтовых вод мышьяком являются некоторые гербициды и пестициды, используемые в сельском хозяйстве. Высокие концентрации мышьяка также наблюдаются в сточных водах предприятий цветной металлургии и производства химических веществ особой чистоты. Влияние соединений мышьяка на организм человека зависит от количества и продолжительности его потребления. Хроническая

И.О. Мельников,
кандидат химических наук, заведующий сектором прикладной экологии воды, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

интоксикация мышьяком сопровождается характерными кожными заболеваниями, например, меланомой, кератозом и гиперкератозом, а также онкологическими заболеваниями. В настоящее время в мире более 200 миллионов человек ежедневно употребляют воду, содержащую мышьяк в концентрациях, значительно превышающих нормативы, установленные Всемирной организацией здравоохранения [1].

В воде соединения мышьяка содержатся, как правило, в неорганической форме в виде солей As(V) и As(III) – арсенатов и арсенитов, однако возможно присутствие и органических форм, таких как метиларсоновая и диметиларсоновая кислоты [2].

Используемые сегодня традиционные методы водоподготовки не обеспечивают эффективного удаления соединений мышьяка из питьевой воды, а их модификация требует значительных инвестиций. Для удаления мышьяка в процессе промышленной водоподготовки применяются мембранные технологии (микро-, нано-, ультрафильтрация и обратный осмос) [3], коагуляция (флокуляция) [4], адсорбционные методы [5-7] и ионный обмен [3, 8]. Однако использование данных методов также не всегда позволяет добиться высокой эффективности и селективности удаления мышьяка. Учитывая нарастающую актуальность данной проблемы, одним из наиболее перспективных направлений является разработка малогабаритных водоочистных устройств для селективного удаления мышьяка из питьевой воды непосредственно перед ее употреблением.

* Адрес для корреспонденции: igoromelnikov@gmail.com

В настоящее время в мировой практике водоподготовки все большее применение находят гибридные сорбционные материалы для селективного извлечения различных загрязнителей из питьевой воды. Гибридные мышьякселективные сорбенты (ГМС) представляют собой слабо- или сильноосновные аниониты, содержащие в своем составе микрочастицы оксидов и гидроксидов железа [9, 10], и эффективно сочетают в себе свойства ионообменных смол и неорганических сорбентов. Изучение структуры и свойств гибридных адсорбентов является важной задачей как с точки зрения определения оптимальных условий протекания сорбционного процесса, так и режимов максимально эффективного функционирования водоочистных устройств на их основе.

Материалы и методы исследования

Исследованные в работе ГМС (типы 1-4) и гранулированный мышьякселективный неорганический сорбент (ГМНС) (тип 5) представляют собой лабораторные образцы, а также коммерчески доступные материалы, допущенные для контакта с питьевой водой.

Структуру материалов и фазовый состав металлосодержащих частиц, входящих в структуру сорбентов, устанавливали с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводили на трансмиссионном электронном микроскопе LEO 912 AB Omega фирмы «Carl Zeiss» при ускоряющем напряжении 100 кВ и длине дифракционной камеры 290 мм. Образцы 1-5 типов подвергали предварительному измельчению в чашечном истирателе с последующим диспергированием в растворе изопропанола на ультразвуковой бане.

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

Н.В. Зайцева,
кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

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

Исследование сорбционных свойств материала проводили в динамических условиях испытаний. Сорбционный материал $V = 6,0 \pm 0,2 \text{ см}^3$ помещали в стеклянную колонку объемом 100 см^3 с внутренним диаметром 15 мм, оснащенную полимерным фильтром в нижней части, предотвращающим вымывание сорбента из колонки, и краном для регулирования расхода модельного раствора. Стеклянную колонку соединяли с напорной емкостью объемом 25 дм^3 , снабженную нижним тубусом и краном.

Модельные растворы As(V) с концентрациями согласно [11, 12] готовили с использованием воды, предварительно очищенной методом обратного осмоса, путем последовательного разбавления стандартного раствора Na_3AsO_4 с $C(\text{As(V)}) = 1000 \text{ мг/л}$. Расход модельного раствора составлял 500 о.с./ч. Суммарный объем модельного раствора, прошедшего через слой сорбента, составлял 10000 о.с. для эксперимента с $C(\text{As(V)}) = 0,1 \text{ мг/л}$ и 13350 о.с. для эксперимента с $C(\text{As(V)}) = 0,3 \text{ мг/л}$.

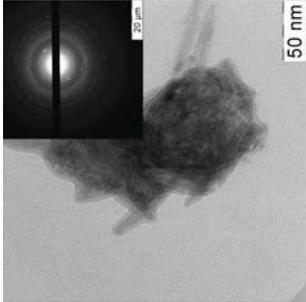
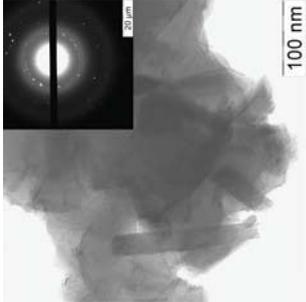
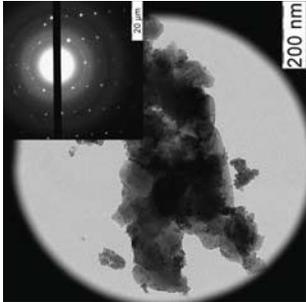
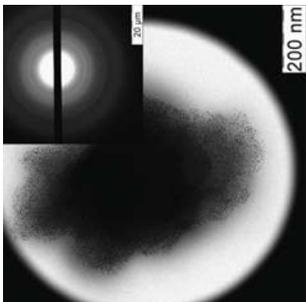
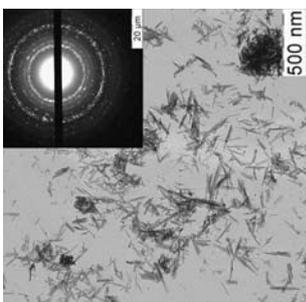
В сутки через слой сорбента пропускали 3300 о.с. модельного раствора. Отбор проб фильтрата осуществляли на 167 о.с. и затем через каждые 1670 о.с. Анализ проб фильтрата на содержание As(V) проводили согласно ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst800 фирмы «PerkinElmer» с использованием электротермической атомизации пробы.

Результаты и их обсуждение

Функциональные характеристики изученных сорбентов представлены в табл. 1. Полимерная матрица ГМС представляет собой сополимер стирола с дивинилбензолом для образцов 1, 2 и 4 или сополимер стирола с акрилонитрилом для



Структура и функциональные свойства мышьяк-селективных сорбционных материалов

Параметр	Тип 1 (ГМС)	Тип 2 (ГМС)	Тип 3 (ГМС)	Тип 4 (ГМС)	Тип 5 (ГМС)
Свойства полимерной матрицы					
Полимерная основа матрицы	сополимер стирола и дивинилбензола	сополимер стирола и дивинилбензола	сополимер дивинилбензола и акрилнитрила	сополимер стирола и дивинилбензола	Отсутствует
Тип матрицы	макропористая	макропористая	макропористая	гелевая	Отсутствует
Кислотные свойства	сильноосновный анионит	слабоосновный анионит	сильноосновный анионит	сильноосновный анионит	Отсутствует
Функциональная группа*	$\begin{array}{c} \text{OH}^* \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{R} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{R} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N}^+-\text{RCl}^- \end{array}$	Отсутствует
Свойства неорганического компонента					
Состав неорганического компонента	Fe_2O_3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}(\text{OH})$	Fe_3O_4	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}(\text{OH})$
Размер частиц, нм	10-100	10-200	2-7 20-180	2-10	10-180
Микрофотографии и микроэлектронная дифракция					

* - заключение о структуре функциональных групп сделано на основе данных ИК-спектроскопии и данных, опубликованных в открытых источниках.

Таблица 2

Фазовый состав железосодержащих частиц образца 1

D, см	d _{расч.} , Å	Fe ₂ O ₃	
		d _{табл.} , Å	nkl
7	3,7013	3,6800	012
9,6	2,6989	2,6900	104
10,3	2,5155	2,5100	110
11,8	2,1957	2,2000	113
15,3	1,6934	1,6900	116
17,4	1,4890	1,4900	214

образца 3. В случае образцов 1-3 полимерная матрица имеет макропористую структуру, в то время как структура матрицы в 4 образце гелевая. Свойства полимерной матрицы ГМС 1-4 варьируются от слабо- до сильноосновных и определяются структурой аминогрупп, расположенных на поверхности полимера. Образец V представляет собой ГМНС и не содержит полимерной матрицы. Для определения фазового и гранулометрического состава металлосодержащих частиц, входящих в состав ГМС и ГМНС, использовали метод ПЭМ. Анализ картин микроэлектронной дифракции с образцов сорбента позволил установить, что металлосодержащие частицы представляют собой оксиды и/или гидроксиды железа (табл. 1). В табл. 2 представлены результаты расшифровки дифракционной картины для образца 1 – расчет межплоскостных расстояний в кристаллической решетке железосодержащей добавки и сравнение полученных результатов с базой данных для рентгенофазового анализа. Аналогичный подход применялся для образцов 2-5.

Согласно данным ПЭМ в состав железосодержащих частиц в образцах 1-5 входят Fe₂O₃, Fe₃O₄ и FeO(OH), а их размер варьируется в различных интервалах. В образце 1 частицы Fe₂O₃ имеют форму пластинок и распределены в инертной матрице. Их размеры находятся в интервале 10-100 нм. Частицы двойного оксида и метагидроксида железа, входящие в состав образца II, также имеют форму пластинок, однако их размер находится в более широком интервале – 10-200 нм. Похожая картина наблюдается и в случае ГМНС (образец 5), размер частиц двойного оксида и метагидроксида железа в котором лежит в интервале 10-180 нм. В свою очередь, в образце 3 наряду с крупными (20-180 нм) частицами Fe₃O₄ присутствуют более мелкие (2-7 нм) частицы Fe₃O₄, что приводит к высокой степени неоднород-

ности материала. Наиболее узкое распределение железосодержащих частиц по размерам (в интервале 2-10 нм) наблюдается в образце 4. Вероятно, такое распределение является следствием замены структуры полимерной матрицы с макропористой на гелевую и особенностями синтеза материала. На рис. 1 представлена зависимость равновесной концентрации As(V) в фильтрате от количества пропущенного через слой сорбента модельного раствора.

Анализ полученных данных показал, что образцы 1, 2, 4 и 5 по достижению 10000 о.с. обеспечивают эффективность удаления арсенат-ионов 75-94 % (концентрация As(V) в фильтрате 0,006-0,025 мг/л). Исключение составляет образец 3, эффективность удаления арсенат-ионов которым на протяжении всего ресурса не превышает 75 %, а к концу ресурса составляет 62 %, что соответствует концентрации мышьяка (V) в фильтрате 0,035 мг/л. Сравнительно низкая эффективность извлечения мышьяка (V) ГМС типа 3, вероятно, связана с неоднородностью распределения железосодержащих частиц в полимерной матрице, что приводит к образованию локальных центров агломерации и понижению сорбционных свойств материала. Ввиду низкой эффективности удаления мышьяка (V) дальнейшие исследования свойств образца 3 не проводились. Следует отметить, что максимальную эффективность удаления арсенатов на протяжении исследуемого ресурса продемонстрировал образец 2, в котором частицы двойного оксида железа Fe₃O₄ и FeO(OH) входят в состав полимер-

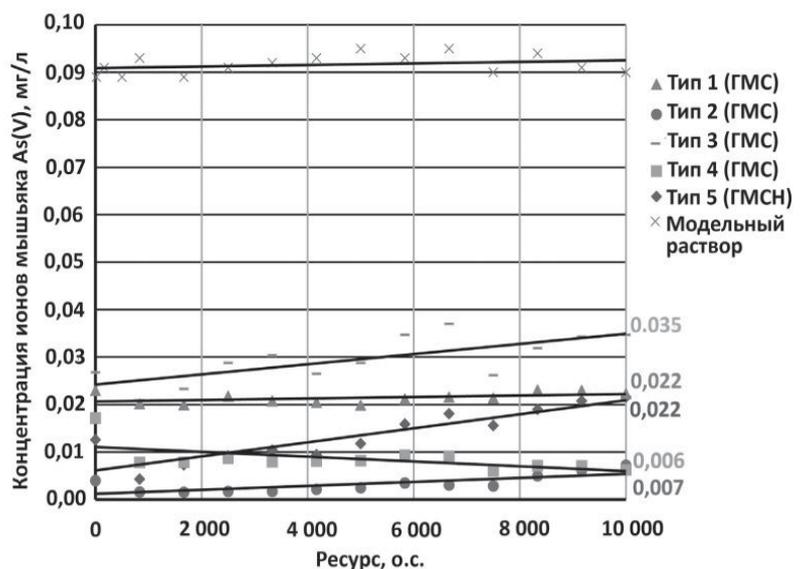


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации As(V) в фильтрате от количества пропущенного модельного раствора (исходная концентрация мышьяка (V) в модельном растворе 0,092±0,005 мг/л).

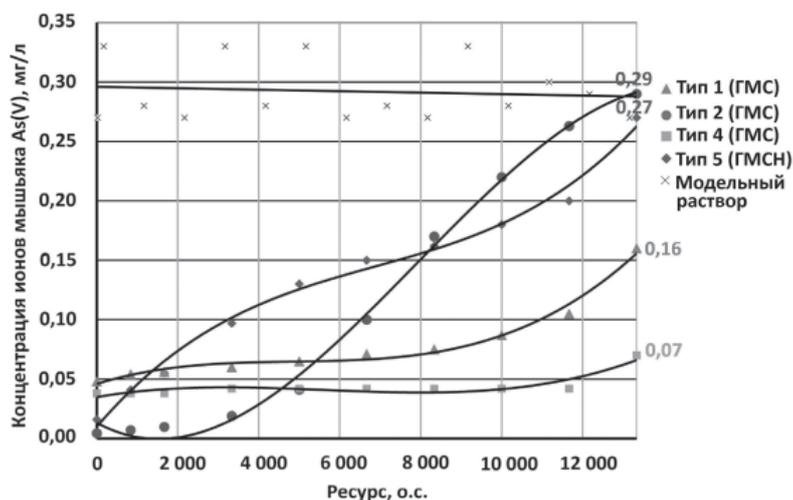


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации As(V) в фильтрате от ресурса материала (исходная концентрация мышьяка (V) в модельном растворе $0,30 \pm 0,03$ мг/л).

ной матрицы, что в сравнении с образцом 5 позволяет увеличить площадь активной поверхности сорбента, что в свою очередь, приводит к повышению сорбционных свойств.

Для установления общей динамической сорбционной емкости исследуемых материалов был проведен эксперимент с более высоким содержанием мышьяка (V) в модельном растворе (рис. 2).

Из полученных данных следует, что наибольшую динамическую сорбционную емкость, демонстрирует образец 4. Эффективность удаления мышьяка данным образцом на протяжении всего ресурса варьируется от 76 % (0,07 мг/л) до 90 % (0,03 мг/л). Наибольшая эффективность удаления мышьяка к концу ресурса в ряду 1, 2 и 5 проявляется для образца 1 (45 %, что соответствует концентрации загрязнителя 0,16 мг/л).

Таким образом, образец 4, имеющий гелевую структуру и содержащий в своем составе

частицы двойного оксида железа (II, III) с размером 2-10 нм, обладает наибольшей динамической сорбционной емкостью и проявляет стабильную эффективность удаления арсенат-ионов на протяжении всего исследуемого ресурса. Следует также отметить, что достаточно высокую эффективность проявляет образец 1, в состав макропористой матрицы которого входят частицы оксида железа (III) с размером 10-100 нм.

Заключение

В результате проведенного исследования, изученные в работе мышьяк-селективные материалы можно расположить в следующий ряд по эффективности удаления арсенат-ионов:

тип 2 > тип 5 > тип 4 > тип 1 > тип 3

Показано, что использование гибридных сорбентов позволяет добиться увеличения эффективности удаления мышьяка по сравнению с неорганическим аналогом. Следует отметить, что равномерность распределения металлосодержащего компонента в полимерной матрице оказывает значительное влияние на степень извлечения мышьяка (V) из водных растворов с использованием ГМС. Определяющими факторами, влияющими на эффективность удаления арсенат-ионов ГМС, являются структура полимерной матрицы, а также фазовый и гранулометрический состав железосодержащих частиц. При этом наибольшая динамическая сорбционная емкость ГМС по отношению к арсенат-ионам достигается в случае гелевой структуры ионита и железосодержащих частиц на основе двойного оксида железа.



Литература

1. Guidelines for drinking-water quality. Recommendations., 3rd ed., World Health Organization, 2008. V. 1. P. 511
2. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана / А. П. Виноградов. М.: Наука, 1967. 140 с.
3. EPA: Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. International Consultants. Inc., Malcolm Pirnie, Inc., The Cadmus Group. Inc.. Under Contract with the USEPA No. 68-C6-0039. EPA 815-R-00-028. 2000.
4. Manning B.A. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products / B.A. Manning, M.L. Hunt, C. Amrhein, J.A. Yarmof // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 5455-5461.
5. Clifford D. Arsenic removal from groundwater in Hanford, California – a preliminary report / D. Clifford, C.C. Lin. Univ. Houston. Department of Civil/Environmental Engineering, Houston. TX. 1986. P. 74
6. Pal B.N. Granular ferric hydroxide for elimination of arsenic from drinking water / B.N. Pal. Proc. of BUET-UNU Workshop Technologies for removal of arsenic from drinking water. Dhaka, Bangladesh, 2001. P. 59-68.
7. Mohan D. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review

Ключевые слова:

питьевая вода,
мышьяк,
арсенат-ионы,
гибридные
адсорбенты

- / D. Mohan, C.U. Pittman Jr. // J. Hazard. Mat. 142. 2007. P. 1-53.
8. Clifford D. Ion exchange and inorganic adsorption / D. Clifford. Water quality and treatment. AWWA. McGraw Hill. New York, NY, 1999. P. 592
 9. SOLMETEX: ArsenXnp Rio Rancho field trial report. SolmeleX, Northborough, MA, 2004.
 10. Sengupta A.K. Fixed-bed sorption processes for arsenic removal: Shortcomings, long-term environmental impacts and remedial measures // Proc. of the Int. Congress on Safe Drinking Water Production, Izmir, Turkey. 2009. P. 97-98.
 11. СанПин 2.1.4.1074-01. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. Минздрав России. Москва. 2002.
 12. NSF/ANSI 53-2011 Drinking Water Treatment Units-Health Effects. NSF International. USA. 2011.



I.O. Melnikov, R.E. Podobedov, N.V. Zaitseva, S.A. Rodionova

MICROSTRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF SORBENTS FOR SELECTIVE REMOVAL OF ARSENIC FROM DRINKING WATER

The microstructure and adsorption properties of different adsorbents for selective arsenic (V) removal from drinking water were investigated. The correlation between arsenates removal efficiency and microstructure of the adsorbent was researched. Most efficient arsenic (V) reduction was fixed for hybrid material based on macroporous matrix and mixture of Fe_3O_4 and $\text{FeO}(\text{OH})$ particles. It was determined that hybrid selective arsenic adsorbent with gel structure doped with particles of Fe_3O_4 shows highest adsorption capacity and stability of arsenate-ions removal from water solutions.

Key words: drinking water, arsenic, arsenates, hybrid adsorbents

ОПРЕДЕЛЕНИЕ неоникотиноидов (имidakлоприда, тиаметоксама, ацетамиприда) в воде методом КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Показана возможность определения остаточных количеств инсектицидов имidakлоприда, тиаметоксама и ацетамиприда в воде методом мицеллярной электрокинетической капиллярной хроматографии с УФ-детектором при 268 нм.

Лучшее разделение аналитов наблюдается при использовании ведущего электролита, содержащего 10 мМ тетрабората натрия, 30 мМ додецилсульфата натрия, 10 % ацетонитрила, при температуре 20 °С, напряжении +25 кВ, вводе пробы 300 мбар×с. Время разделения составляет 9 мин. Концентрирование пестицидов из воды проводили методом твердофазной экстракции на картридже «Oasis HLB 60 mg». Диапазоны определяемых содержаний пестицидов составили 0,005–0,2 мг/л при объеме пробы 100 мл. Продолжительность анализа 40–60 мин, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,06.

Введение

Неоникотиноидные инсектициды являются перспективной группой в интегрированной системе защиты растений и не имеют перекрестной резистентности с пиретроидами, карбатами и фосфоорганическими инсектицидами, применяемыми в настоящее время. Указанные пестициды могут также использоваться для обработки водоемов открытого типа с целью борьбы с личинками кровососущих комаров [1, 2]. В России установлены следующие гигиенические нормативы для воды культурно-бытового назначения (мг/л): имidakлоприд – 0,03, тиаметоксам – 0,01, ацетамиприд 0,02, для воды рыбохозяйственных пресноводных водоемов не более 1 мг/л имidakлоприда. Для аналитического контроля остаточных количеств неоникотиноидных инсектицидов в пище, объектах сельского хозяйства и окружающей среды используют методы хро-

мато-масс-спектрометрии [3, 4], высокоэффективной жидкостной хроматографии [5-10], полярографии [11], иммуноферментные [12, 13], метод мицеллярной электрокинетической хроматографии [14], тонкослойную хроматографию [15]. В указанных работах рассматриваются способы определения единичных пестицидов и не изучено взаимное влияние на разделение и определение пестицидов при их совместном применении. В настоящей работе оценена возможность применения метода капиллярного электрофореза для разделения неоникотиноидов с целью определения их в поверхностных водах.

Материалы и методы исследования

Аппаратура

В работе использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» («Люмэкс», Россия) с положительной полярностью источника высокого напряжения и УФ-детектором. Внутренний диаметр капилляра 75 мкм, полная длина капилляра 60 см, эффективная длина 50 см. Перед определением капилляр последовательно промывали 0,5 М раствором NaOH в течение 10 мин, дистиллированной водой в течение 5 мин и ведущим электролитом в течение 10 мин. Применяли гидродинамический ввод пробы. Сбор и обработку данных проводили с помощью IBM PC с программным обеспечением «Мультихром» (АО «Амперсенд», Россия).

Реактивы

Использовали стандартные образцы индивидуальных пестицидов (чистота 98,5–99,0 %): имidakлоприда (IPO 297), ацетамиприда (cat. № С 10013000 «Dr. Ehrenstorfer»), тиаметоксама (cat. № 37924 «Fluka»). Для пригото-

В.Г. Амелин*,

доктор химических наук, профессор кафедры химии, ФГБУ «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

Д.С. Большаков,

аспирант, ФГБУ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

* Адрес для корреспонденции: amelinvg@mail.ru

ния ведущего электролита использовали: додецилсульфат натрия («Merck»), ацетонитрил («Prolabo»), натрий тетраборнокислый десятиводный («хч» ГОСТ 4199-76), бидистиллированную воду (ГОСТ 7602-72). Предел обнаружения рассчитывали по формуле:

$$C_{\min, p} = \frac{3s_{\text{фон}}}{S};$$

где $S_{\text{фон}}$ – стандартное отклонение аналитического сигнала фона; S – коэффициент чувствительности (угол наклона градуировочного графика).

Разрешение и коэффициент селективности рассчитывали по формулам:

$$\alpha = \frac{t_2}{t_1}; \quad R_s = 2 \frac{t_2 - t_1}{w_2 + w_1};$$

где α – коэффициент селективности; R_s – разрешение соседних пиков; t_2 и t_1 – время миграции соседних пиков, мин; w_1 и w_2 – ширина пиков, измеренная у их основания, мин.

Пробоподготовка

Картридж «Oasis® HLB 3cc/60 mg» активировали и кондиционировали 4 мл дихлорме-

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

тана, 4 мл метанола и 5 мл дистиллированной воды, пропуская их со скоростью 2 мл/мин. Пробу воды (50-100 мл) пропускали со скоростью 2 мл/мин, затем промывали 1 мл воды и высушивали в токе азота 20 мин. Элюирование пестицидов проводили 5 мл метанола и 5 мл дихлорметана. Элюат упаривали на ротаторном испарителе досуха и растворяли в 1 мл дистиллированной воды, центрифугировали для дегазации в течение 10 мин при 13400 г.

Результаты и их обсуждение

Выбор оптимальных условий определения

Основная задача данного исследования заключалась в подборе оптимального по составу ведущего электролита для детектирования смеси неоникотиноидов. При выборе условий электрофоретического разделения смеси веществ в первую очередь исходили из физико-химических свойств разделяемых соединений. Поскольку определяемые соединения в водных растворах не диссоциируют, они могут быть определены только с помощью метода мицеллярной электрокинетической хроматографии. Для приготовления ведущего электролита использовали стандартные для данной раз-

Таблица 1

Зависимость коэффициента селективности (α) и разрешения (R_s) пар неоникотиноидов от состава ведущего электролита

Пары	20 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС	30 мМ тетрабората, 20 мМ ДДС	10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС	10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС, 10 % ацетонитрила
Тиаметоксам – Имидаклоприд α R_s	1,20 3,37	1,17 2,25	1,20 3,22	1,11 2,27
Имидаклоприд – Ацетамиприд α R_s	1,03 0,55	1,05 0,77	1,04 0,88	1,06 1,52

Таблица 2

Зависимость площади (S , мАУ×с), высоты пиков (h , мАУ) и времени миграции (t , мин) неоникотиноидов от состава ведущего электролита

Инсектицид	20 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС	30 мМ тетрабората, 20 мМ ДДС	10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС	10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС, 10 % ацетонитрила
Тиаметоксам S h t	6,61 0,84 4,65	8,46 0,88 4,73	8,83 1,33 4,39	8,48 1,60 4,71
Имидаклоприд S h t	7,39 1,15 5,56	15,42 1,94 5,54	15,27 2,76 5,26	14,03 2,95 5,22
Ацетамиприд S h t	7,01 1,24 5,72	10,73 1,39 5,79	10,91 1,86 5,48	9,96 2,13 5,54

новидности капиллярного электрофореза вещества – тетраборат натрия, додецилсульфат натрия (ДДС) и ацетонитрил.

Выбор оптимального состава ведущего электролита осуществляли исходя из данных *табл. 1, 2*, в которых представлены значения коэффициента селективности, разрешения пар неоникотиноидов тиаметоксам-имidakлоприд, имidakлоприд-ацетамиприд, а также времени миграции, площади и высоты пиков разделяемых соединений при различном составе ведущего электролита.

Из данных *табл. 1, 2* следует, что введение в состав ведущего электролита 10 % ацетонитрила существенно увеличивает высоты пиков неоникотиноидов и значительно улучшает разрешение пиков ацетамиприда и имidakлоприда по сравнению с использованием ведущих электролитов других составов. Дальнейшее увеличение концентрации ацетонитрила в ведущем электролите увеличивает продолжительность анализа, при этом чувствительность определения уменьшается.

Длина волны для детектирования (268 нм) неоникотиноидов выбрана согласно [5-10], как наиболее оптимальная для определения. Пример полученной в оптимальных условиях электрофореграммы смеси имidakлоприда, тиаметоксама и ацетамиприда представлен на *рис. 1*.

Градуировочные характеристики

В выбранных оптимальных условиях получены градуировочные характеристики для неоникотиноидов в диапазоне концентраций 1-20 мг/л (*рис. 2*). Пределы обнаружения неоникотиноидов ($P=0,95$; $n=10$) составили 0,005 мг/л для тиаметоксама и имidakлоприда и 0,006 мг/л для ацетамиприда.

Определение содержания неоникотиноидов в природной воде

Для извлечения неоникотиноидов из воды использовали твердофазную экстракцию на концентрирующем патроне «Oasis HLB 60 mg», степень извлечения составила 81-97 % (*табл. 3*). Проведен анализ реальных образцов (пробы речной и озерной воды) (*табл. 3*). Проверку правильности результатов анализа проводили методом «введено-найдено». На *рис. 3* представлена электрофореграмма пробы природной воды с добавкой смеси неоникотиноидов. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,06. Продолжительность анализа 40–60 мин. Диапазоны определяемых содержаний пестицидов составляют 0,005–0,2 мг/л при объеме анализируемой пробы 100 мл. При контроле загрязнений воды рыбохозяйственных водоемов возможен анализ проб без концентрирования.

Заключение

Найдены оптимальные условия разделения и определения инсектицидов группы неоникотиноидов методом капиллярного электрофореза (мицеллярной электрокинетической хроматографии). Полученные данные свидетельствуют о том, что данный метод с использованием твердофазной экстракции для концентрирования обеспечивает уникальную возможность раз-

↓ *Рис. 1.* Электрофореграмма смеси тиаметоксама (1), имidakлоприда (2), ацетамиприда (3) (концентрация каждого компонента 10 мг/л).

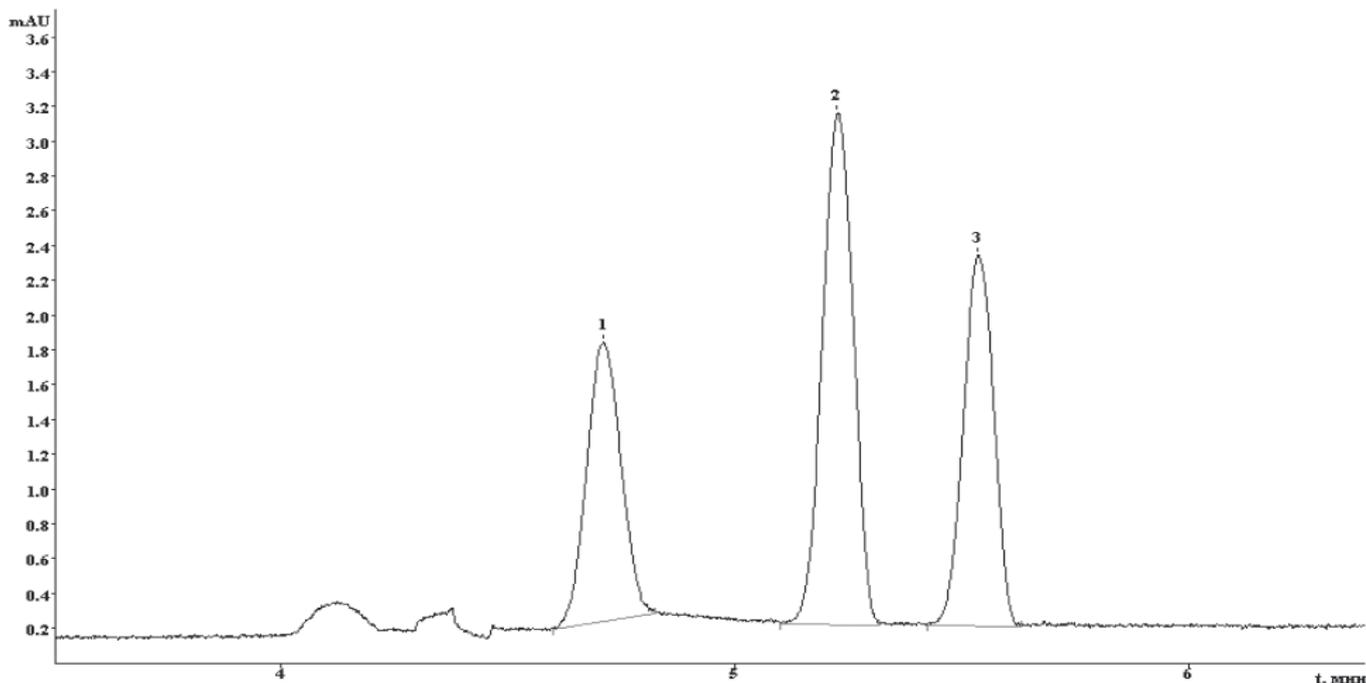
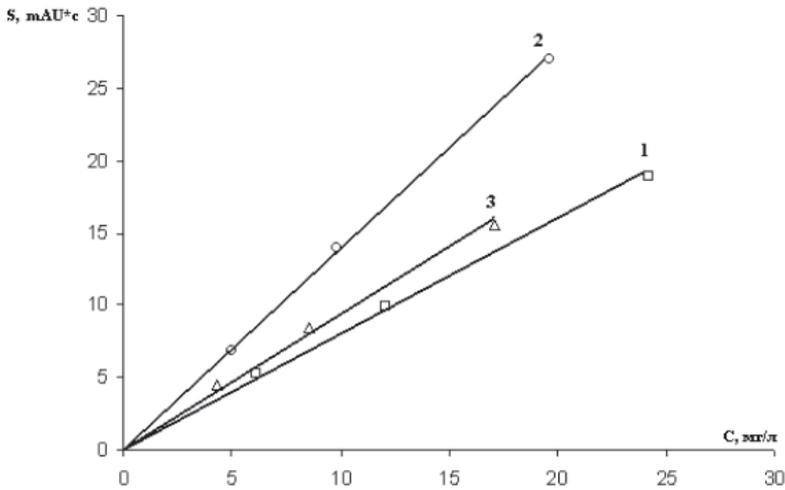


Таблица 3

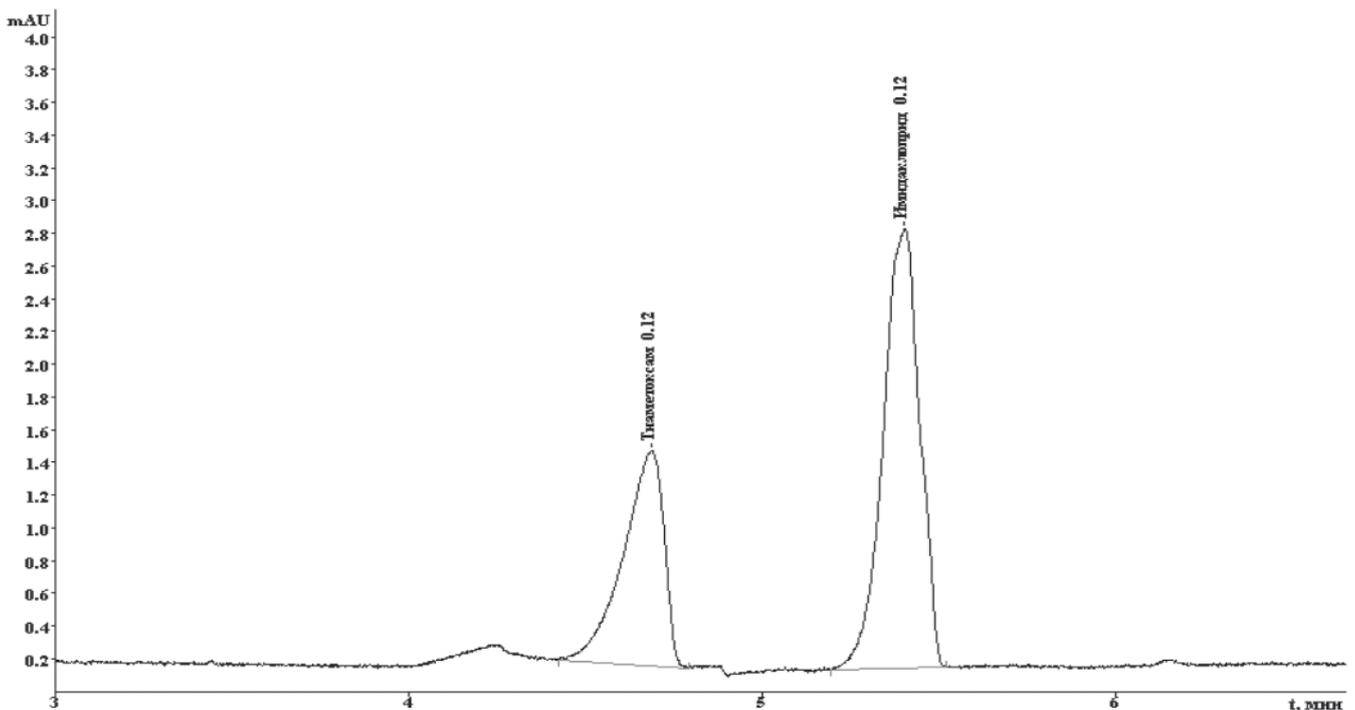
Метрологические характеристики определения неоникотиноидов в природной воде (n=3, P=0,95)

Проба воды	Объем пробы, мл	Компонент	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Полнота извлечения, %	s_r
Речная	100	Имидаклоприд	0,14	$0,13 \pm 0,02$	81,33	0,06
		Тиаметоксам	0,13	$0,12 \pm 0,02$	93,80	0,02
Озерная	100	Имидаклоприд	0,04 0	$0,032 \pm 0,002$ $0,010 \pm 0,001$	82,30 –	0,02 0,03
		Тиаметоксам	0,03	$0,033 \pm 0,003$	97,00	0,04



↑ **Рис. 2.** Градуировочные характеристики для определения тиаметоксама (1), имидаклоприда (2) и ацетамиприда (3).

↓ **Рис. 3.** Электрофореграмма пробы природной воды после пробоподготовки (введено 0,14 мг/л имидаклоприда, 0,11 мг/л тиаметоксама).



деления, идентификации и определения неоникотиноидов, находящихся в смеси. Такой подход минимизирует обработку пробы, сокращает продолжительность и стоимость анализа.

Литература

1. Еремена О.Ю. Перспективы применения неоникотиноидов в сельском хозяйстве России и сопредельных стран/ О.Ю. Еремена, Ю.В. Лопатина // *Агрохимия*. 2005. № 6. С. 87-93.
2. Рославцева С.А. Неоникотиноиды – новая перспективная группа инсектицидов // *Агрохимия*. 2000. № 1. С. 49-52.
3. Navalon A. Determination of imidacloprid in vegetable samples by gas chromatography-mass spectrometry/ Navalon A., Gonzalez-Casado A., El-Khattabi R., Vilchez J.L. // *Analyst*. 1997. V. 122. P. 579-581.
4. Петрова Т.М. Определение инсектицида тиаметоксама в растительном материале и

почве/ Т.М. Петрова, И.М. Смирнова, С.А. Волгарев // *Агрехимия*. 2006. № 4. с. 84-89.

5. Guand-Guo Y. Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection / Guand-Guo Y., Rai S. K. // *J. Environ-Sci. and Health*. B. 2004. V. 39. P. 737-746.

6. Мандич А.И. Определение инсектицида имидаклоприда в картофеле и луке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/ А.И. Мандич, С.Д. Лазич, Ш.Н. Окреш, Ф.Ф. Гаал // *Журн. аналит. хим.* 2005. № 12 (60). С. 1273-1278.

7. Rancan M. Determination of imidacloprid and metabolites by liquid chromatography with an electrochemical detector and post column photochemical reactor/ Rancan M., Sabatini A.G., Achilli G, Galletti G.C. // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 555. P. 20-24.

8. МУК 4.1.1390-03. Определение остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, огурцах, томатах, сахарной свекле, картофеле, перце и баклажанах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

9. МУК 4.1.1790-03. Методические указания по измерению концентрации имидаклоприда в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

10. МУК 4.1.1802-03. Методические указания по определению остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, картофеле, пастбищных травах, огурцах, томатах и плодовых семечковых культурах методом высоко-

Ключевые слова:

мицеллярная
электрокинетическая
капиллярная
хроматография,
твердофазная
экстракция,
пестициды,
имидаклоприд,
тиаметоксам,
ацетамиприд,
анализ воды

коэффициентной жидкостной хроматографии.

11. Navalon A. Differential-pulse polarographic determination of the insecticide imidacloprid in commercial formulations/ Navalon A., El-Khattabi R., Gonzalez-Casado A. // *Microchimica acta*. 1999. V. 130. P. 261-265.

12. Wanatabe S. Development of competitive enzyme-linked immunosorbent assays (ELISAs) based on monoclonal antibodies for chloronicotinoid insecticides imidacloprid and acetamiprid/ Wanatabe S., Ito S., Kamata Y., Omoda N., Yamazaki T., Munakata H., Kaneko T., Yuasa Y. // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V. 427. P. 211-219.

13. Eiki W. Rapid and simple screening analysis for residual imidacloprid in agricultural products with commercially available ELISA/ Eiki W., Heesoo E., Koji B., Tomohito A, Yasuo I., Shozo E., Masako U. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 521. P. 45-51.

14. Segura Carretero A. Determination of imidacloprid and its metabolite 6-chloronicotinic acid in greenhouse air by application of micellar electrokinetic capillary chromatography with solid-phase extraction/ Segura Carretero A., Cruces-Blanco C., Perez Duran S., Fernandez Gutierrez A. // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 1003. P.189-195.

15. Мирзоян В.С. Новый метод определения остаточных количеств инсектицида мосплан с помощью тонкослойной хроматографии / В.С. Мирзоян, Л.А. Аджемян, Т.Д. Карапетян, Р.М. Анисян // *Биол. Журн. Армении*. 2009. Т. 61. № 1. С. 69-71.

V.G. Amelin, D.S. Bolshakov, A.V. Tretyakov

NUCLEOTIDE DETERMINATION IN WATER BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

The possibility of determination of residual insecticides of imidacloprid, tiametoksama and acethamiprid in water by micellar electrokinetic capillary chromatography with UV detection at 268 nm was shown. The best separation of the components is observed using a leading electrolyte of 10 mM sodium tetraborate, 30 mM sodium dodecyl sulfate, 10% acetonitrile, 20 °C, voltage 25 kV, sample injection 300 mbar/sec, the time separation is 9 minutes. Concentration of pesticides from water using solid phase extraction was performed on the cartridge «Oasis NLB 60 mg». Concentration range of pesticides accounts for 0.0005 - 0.2 mg/l, with a sample volume of 100 ml. The duration of the analysis of about 40-60 min, the relative standard deviation of the results of the analysis does not exceed 0.03.

Key words: micellar electrokinetic capillary chromatography, solid phase extraction, pesticides, imidacloprid, thiamethoxam, acetamiprid, analysis of water

ОБРАЗОВАНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНОГО РАДИКАЛА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КИСЛОРОДОМ В ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрена химическая модель окисления сероводорода и сульфидов в природных водных системах, связанная с образованием сульфидрильного радикала и его взаимодействия с кислородом. Рассчитаны атомно-молекулярные частицы указанного взаимодействия полуэмпирическими методами.

Введение

Сульфидрильный радикал (HS-радикал) образуется в природных водных системах в результате одноэлектронного окисления гидросульфид-аниона, сульфида металла, фотохимического распада сероводорода (на поверхности воды) [1-3].

Большое количество сероводорода обнаружено на глубине Черного моря (результат деятельности соответствующих микроорганизмов). Например, на горизонте 1500 м концентрация сероводорода достигает около 10 мг/л. Данное соединение диссоциирует на ионы, одним из которых является гидросульфид-анион. Действие других микроорганизмов и наличие химических веществ – окислителей – приводит к понижению концентрации сероводорода с уменьшением глубины. В связи с этим разрабатываются биологические и химические модели окисления сероводорода. При взаимодействии сероводорода с солями металлов образуются сульфиды. Считается, что в поверхностные воды и атмосферу из глубины Черного моря сероводород не поступает. Наличие сероводорода в поверхностных водах может быть связано с промышленными выбросами. Существуют и другие водные системы, содержащие сероводород [4, 5].

С.А. Клюев*,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Южное отделение ФГБУН Института океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук



Результаты и их обсуждение

Предполагается, что HS-радикал является ключевой частицей в процессе окисления сероводорода бирадикалом кислорода (основное состояние кислорода триплетное) в водной среде. Механизм реакции, связанный с одновременным переносом электрона и акцептированием образующегося HS-радикала не рассматривается, так как считается, что движение электрона существенно быстрее движения ядер. На *рис. 1* показаны некоторые пути образования и превращения HS-радикала.

Окислителем (Ox) способен быть ион металла (например, Fe(III)) или кислородсодержащее соединение марганца. В таком случае реализуются циклы, показанные на *рис. 2*. Ионы марганца (Mn(II)) вступают в реакцию окислительного присоединения с кислородом, а ионы железа переносят электроны.

* Адрес для корреспонденции: Klyuev_Sergey@inbox.ru

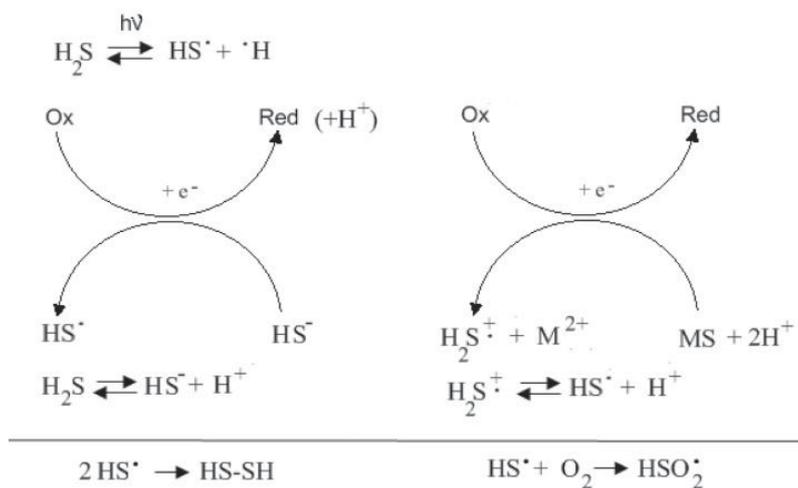


Рис. 1. Некоторые пути образования и превращения HS-радикала.

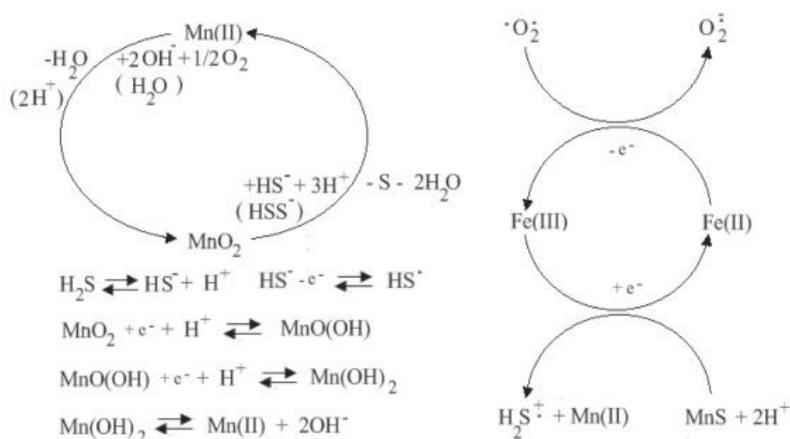


Рис. 2. Окислительно-восстановительные циклы.

Элементарная сера образуется лишь при недостатке кислорода. При этом HS-радикалы рекомбинируют и получается соединение HSSH. Затем происходит образование HSS-аниона, его одноэлектронное окисление до HSS-радикала и рекомбинация радикалов. Таким образом, увеличивается число связей сера-сера, и после отщепления атомов водорода получаются устойчивые циклы из элементарной серы. В случае избытка кислорода образуются кислородосодержащие соединения серы, что является результатом взаимодействия HS-радикала с бирадикалом кислорода.

В связи с изложенным выше предположим, что в Черном море окисление сероводорода кислородом происходит как при наличии слоя совместного сосуществования сероводорода и кислорода (редокс-слое), так и при его отсутствии. В последнем случае реализуется вертикальное перемещение ионов металлов, их оксидов, гидроксидов и сульфидов. При этом ионы металлов, меняя сте-

пень окисления, переносят электроны от гидросульфид-аниона к кислороду. Рассмотрим результаты компьютерного моделирования частиц, которые являются участниками процесса образования HS-радикала и его взаимодействия с бирадикалом кислорода. Расчеты энергетических характеристик HS-радикала, частиц, взаимодействующих с ним, и продуктов взаимодействия проводились полуэмпирическими методами **PM3** и **AM1** [6]. PM3 (параметрическая модель 3) – версия параметризации метода AM1. AM1 – модель Аустин 1: полуэмпирический метод, использующий одну из параметризаций, предложенных группой М. Дьюара. Параметрами служат энергия электрона на валентной орбитали свободного атома, двухцентровые одноэлектронные интегралы, резонансные интегралы, калиброванные по теплотам образования молекул в основном электронном состоянии. Параметры скорректированы на завышение остова-остовного отталкивания. Гидратация частиц оказывала влияние на их геометрические и энергетические характеристики. Некоторые данные (метод PM3) приводятся в табл. 1. Использование метода PM3 приводит к двум ассоциатам HS-радикала с водой и одному ассоциату бирадикала кислорода с водой. Тепловые эффекты гидратации (одна молекула воды) HS-радикала и бирадикала кислорода составляют соответственно -49,861 кДж/моль (ассоциат (1)), -4,653 кДж/моль (ассоциат (2)) и 6,707 кДж/моль. В ассоциате (1) кислород воды взаимодействует с серой HS-радикала по донорно-акцепторному механизму (вакантная орбиталь серы и неподеленная электронная пара кислорода), а в ассоциате (2) кислород воды взаимодейству-

Таблица 1

Расчитанные параметры атомно-молекулярных частиц

Соединение	Длина связи, Å	Энтальпия образования, кДж/моль
Сероводород	1,290	-3,820
Гидросульфид-анион	1,310	-66,342
Катион-радикал сероводорода	1,273	911,715
HS-радикал	1,297 (H-S)	157,151
Ассоциат HS- радикала с водой (1)	1,306 (H-S)	-116,248
Ассоциат HS-радикала с водой (2)	1,305 (H-S)	-71,040
Бирадикал кислорода	1,169 (O-O)	45,455
Ассоциат бирадикала кислорода с водой	1,170 (O-O)	-171,377
Молекула воды	0,95 (O-H)	-223,539

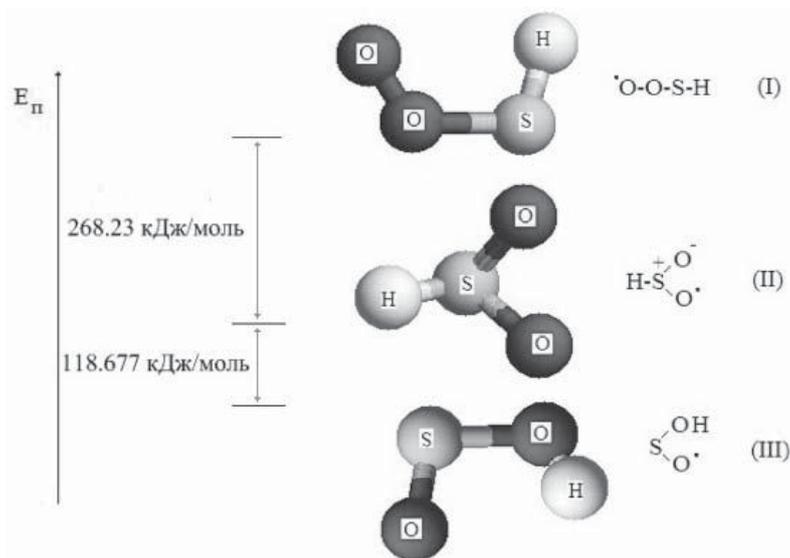


Рис. 3. Структуры радикала на энергетической шкале.

Таблица 2

Рассчитанные параметры радикальных структур

Соединение	Длина связи, Å	Энтальпия образования, кДж/моль
I	1.312 (S-H); 1.758 (S-O); 1.231 (H)	65.614
II	1.466 (S-O); 1.252 (O-H)	-202.501
III	1.489 (S-O); 1.689 (S-OH); 0.950 (O-H)	-321.465

ет с водородом HS-радикала, образуя водородную связь. Метод PM3 дает утрированную модель ассоциата (1). Аналогичные результаты получаются и для молекулы сероводорода. Известно, что при пропускании сероводорода через воду образуется его ассоциат с водой (1:1), теплопроводность которого выше, чем теплопроводность сухо-

го сероводорода. Чувствительность детектора по теплопроводности к ассоциату выше чувствительности его к сухому сероводороду. Кроме того, время выхода ассоциата из хроматографической колонки меньше времени выхода сухого сероводорода [7]. С другой стороны, в водной среде как сероводородные частицы, так и кислород способны ассоциироваться с большим количеством молекул воды и находиться в ячейке кластера, образованного молекулами воды [8]. Молекулы воды могут сильнее взаимодействовать друг с другом, чем с сероводородом или его радикалом. Однако кластеры не всегда устойчивы и, в целом, структуры мобильны. Приведенные расчеты помогут лучше понять противоречивые экспериментальные данные. Ассоциат бирадикала кислорода с водой является крайне неустойчивым, как следует из расчетов.

Моделирование взаимодействия HS-радикала с бирадикалом кислорода приводит к структурам, показанным на рис. 3.

В табл. 2 приводятся некоторые параметры для рассматриваемых структур (метод PM3).

Возможна изомеризация радикалов. Дальнейшие превращения связаны с отщеплением иона водорода и образованием анион-радикала диоксида серы, который отдает электрон кислороду, превращаясь в диоксид серы [9].

Заключение

Рассмотрена химическая модель окисления сероводорода и сульфидов, связанная с образованием HS-радикала как промежуточной частицы, и его взаимодействия с кислородом. Рассчитаны геометрические и энергетические характеристики атом-



но-молекулярных частиц и их ассоциатов с водой. Применение полуэмпирического метода РМЗ дает набор структур, соответствующих продукту соединения HS-радикала с бирадикалом кислорода, которые различаются по энергии. Аналогичные структуры получаются и при использовании полуэмпирического метода AM1.

Литература

1. Schippers A. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur/S. Wolfgang // *Applied and Environmental Microbiology*. 1999. V. 65. № 1. P. 319–321.
2. Fang H.J. Spectrum of HS-radical and its reactions with oxygen in aqueous solution / H.J. Fang, W.B. Dong, R.X. hang, H.Q. Hou // *Acta Physico Chimica Sinica*. 2006. V. 22. № 6. P. 761–763.
3. Pos W.H. Carbonyl sulfide (OCS) and carbon monoxide (CO) in natural waters: evidence of a coupled production pathway / W.H. Pos, D.D. Riemer, R.G. Zika // *Marine Chemistry*. 1998. V. 62. P. 89–101.
4. Millero F.J. The oxidation of H₂S in seawater as a function of temperature, pH and ionic strength / S. Hubinger, M. Fernandez, S. Gar-

Ключевые слова:

сероводород,
сульфгидрильный
радикал,
окисление,
вода

nett // *Environmental Science and Technology*. 1987. V. 11. P. 1114–1120.

5. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию: Учеб. пособие для хим. и хим.-технолог. спец. Вузов / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. М.: ВШ. 1994. 400 с.
6. Ключев С.А. Моделирование в естествознании: Монография. Волжский: ВПИ ВолгГТУ. 2009. Электронный ресурс <http://window.edu.ru>.
7. Пат. 2062462 РФ / Вигдергауз М.С., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Платонов И.А. Способ хроматографического определения сероводорода в газовых смесях. Заявлено 14.05.1993. Опубликовано 20.06.1996.
8. Кузнецов Ф.А. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований / Ф.А. Кузнецов, В.А. Истомина, Т.В. Родионова // *Российский химический журнал*. 2003. Т. 48. № 3. С. 5-18.
9. Pitari G. Impact of future climate and emission changes on stratospheric aerosols and ozone/ G. Pitari, E. Mancini, V. Rizi, D.T. Shindell // *J. Atmos. Sci*. 2002. V. 59. P. 414-440.



S.A. Klyuev

SULFHYDRYL RADICAL FORMATION AND ITS INTERACTION WITH OXYGEN IN NATURAL WATER SYSTEMS

The chemical model of oxidation of hydrogen sulfide and sulfide in natural aquatic systems associated with the formation of sulfhydryl radical and its interaction with oxygen was observed. Calculated atomic and molecular particles of this interaction by semiempirical methods was carried out.

Key words: hydrogen sulfide, sulfhydryl radical oxidation, water



ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ р. КАМЕНКА (Владимирская область) ПО ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИМ И ГИДРОХИМИЧЕСКИМ показателям

Изучены пространственно-временная динамика уровня загрязнения, качества, трофности и сапробности вод экосистемы р. Каменка и корреляционные зависимости между интегральными и гидрохимическими показателями.

Введение

На берегах р. Каменка расположены многочисленные сельские поселения и г. Суздаль – жемчужина Золотого кольца России с его многочисленными памятниками архитектуры, туристическими и гостиничными комплексами, памятниками природы. В планах региона предусматривается превращение г. Суздаль в центр экологического туризма.

Исходя из вышесказанного, исследование состояния экосистемы р. Каменка в настоящее время весьма актуально.

Практически до начала XX века вода в реке была чистой, в реке водились раки и ценные породы рыб (стерлядь, сом и др.), воду использовали в качестве питьевой. В настоящее время река используется только в рекреационных целях.

Каменка является правым притоком р. Нерль, протекает по территории Суздальского района Владимирской области (рис. 1). Свое начало река берет севернее с. Новокаменское, а впадает в р. Нерль возле с. Новоселки. Её длина 41 км, площадь водосбора 312 км². В р. Каменка впадают реки Тумка и Бакалейка, а также многочисленные ручьи, особенно в верхнем течении. Река загрязняется стоками с сельхозугодий СПК «Стародворский», «Гавриловское», «Тарбаево» и Владимирского научно-исследовательского института сельского хозяйства (ВНИИСХ) и коммунально-бытовыми стоками г. Суздаль и сельских поселений. Такие стоки, как правило, содержат соединения биогенных элементов и органические вещества. Это

О.В. Савельев*,
аспирант, ФГОУ
ВПО Владимирский
государственный
университет
им. А.Г. и Н.Г.
Столетовых

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



вызывает эвтрофикацию водотока, заиливание дна, смену видового состава гидробионтов и деградацию экосистемы водоема. Усугублению этих процессов способствует нарушение гидрологического режима реки. На р. Каменка в начале 80-х годов прошлого столетия были построены две плотины в черте г. Суздаль и две плотины от истока до города, сооруженные с большими нарушениями. С конца 60-х годов XX столетия производится распашка пойменных лугов. В настоящее время происходит интенсивное зарастание и заболачивание берегов реки и подъем уровня грунтовых вод, угрожающие сохранности памятников архитектуры г. Суздаль, поэтому летом 2009 и 2010 гг. были проведены работы по расчистке русла реки в районе города. Однако эти мероприятия не привели к существенному улучшению состояния экосистемы реки.

В силу резкого сокращения финансирования работ по экологическому мониторингу

* Адрес для корреспонденции: olegator86@bk.ru

Таблица 1

Результаты оценки сапробности вод экосистемы р. Каменка

№ створа	Сапробность			
	Метод [2]			Метод [3].
	2003 г.	2008 г.	2011 г.	2011 г.
1	α-мезосапр.	α-мезосапр.	α-мезосапр.	β-мезосапр.
2	α-мезосапр.	α-мезосапр.	α-мезосапр.	β-мезосапр.
3	α-мезосапр.	α-мезосапр.	α-мезосапр.	β-мезосапр.
4	α-β-мезосапр.	α-β-мезосапр.	β-мезосапр.	β-мезосапр.
5	Олиго-β-мезосапр.	α-мезосапр.	α-β-мезосапр.	α-мезосапр.
6	α-мезосапр.	α-мезосапр.	β-мезосапр.	β-мезосапр.
7	α-β-мезосапр.	β-мезосапр.	β-мезосапр.	β-мезосапр.
8	α-мезосапр.	α-мезосапр.	α-мезосапр.	β-мезосапр.
9	α-β-мезосапр.	α-мезосапр.	β-мезосапр.	β-мезосапр.
10	α-мезосапр.	α-мезосапр.	β-мезосапр.	β-мезосапр.
11	β-полисапр.	β-полисапр.	β-полисапр.	β-мезосапр.
12	β-полисапр.	β-полисапр.	β-полисапр.	α-мезосапр.

Таблица 2

Трофность вод экосистемы р. Каменка

№ створа	Трофность по гидробиологическим показателям			Трофность по гидрохимическим показателям (мг/дм ³)					
	2003 г.	2008 г.	2011 г.	2009 г.	Трофность	2010 г.	Трофность	2011 г.	Трофность
				P _{мин}		P _{мин}		P _{мин}	
				NNH ₄ ⁺		NNH ₄ ⁺		NNH ₄ ⁺	
1	эв	эв	эв	-	-	0,08 0,24	мезо мезо	0,07 0,2	мезо мезо
2	эв	эв	эв	-	-	0,13 0,15	мезо мезо	0,10 0,25	мезо мезо
3	эв	эв	эв	-	-	0,12 0,3	мезо мезо	0,08 0,25	мезо мезо
4	α-мезо-эв	α-мезо-эв	α-мезо	-	-	0,11 0,2	мезо мезо	0,06 0,26	мезо мезо
5	α-β-мезо	эв	α-мезо-эв	0,64 0,42	эв. мезо	0,14 0,33	мезо мезо	0,08 0,27	мезо мезо
6	эв	эв	α-мезо	1,1 0,68	эв эв	0,12 0,27	мезо мезо	0,12 0,27	мезо мезо
7	α-мезо-эв	α-мезо.	α-мезо	1,12 0,68	эв эв	0,14 0,15	мезо мезо	0,12 0,26	мезо мезо
8	эв	эв	эв	1,2- 0,68-	эв эв	0,15 0,16	мезо мезо	0,08 0,26	мезо мезо
9	α-мезо-эв	эв	α-мезо	1,16 0,68	эв эв	0,14 0,25	мезо мезо	0,08 0,24	мезо мезо
10	эв	эв	α-мезо	1,2 0,7	эв эв	0,16 0,22	мезо мезо	0,12 0,28	мезо мезо
11	поли	поли	поли	1,2 0,68	эв эв	0,16 0,32	мезо мезо	0,12 0,32	мезо мезо
12	поли	поли	поли	1,3 0,85	эв эв	0,27 0,44	мезо мезо	0,7 0,41	эв мезо

Примечание: «-» – данные отсутствуют

анализа кафедры экологии Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты определения сапробности вод в экосистеме водотока методами [2] и [3].

Наблюдается совпадение результатов определения сапробности вод экосистемы используемыми методами. Из табл. 1 следует, что сапробность во все наблюдаемые годы возрастает от истока к устью, а в целом с 2008 г. она заметно снижается, что свидетельствует о некотором улучшении экологической ситуации в экосистеме водотока, особенно в черте города после расчистки русла реки в 2009-2010 гг.

В табл. 2 представлены результаты определения уровня трофности вод водотока по гидробиологическим [2] и гидрохимическим показателям [4] за несколько последних лет. Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что гидробиологические показатели являются более чувствительными параметрами при оценке уровня эвтрофикации водотока. Оценки трофности по гидробиологическим показателям за все исследуемые годы хорошо согласуются между собой. Трофность вод в водотоке во все годы возрастает от истока к устью, что свидетельствует об увеличении антропогенной нагрузки на водоток, особенно в черте г. Суздаль. Некоторое снижение уровня трофности, наблюдаемое в черте города в 2011 г. по сравнению с предыдущими, связано с расчисткой русла реки. Этот факт свидетельствует о наличии вторичного загрязнения вод донными отложениями.

Обнаруженное постоянство гидробиологических параметров в последние годы в наблюдаемых пунктах свидетельствует о стабилизации экосистемы водотока и относительной ее устойчивости к существующему уровню антропогенного воздействия. Стабилизации экосистемы способствовали также многочисленные макрофиты прибрежной зоны, активно поглощающие соединения биогенных элементов

Показатели трофности вод экосистемы р. Каменка, определенные по гидрохимическим показателям, также хорошо согласуются между собой, но они несколько ниже оценок, полученных методом биоиндикации. В целом они возрастают от истока к устью и уменьшаются с 2009 по 2011 гг., особенно это уменьшение заметно в черте г. Суздаль, что связано с расчисткой русла на этом участке водотока.

В табл. 3 и 4 представлены результаты оценки уровня загрязнения и классов качества вод экосистемы р. Каменка биологическими и физико-химическими методами. Как и следовало ожидать из результатов оценок трофности и сапробности, уровень загрязнения возрастает от истока к устью и незначительно уменьшается с 2008 к 2011 г.

Уровни загрязнения, определенные методами [2] и [3], хорошо согласуются между собой и весьма удовлетворительно – с данными, полученными по гидрохимическим показателям. Наиболее чувствительным из гидрохимических показателей качества и уровня загрязнения вод оказался фосфор минеральный.

В табл. 5 представлены результаты интегральной оценки экосистемы водотока по индексу сапробности ($I_{\text{сапр.}}$), индексу токсичности ($I_{\text{токс.}}$) и агрегационному индексу ($I_{\text{агр.}}$), характеризующему токсичность для экосистемы минеральных соединений азота [6, 7]:

$$I_{\text{агр.}} = \sum C_i / \text{ПДК}_i$$

Таблица 3

Класс качества и уровень загрязнения вод экосистемы р. Каменка по гидробиологическим показателям

№ створа	Метод [2]			Метод [3]
	Класс качества и уровень загрязнения			Класс качества и уровень загрязнения
	2003 г.	2008 г.	2011 г.	2011 г.
1	4 загр.	4 загр.	4 загр.	3 умер. загр.
2	4 загр.	4 загр.	4 загр.	3 умер. загр.
3	4 загр.	4 загр.	4 загр.	3 умер. загр.
4	3-4 умер. загр.	3-4 умер. загр.	3 умер. загр.	3 умер. загр.
5	2-3 умер. загр.	4 загр.	3-4 умер. загр.	4 загр.
6	4 загр.	4 загр.	3 умер. загр.	3 умер. загр.
7	3-4 умер. загр.	3 умер. загр.	3 умер. загр.	3 умер. загр.
8	4 загр.	4 загр.	4 загр.	3 умер. загр.
9	3-4 умер. загр.	4 загр.	3 умер. загр.	3 умер. загр.
10	4 загр.	4 загр.	3 умер. загр.	3 умер. загр.
11	5 грязные	5 грязные	5 грязные	3 умер. загр.
12	5 грязные	5 грязные	5 грязные	4 загр.

Таблица 4

Класс качества и уровень загрязнения вод экосистемы
р. Каменка по гидрохимическим параметрам (2011 г.)

№ створа	СНК, %	Кл. качест. и уровень загряз.	NH_4^+ , мг/дм ³	Кл. качест. и уровень загряз.	NO_3^- , мг/дм ³	Кл. качест. и уровень загряз.	PO_4^{3-} , мг/дм ³	Кл. качест. и уровень загряз.
1	83,3	2 чист.	0,20	2 чист.	0,31	3 ум. загр.	0,21	5 гряз.
2	70,0	3 умер. загр.	0,25	3 умер. загр.	0,29	3 умер. загр.	0,29	5 гряз.
3	67,9	4 загр.	0,25	3 умер. загр.	0,31	3 умер. загр.	0,24	5 гряз.
4	75,5	3 умер. загр.	0,26	3 умер. загр.	0,28	3 умер. загр.	0,19	5 гряз.
5	76,1	3 умер. загр.	0,27	3 умер. загр.	0,14	2 чист.	0,24	5 гряз.
6	70,0	3 умер. загр.	0,27	3 умер. загр.	0,31	3 умер. загр.	0,35	6 оч. гряз.
7	67,9	4 загр.	0,26	3 умер. загр.	1,55	4 загр.	0,34	6 оч. гряз.
8	64,8	4 загр.	0,26	3 умер. загр.	0,39	3 умер. загр.	0,24	5 гряз.
9	66,9	4 загр.	0,24	3 умер. загр.	0,39	3 умер. загр.	0,26	5 гряз.
10	75,5	3 умер. загр.	0,28	3 умер. загр.	1,1	5 гряз.	0,37	6 оч. гряз.
11	70,0	3 умер. загр.	0,32	3 умер. загр.	1,96	6 оч. гряз.	0,35	6 оч. гряз.
12	40,1	5 гряз.	0,41	4 загр.	0,78	4 загр.	2,13	6 оч. гряз.

Таблица 5

Интегральная характеристика экосистемы р. Каменка

№ створа	$I_{\text{сапр.}}$	$I_{\text{агр.}}$	Индекс токсичности, T	Степень токсичности
1	2,35	0,68	38	токсич.
2	2,35	0,91	48	токсич.
3	2,35	0,90	43	токсич.
4	2,31	0,90	55	выс. токсич.
5	2,54	0,92	57	выс. токсич.
6	2,34	0,90	61	выс. токсич.
7	2,44	0,94	33	токсич.
8	2,47	0,93	40	токсич.
9	2,25	0,92	50	токсич.
10	2,44	0,98	56	выс. токсич.
11	2,44	1,17	68	выс. токсич.
12	2,73	1,37	74	выс. токсич.

Обнаружена удовлетворительная корреляция между интегральными показателями состояния экосистемы (индексом сапробности, индексом токсичности и агрегационным индексом) и основными гидрохимическими параметрами вод (табл. 6).

Заключение

Данные пространственно-временной динамики уровня загрязнения, качества, трофности и сапробности вод экосистемы р. Каменка свидетельствуют о ее стабилизации и относительной устойчивости к существующему уровню антропогенной нагрузки.

Таким образом, результаты оценки экологического состояния экосистемы р. Каменка

Таблица 6

Корреляционные зависимости интегральных показателей состояния экосистемы и некоторыми гидрохимическими параметрами вод

Параметры	Коэф. корреляции
$I_{\text{агр.}} - I_{\text{токс.}}$	0,75
$I_{\text{сапр.}} - I_{\text{токс.}}$	0,47
$P_{\text{мин.}} - I_{\text{токс.}}$	0,60
$I_{\text{агр.}} - I_{\text{сапр.}}$	0,73
$P_{\text{мин.}} - I_{\text{сапр.}}$	0,79
$P_{\text{мин.}} - I_{\text{агр.}}$	0,81
$N_{\text{мин.}} - I_{\text{сапр.}}$	0,47
$N_{\text{мин.}} - I_{\text{токс.}}$	0,41
$N_{\text{мин.}} - I_{\text{агр.}}$	0,73
$СНК - I_{\text{сапр.}}$	0,66
$СНК - I_{\text{агр.}}$	0,83
$СНК - I_{\text{токс.}}$	-0,46

с использованием гидробиологических и гидрохимических показателей хорошо согласуются между собой.

Обнаружена удовлетворительная корреляционная зависимость между интегральными показателями и основными гидрохимическими параметрами вод экосистемы водотока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, ГК № 02.740.11.0734 от 5 апреля 2010 г.

Ключевые слова:

уровень загрязнения,
класс качества,
сапробность,
трофность,
токсичность

Литература

1. Биоиндикация экологического состояния равнинных рек / Под ред. О.В. Бухарина, Г.С. Розенберга. М.: Наука, 2007. 403 с.
2. Биоиндикация уровня загрязнения рек Владимирской области. Методические указания / Сост. Николаев С.Г., Извекова Э.И., Смирнова Л.А. М.: НТО ТОО Институт пресноводных культур. 1993. 57 с.
3. Чернопруд М.В. Модификация метода Пантле Бука для оценки загрязнения водотоков по качественным показателям макрозообентоса // Водные ресурсы. 2002. № 3. С. 337-342.
4. Гальцова В.В. Практикум по водной экологии мониторингу состояния водных экосистем / В.В. Гальцова, В.В. Дмитриев СПб.: Изд. Наука, 2007. – 364 с.
5. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04 Токсикологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению интенсивности бактериальной биолюминесценции тест-системой "ЭКОЛИУМ".
6. Воробейчик Е.Л. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем / Е.Л. Воробейчик, О.Ф. Садыков, М.Г. Фарафонов. Екатеринбург: УИФ, Наука, 1994. 240 с.
7. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука, 2009. 400 с.

O.V. Saveliev, S.M. Chesnokova

EVALUATION OF ECOSYSTEM OF RIVER KAMENKA (VLADIMIR REGION) BY HYDROBIOLOGICAL AND HYDROCHEMICAL PARAMETERS

The spatial and temporal dynamics of the pollution level, quality, trophic and saprobic water ecosystems of the river Kamenka and the correlations between the integral and hydrochemical parameters have been studied.

Key words: pollution, quality grade, saprobity, trophicity, toxicity

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД

ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОМАССЫ ГИДРОФИТОВ НА ПРИМЕРЕ

Nuphar lutea

Кубышка жёлтая – важный компонент природных экосистем водоёмов и водотоков, представляет значительный интерес как лекарственное и кормовое растение. Отсюда возникает необходимость изучения накопления биомассы и расчёта продукции этого растения. Стандартные способы определения биомассы наносят значительный ущерб растительным ассоциациям. В данной работе разработан новый довольно точный расчётный способ определения биомассы, основанный на измерении основных морфометрических параметров органов растений и их частей. Получен ряд уравнений регрессии, описывающих зависимость сырой массы от линейных размеров различных органов и их частей, которые имеют степенной характер и могут быть представлены в общем виде: $M = q \times x^p$, где M – сырая масса (г), q и p – эмпирические коэффициенты, x – измеряемый (получаемый) параметр.

Введение

Кубышка жёлтая (*Nuphar lutea* (L.) Smith) относится к роду *Nuphar* семейства Nymphaeaceae. *N. lutea* – укореняющийся гидрофит с плавающими на воде листьями [1], растёт в озёрах, старицах, прудах и реках [2, 3]. Для её роста и развития наиболее благоприятны стоячие или медленно текущие воды. Встречается *N. lutea* преимущественно на глубине 0,5-1 м, иногда до глубины 3-5 м [4] и даже больше [5]. Кубышка жёлтая обладает евро-западноазиатским умеренным ареалом [6]. Она встречается во всех областях европейской части России [2, 7, 8] в Западной, Центральной и Восточной Сибири [2, 9], на Кавказе и в Средней Азии [2].

Это растение играет важную экологическую роль в водных экосистемах. Кубышка входит в состав многих растительных сообществ и часто образует однородные ценозы, которые

оказывают влияние на структуру биоты водоёма. Плавающие на воде пластинки листьев создают так называемые «ценозы под крышей». Они способствуют формированию особых условий среды, формируя специфичный микроклимат (уменьшают испарение воды, понижают её температуру). Заросли кубышки тормозят движение воды, помогая поселяющимся среди них организмам противостоять колебанию водной массы и предоставляя им опору для временного или постоянного прикрепления. Растения служат защитой и субстратом для большого числа видов организмов (водорослей, гидр, мшанок, плоских и кольчатых червей, клещей, ракообразных, насекомых, моллюсков). Сплошное распределение на поверхности воды листьев создаёт механическое препятствие для развития теплолюбивых и светолюбивых личинок комаров. Активная фитонцидная деятельность препятствует «цветению воды», угнетает патогенные организмы [10, 11]. В зимний период у кубышки сохраняются листья, и выделяемый ими при фотосинтезе кислород существенно пополняет его содержание в водоёме [10]. Кубышка жёлтая является важным пищевым ресурсом для 14 видов беспозвоночных и 6 позвоночных животных [12]. Корневища *N. lutea* поедают околотовные животные [5], надземная часть кубышки потребляется оленями и лосями [13], плоды и семена *N. lutea* поедаются рыбами и водоплавающими птицами [13, 14]. Наши наблюдения на территории Ярославской обл. показали, что листья наземной формы кубышки служат пищей мышевидным грызунам.

Кубышка жёлтая играет важную роль в углеродном цикле водоёмов – способствует удалению метана из донных отложений [15].

А.М. Чернова*,

аспирант,
ФГБУН Институт
биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
Российской
академии наук

* Адрес для корреспонденции: nuphar@mail.ru

Пластинки плавающих листьев активно участвуют в механической очистке вод, загрязнённых нефтепродуктами и другими веществами поверхностного слоя [10]. Кубышка жёлтая активно накапливает Sr^{90} [16], медь [17] и другие микроэлементы [18].

Хозяйственное значение *N. lutea* связано с её использованием в качестве лекарственного, пищевого, кормового, декоративного, дубильного и красильного растения [4, 19-23].

Немаловажна роль *N. lutea* в процессах зарастания водоёмов, водотоков и проточных участков водохранилищ. Изучение этих процессов является одной из важнейших проблем современной гидробиологии. Необходимо знать скорость и интенсивность процессов зарастания. «Зарастание водоёмов и водотоков – это, прежде всего, процесс продукционный. Именно продукционные характеристики отдельных растений и образующих ими сообществ во многом определяют степень выраженности и интенсивность этого процесса» [1:141]. Однако, как отмечено в [24], работ по процессам зарастания водоёмов и водотоков, по продукции водных растений и их сообществ недостаточно.

Таким образом, детальное изучение продуктивности кубышки жёлтой представляет собой важный теоретический и практический аспекты. Уровень продуктивности растений оценивается по их биомассе и продукции. Оценивать биомассу растений традиционно принято методом регулярного отбора укосов с определённой площади не менее чем в трёхкратной повторности. Это не всегда применимо из-за высокой мозаичности растительных сообществ и отсутствия обширных однородных зарослей [25]. Кроме того, регулярный отбор проб для определения биомассы неизбежно нанесёт ущерб растительным сообществам. Для того чтобы избежать этого, нами был разработан альтернативный – расчётный метод определения биомассы кубышки жёлтой, основанный на измерении основных морфометрических параметров растений и их частей.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились в 2010–2011 гг. на малой р. Ильд – притоке Рыбинского водохранилища (Ярославская обл., Некоузский р-н). Длина реки составляет 46 км, площадь бассейна 240 км². С мая по октябрь один раз в неделю на выбранных участках реки производился отбор проб побегов. В лабораторных условиях они тщательно очищались и разбирались на отдельные органы, у которых затем опре-

делялись основные линейные размеры. У листовых пластинок измерялись: длина от основания до верхушки пластинки (l_1), полная длина (l_2) и ширина (w); у черешков – длина (l_3); у цветоносов – длина ($l_{цв-ца}$). У бутонов определялся диаметр ($d_{бум}$), у цветков – высота завязи ($h_{зв}$), у плодов – диаметр плода ($D_{пл}$) в самом широком месте и диаметр его шейки ($d_{пл}$) непосредственно под рыльцевым диском, а также высота плода ($h_{пл}$). Кроме того, фиксировалась сырая масса каждого экземпляра листовых пластинок, черешков, цветоносов, бутонов, цветков и плодов в отдельности. Промеры листовых пластинок, длины черешков и цветоносов проводились с использованием измерительной металлической линейки (ГОСТ 427-75) с точностью до 0,1 см. Для измерения диаметра бутонов, высоты завязи цветков и плодов, диаметра плода и его шейки использовался штангенциркуль (ГОСТ 166-89). Определение сырой массы органов проводилось путем взвешивания на весах ВМ 213 после предварительного удаления излишней влаги с помощью фильтровальной бумаги. Значения массы записывались с точностью до 0,01 г. Линейные параметры выражались в сантиметрах, а масса – в граммах.

При статистической обработке морфометрических и весовых данных применялся корреляционный и регрессионный анализы. В работе все расчёты приведены для сырой массы, т.к. именно сырая масса непосредственно принимает участие в процессах, протекающих в водоёме.

Результаты и их обсуждение

Основным результатом данной работы стала разработка методики определения сырой биомассы кубышки жёлтой, основанной на измерении основных морфометрических параметров. Получен ряд уравнений регрессии, описывающих зависимость сырой массы от линейных размеров различных органов и их частей, которые имеют степенной характер и могут быть представлены в общем виде: $M = q \times x^p$, где M – сырая масса (г), q и p – эмпирические коэффициенты, x – измеряемый (получаемый) параметр. В свою очередь, для каждого из них рассчитаны коэффициенты детерминации (R^2), которые содержат информацию о том, насколько хорошо модель (полученное расчетное уравнение) подходит под исходные данные (т.е. насколько график модельных значений совпадает с графиком наблюдаемых значений). Для свернутых листовых пластинок уравнение зависимости сырой массы от линейного

размера имеет вид (1), для подводных гофрированных – (2), для плавающих и воздушных кожистых листовых пластинок – (3).

$$M = 0,0105 \times l_2^{2,23}; \quad R^2 = 0,96; (1)$$

$$M = 0,0416 \times l_1^{2,11}; \quad R^2 = 0,8; (2)$$

$$M = 0,031 \times l_1^{2,32}; \quad R^2 = 0,92; (3)$$

где l_2 – общая длина свернутых листовых пластинок (см), l_1 – длина листовой пластинки от места крепления черешка до верхушки листа (см).

Установлена зависимость сырой массы черешка от длины (l_y , см):

$$M = 0,18 \times l_y^{1,04}; \quad R^2 = 0,79. (4)$$

Выявлена связь (5) между сырой массой цветоносов и их длиной ($l_{цв-са}$, см).

$$M = 0,211 \times l_{цв-са}^{1,04}; \quad R^2 = 0,94. (5)$$

Для бутонов уравнение зависимости имеет вид (6), для цветков (7).

$$M = 0,455 \times d_{бум}^{2,66}; \quad R^2 = 0,98; (6)$$

$$M = 0,156 \times h_{зв}^{2,64}; \quad R^2 = 0,91. (7)$$

Где $d_{бум}$ – диаметр бутона (см), $h_{зв}$ – высота завязи цветка (см).

При выявлении зависимости изменения массы плодов от их линейных параметров (8) необходимо прибегнуть к понятию «условный объём» плода ($V_{усл.пл}$, см³). Плод *N. lutea* имеет кувшинообразную форму и напоминает усечённый конус. Поэтому при расчётах $V_{усл.пл}$ мы использовали формулу объёма усечённого конуса.

$$M = 0,939 \times V_{усл.пл}^{0,7}; \quad R^2 = 0,93. (9)$$

Биомассу растений принято отражать в единицах массы на единицу площади. В связи с этим, для определения биомассы растений расчётным способом необходимо учесть число различных органов и их частей, приходящиеся на единицу площади и знать их морфометрические параметры.

Заключение

Кубышка жёлтая является важным компонентом природных экосистем водоемов и водотоков, представляет значительный интерес как лекарственное и кормовое растение. Необходимость изуче-

Ключевые слова:

кубышка жёлтая,
биомасса,
регрессионные
уравнения

ния накопления биомассы и расчёт продукции этого растения не вызывает сомнения. Альтернативный щадящий расчётный способ определения биомассы – это принципиально новый подход. Он позволяет с достаточно высокой точностью определять биомассу растений, не извлекая их из воды и не нанося урон растительным сообществам.

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в подготовке статьи В. Г. Папченкову и К. А. Подгорному – сотрудникам ИБВВ РАН.

Литература

1. Папченков В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль: ЦМП МУБиНТ, 2001. 214с.
2. Флора СССР. VII. / Под ред. В.Л. Комарова. М.-Л.: АН СССР. 1937. 792 с.
3. Лисицына Л.И. Флора водоемов волжского бассейна. Определитель сосудистых растений / Л.И. Лисицына, В.Г. Папченков, В.И. Артеменко. М.: Тов. Науч. Изд. КМК, 2009. 219 с.
4. Шретер А.И. Лекарственные растения Костромской области / А.И. Шретер, В.В. Шутов, А.М. Задорожный. М.: Экология, 1992. 365 с.
5. Смиренский А.А. Водные кормовые и защитные растения в охотничье-промысловых хозяйствах. Вып. II. М.: Заготиздат, 1952. 183 с.
6. Цвелев Н.Н. Определитель сосудистых растений Северо-Западной России (Ленинградская, Псковская, Новгородская области). СПб.: СПХФА, 2000. 781 с.
7. Федченко Б.А. Флора Европейской России. Иллюстрированный определитель дикорастущих растений Европейской России и Крыма / Б.А. Федченко, А.Ф. Флеров. СПб, 1909. 710 с.
8. Маевский П.Ф. Флора средней полосы европейской части России. М.: Тов. Научн. Изд. КМК, 2006. 600 с.
9. Флора Сибири. Т. 1. Новосибирск: Наука, 1988. 200 с.
10. Дубына Д.В. Кувшинковые Украины. Киев: Наук. Думка, 1982. 232 с.
11. Негроров В.В. Консорционный анализ семейства кувшинковых Nymphaeaceae Salisb. Бассейна Среднего Дона / В.В. Негроров, К.Ф. Хмелев. Воронеж: ВГТУ, 1999. 184 с.
12. Гаевская Н.С. Роль высших водных растений в питании животных пресных водоемов. М.: Наука, 1966. 327 с.
13. Heslop-Harrison Y. Nuphar Sm. // The journal of ecology. 1955. V. 43, № 1. P. 342-364.

14. Smits A.J.M. Seed dispersal of three Nymphaeid macrophytes / A.J.M Smits., R. Van Ruremonde, G. Van der Velde // *Aquatic Botany*. 1989. № 35. P. 167-180.
15. Dacey J.W.H. Methane efflux from lake sediments through water lilies / J.W.H. Dacey, M.J. Klug // *Science*. 1979. № 203. P. 1253-1255.
16. Кокин К.А. Экология высших водных растений. М.: Моск. ун-т., 1982. 160 с.
17. Aulio K. Accumulation of copper in fluvial sediments and yellow water lilies (*Nuphar lutea*) at varying distances from a metal processing plant // *Bull Environ. Contam. Toxicol*. 1980. Nov. 25(5). P. 713-717.
18. Дикийёва Д. Химический состав макрофитов и факторы, определяющие концентрацию минеральных веществ в высших водных растениях / Д. Дикийёва, И.А. Петрова // *Гидробиологические процессы в водоемах* / Под ред. И.М. Распопова и чл.-кор. ЧСАН С. Гейны. Л.: Наука. 1983. С. 107-213.
19. Гаммерман А.Ф. Дикорастущие лекарственные растения СССР / А.Ф. Гаммерман, И.И. Гром. М.: Медицина, 1976. 288 с.
20. Дубына Д.В. Кувшинковые Украины (видовой состав, распространение, запасы, биология, использование, охрана и обогащение). Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Киев, 1976. 26 с.
21. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР. М.: ГУТК, 1980. 340 с.
22. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. М., 1992. 477 с.
23. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 1. Семейства Magnoliaceae – Juglandaceae, Ulmaceae, Moraceae, Cannabaceae, Urticaceae / Отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. 421 с.
24. Папченко В.Г. Гидрботаника России: итоги и перспективы // *Материалы I (VII) Междунар. конф. по водным макрофитам «Гидрботаника 2010»*, Ярославль: «Принт Хаус», 2010. С. 22-27.
25. Папченко В.Г. К изучению сезонной динамики накопления растительной массы гелофитов // *Бот. журн.* 1985. Т. 70. № 2. С. 208-214.



A.M. Chernova

ALTERNATIVE METHOD FOR DETERMINING THE BIOMASS OF HYDROPHYTES ON THE EXAMPLE OF *Nuphar lutea*

Potbelly yellow - an important component of natural ecosystems, water bodies and watercourses, is of considerable interest as a medicinal and fodder plant. Hence the need to study the accumulation of biomass and calculation of production of this plant. Standard methods for determining the biomass cause serious damage to vegetation associations. In this paper, a new calculation represents a quite accurate method of determining biomass, it is based on the measurement of the main morphometric parameters of plants and their parts. A series of regression equations describing the dependence of the wet weight of the linear dimensions of the various organs and parts of them that have power and may be represented in general form, where M - wet weight (g), q and p - empirical coefficients, x - measured (derived) parameter.

Key words: potbelly yellow, biomass, regression equations



ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОД проточных ВОДОХРАНИЛИЩ «Азат», «Кечут», «Ереванское озеро», «Ахурян», «Озеро Арпи» и «Апаран»

Определены гидрохимические показатели качества воды проточных водохранилищ «Азат», «Кечут», «Ереванское озеро», «Ахурян», «озеро Арпи» и «Апаран» за 2010 г. С помощью полученных данных дана оценка качества вод водохранилищ индексными методами.

Введение

В Армении насчитываются более 80 проточных водохранилищ. В основном эти водохранилища используются для орошения близлежащих земель. Отдельные водохранилища имеют энергетическое, рекреационное, рыбохозяйственное, а также природоохранное значение. Общие сведения об этих водохранилища приведены в табл. 1 [1].

Проточное водохранилище «Азат» расположено в Араратском регионе в середине русла р. Азат. Оно является основным водохранилищем для системы орошения более чем 9 тыс. гектаров угодий Арташатского района. Водохранилище используется также для энергетических и рыбохозяйственных целей [1].

Кечутское водохранилище находится в области Вайоц Дзор в 10 км от г. Джермук, около с. Кечут на р. Арпа. Оно является одним из основных узлов гидротехнического сооружения «Арпа-Севан». В среднем за год из водохранилища «Кечут» в оз. Севан перемещается около 170 млн. м³ воды. Кроме этого вода водохранилища используется для орошения сельскохозяйственных угодий, находящихся на востоке от водохранилища.

Проточное водохранилище «Ереванское озеро» расположено на юго-западе г. Ереван. Оно было построено в ущелье Раздан в 1963-66 гг. Исходящие из озера каналы использу-

Т.Г. Дерцян*,
соискатель,
Ереванский
государственный
университет

Л.А. Маргарян,
кандидат
химических наук,
преподаватель,
Ереванский
государственный
университет

Г.П. Пирумян,
доктор технических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой
«Экологическая
химия», химический
факультет,
Ереванский
государственный
университет



ются для орошения сельскохозяйственных угодий районов Эчмиадзина и Масиса. Озеро имеет важное значение для формирования ландшафта города, микроклимата окрестности.

Проточное водохранилище «Озеро Арпи» находится в северно-западной части Армении в Ашоцком районе. Из водохранилища берет свое начало р. Ахурян. «Озеро Арпи» является одним из главных хозяйственных строений Армении. Вода водохранилища используется для орошения более чем 11 тыс. гектаров земель.

Проточное водохранилище «Ахурян» расположено в нижнем течении р. Ахурян на армяно-турецкой границе. Оно является крупнейшим водохранилищем Армении. Используется для орошения земель сельскохозяйственного назначения по обе стороны

* Адрес для корреспонденции: derdzyan.t@gmail.com

Таблица 1

Основные характеристики проточных водохранилищ

Водохранилище	Азат	Кечут	Ереванское Озеро	Озеро Арпи	Ахурян	Апаран
Объем воды, млн м ³	70	25	4,8	105	525	91
Полезный объем, млн м ³ [2]	60,9	3,5	0,2	90,6	510	81
Площадь зеркала, га	285	135	95	2247	4180	735
Высота плотины, м	76	50	28	69	59,1	51,5

границы, площадь орошаемых земель оценивается в 104 тыс. гектаров.

Проточное водохранилище «Апаран» находится в области Арагацотн в среднем русле р. Касах. Является одним из водохозяйственных сооружений Армении, построенных для сохранения оз. Севан. Вода водохранилища используется для орошения более чем 7520 гектаров угодий. Кроме этого она используется для снабжения ветви канала «Арзни-Шамирам», который является основным потребителем воды оз. Севан.

Цель работы – исследование экологического состояния указанных искусственных водохранилищ за 2010 г, определение основных гидрохимических показателей водохранилищ, оценка и классификация качества воды с помощью индексных методов.

Материалы и методы исследования

Взятие и хранение проб проводились согласно методикам [3, 4]. Во взятых пробах были определены рН, минерализация, жесткость воды, величины БПК₅ и ХПК, содержание растворенного кислорода, главных ионов (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻), биогенных веществ (Si, общий P, неорганические соединения азота), а также содержание Fe, Al, Cu, Zn, V, Cr, Mn, Se, Br,

Таблица 2

Некоторые гидрохимические показатели вод водохранилищ

Показатели, мг/л	ПДК	Азат	Кечут	Ереванское озеро	Озеро Арпи	Ахурян	Апаран
рН	6,5-8,5	9,1	8,0	7,9	8,3	7,9	8,2
Жесткость, мгэкв/л	-	1,79	0,77	3,87	1,01	2,61	1,18
Растворенный кислород	>6	9,37	9,60	8,97	8,88	8,31	7,74
БПК ₅	3	3,71	2,47	3,12	2,87	2,83	2,80
ХПК	30	18,50	12,80	21,67	17,33	17,50	17,00

Sr, Cd, Pb, Sn, Mo, As, Co, Ni. Гидрохимические исследования проводились согласно методикам [3-5].

Реагенты, используемые для анализов, были марками «х.ч.» или «ч.д.а.». Все лабораторные измерения проводились при комнатной температуре (20±0,5 °С).

Индексы качества воды

На основании полученных гидрохимических показателей была определена степень загрязненности водохранилищ индексными методами. Для этого использовались индексы качества воды (**ИКВ**), которые различаются по структуре, применимости и используемым подходам [6-8]. Применялись Индекс загрязненности воды (**ИЗВ**), Орегонский индекс качества воды (**ОИКВ**), Малайзийский индекс качества воды (**МИКВ**), Канадский индекс качества воды (**КИКВ**), Удельно-комбинаторный индекс качества воды (**УКИКВ**). В качестве критериев для расчета индексов используются рыбохозяйственные нормативы качества воды [9].

Результаты и их обсуждение

Гидрохимические исследования водохранилищ за 2010 г. показали, что вода водохранилищ «Азат», «Озеро Арпи» и «Апаран», в основном, слабощелочная, в отдельные периоды с выраженной щелочностью, а водохранилищ «Кечут», «Ереванское озеро» и «Ахурян», в основном, с нейтральным рН; лишь в отдельные месяцы вода слабощелочная, с удовлетворительным кислородным режимом (табл. 2). Во всех водохранилищах кислородный режим был удовлетворительным для жизнедеятельности водных экосистем. Несмотря на это, во всех водохранилищах летом и в начале осени количество кислорода снижалась. Вода водохранилищ «Азат» и «Ахурян» мягкая, в водохранилищах «Кечут», «Арпи» и «Апаран» очень мягкая, а в водохранилище «Ереванское озеро» средней жесткости.

Значения БПК₅ в водохранилищах «Кечут», «Ахурян», «Озеро Арпи» и «Апаран» в основ-

Таблица 3Содержание NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Si в водах водохранилищ

Показатели, мг/л	ПДК	Азат	Кечут	Ереванское озеро	Озеро Арпи	Ахурян	Апаран
Нитратный азот	9	0,28	0,18	3,25	0,02	1,04	0,25
Нитритный азот	0,024	0,006	0,007	0,070	0,006	0,022	0,014
Аммонийный азот	0,39	0,230	0,151	0,794	0,217	0,162	0,221
PO_4^{3-}	3,5	0,12	0,10	0,51	0,15	0,18	0,11
Si	-*	18,31	19,69	23,86	18,33	22,33	14,12

Примечание: * – нет соответствующего ПДК.

Таблица 4

Содержание главных ионов в водах водохранилищ

Показатели, мг/л	ПДК	Азат	Кечут	Ереванское озеро	Озеро Арпи	Ахурян	Апаран
Na^+	120	18,6	7,6	61,4	4,8	21,5	3,8
K^+	50	2,2	2,3	6,1	1,8	3,8	2,4
Ca^{2+}	180	23,0	10,3	44,8	13,3	33,3	17,7
Mg^{2+}	40	7,8	3,1	19,8	4,2	11,5	3,6
SO_4^{2-}	100	40,7	9,8	66,1	3,0	22,4	11,5
Cl ⁻	300	8,4	3,5	80,5	1,2	11,6	3,4
HCO_3^-	-*	78,9	37,2	155,3	85,9	114,8	62,0
Минерализация	1000	179,6	73,8	434,1	114,2	218,8	99,9
Жесткость, мг-экв/л	-	1,8	0,8	3,9	1,0	2,6	1,2

Примечание: * – данные параметры не имеют установленных рыбохозяйственных ПДК.

ном не превышали нормативы (табл. 2). Высокие значения в этих водах наблюдаются летом, превышая допустимые нормы до 1,6 раза. В водохранилищах «Азат» и «Ереванское озеро» превышения достигают 1,9 раза и наблюдаются почти за весь период. За указанный период значение ХПК во всех водохранилищах не превышало соответствующее нормативу.

Исследование содержания соединений азота показало, что во всех водохранилищах, кроме «Ереванское озеро» нитратный, нитритный и аммонийный азот, в основном, не превышают ПДК. Наблюдалось только превышение аммонийного азота в водохранилищах «Азат» и «Озеро Арпи» (соответственно, в августе и июле – 1,3 и 1,8 ПДК), а в водохранилище «Ахурян» содержание нитритного азота в некоторые месяцы превысило ПДК (1,6–2 ПДК).

Нитритный и аммонийный азот имеют высокую концентрацию в водохранилище «Ереванское озеро». Наблюдаются превышения содержания нитритного азота в разные месяцы, достигая высокого загрязнения (11,1 ПДК). Превышения содержания аммонийного азота до 1,3 до 5,3 ПДК наблюдалось почти всегда.

Увеличение содержания общего азота в водохранилищах усугубляет эвтрофические

процессы, что в дальнейшем приведет к изменению водохранилищ от мезотрофного вида до эвтрофного.

Содержание PO_4^{3-} за период наблюдений во всех водохранилищах не превысило ПДК. Сравнительно высокое содержание наблюдалось в «Ереванском озере».

Содержание Si имеет колебательный характер во всех водохранилищах и достаточно высоко в водохранилищах «Ереванское озеро» и «Ахурян».

Из выше сказанного видно, что самое высокое содержание биогенных веществ наблюдается в водохранилище «Ереванское озеро». Содержание Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} и Cl⁻ за период наблюдений во всех водохранилищах не превысило ПДК (табл. 4). По сравнению с другими водохранилищами в «Ереванском озере» наблюдается высокое содержание всех главных ионов, однако не превышающее ПДК.

Минерализация вод водохранилищ низкая. Сравнительно высокую минерализацию имеет водохранилище «Ереванское озеро». Во всех водохранилищах за указанный период минерализация колеблется в широком диапазоне. В конце весны и летом наблюдается снижение минерализации.

Al имеет фоновое высокое содержание во всех водохранилищах, что в отдельные меся-

Таблица 4

Содержание некоторых элементов в водах водохранилищ

Содержание металлов, мг/л	ПДК	Азат	Кечут	Ереванское озеро	Озеро Арпи	Ахурян	Апаран
Al	0,04	0,13	0,13	0,19	1,07	0,15	0,27
V	0,001	0,009	0,004	0,017	0,007	0,009	0,003
Cr	0,001	0,0011	0,0006	0,0050	0,0021	0,0016	0,0010
Fe	0,5	0,13	0,12	0,27	1,05	0,17	0,23
Mn	0,01	0,014	0,016	0,041	0,050	0,031	0,031
Cu	0,001	0,0013	0,0027	0,0019	0,0021	0,0022	0,0012
Zn	0,01	0,002	0,007	0,016	0,004	0,003	0,005
Br	0,2	0,03	0,01	0,21	0,01	0,06	0,02
Se	0,001	0,00055	0,00029	0,0014	0,01048	0,00205	0,00043
As	0,05	0,002	0,004	0,007	0,001	0,007	0,002
Co	0,01	0,0013	0,0002	0,0003	0,0006	0,0003	0,0002
Ni	0,01	0,002	0,001	0,002	0,004	0,003	0,002
Sr	2	0,20	0,10	0,41	0,07	0,18	0,08
Mo	0,5	0,0013	0,0007	0,0038	0,0003	0,0017	0,0005
Cd	0,005	0,00001	0,00002	0,00001	0,00002	0,00002	0,00001
Sn	0,66	0,00001	0,00002	0,00000	0,00001	0,00001	0,00002
Sb	0,05	0,0002	0,0002	0,0005	0,0002	0,0004	0,0004
Ba	2	0,31	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02
Pb	0,1	0,0001	0,0002	0,0006	0,0010	0,0003	0,00023

цы многократно превысило ПДК. В водохранилищах «Азат», «Кечут», «Ереванское озеро» и «Апаран» превышения наблюдались почти во все месяцы в достаточно широком диапазоне (соответственно, 2,0–7,3, 1,3–10,6, 1,5–8,6 и 2,0–5,7 ПДК), а в водохранилище «Ахурян» за весь период наблюдений от 1,6 до 6,5 ПДК. Достаточно высокое содержание Al наблюдалось в мае и августе в водохранилище «Ереванское озеро» (соответственно, 13,1 и 16,6 ПДК) и в апреле и мае в водохранилище «Апаран» (12,7 ПДК). Значительно высока концентрация Al в водохранилище «Озеро Арпи», где превышения достигли от 15,9 до 43,2 ПДК.

V также имеет высокое фоновое значение в водохранилищах. Во всех водохранилищах за весь период наблюдений содержание V превысило ПДК. В водохранилищах «Кечут», «Озеро Арпи» и «Апаран» превышения колебались, соответственно, в интервалах 2,7–6,8; 5,9–8,9 и 2,4–4,1 ПДК. В водохранилищах «Азат» и «Ахурян» в сентябре наблюдалось самое высокое значение V (соответственно, 12,4 и 14,8 ПДК), а в остальные месяцы превышения достигли 7,1–9,7 ПДК в водохранилище «Азат» и 5,9–9,6 ПДК в водохранилище «Ахурян».

В исследуемом периоде в водохранилищах также высоки концентрации Cr, Mn и Cu.

В августе в водохранилище «Кечут» наблюдается превышение содержания Cr в 1,7

ПДК. В некоторые месяцы в водохранилищах «Азат» и «Апаран» концентрация Cr близка к ПДК, а превышения содержания Cr наблюдаются в водохранилище «Азат» в июне (2,1 ПДК), а в водохранилище «Апаран» в мае (1,9 ПДК). В водохранилище «Ахурян» превышения наблюдались почти во все месяцы – от 1,4 до 2,7 ПДК. Самые высокие значения Cr наблюдались в водохранилищах «Ереванское озеро» и «Озеро Арпи». Превышения наблюдались за весь период наблюдений: в водохранилище «Ереванское озеро» – 2,4–8,9 ПДК и в водохранилище «Озеро Арпи» – 1,3–3,4 ПДК.

В водохранилище «Азат» концентрация Mn превысила в июне (1,7 ПДК), июле (1,4 ПДК) и сентябре (3,7 ПДК). В водохранилищах «Кечут» и «Ахурян» в некоторые месяцы содержание Mn близко к ПДК, а в отдельные месяцы превысило содержание в водохранилище «Кечут», достигая 2,5–4,9 ПДК (апрель, август, сентябрь), а в водохранилище «Ахурян» 2,7–7,2 ПДК (с июля до октября). Высокое содержание Mn наблюдается также в водохранилищах «Ереванское озеро», «Арпи» и «Апаран», где превышения наблюдаются за весь период исследований, достигая, соответственно, 1,8–9,0; 2,7–7,3 и 1,6–5,3 ПДК.

Почти за весь период исследований концентрация Cu превысила ПДК в водохранилищах «Кечут», «Ереванское озеро» и

«Ахурян», соответственно, 1,4–8,4 ПДК, 1,5–3,7 ПДК и 2,1–3,7 ПДК. В водохранилище «Озеро Арпи» концентрация Си превысила ПДК (1,6–3,0) за весь период наблюдений. В отдельные месяцы превышения ПДК наблюдались также в водохранилище «Азат» – в июне (2,0 ПДК) и июле (1,7 ПДК), а в водохранилище «Апаран» – в мае (1,9 ПДК) и в августе (2,1 ПДК).

Наблюдалось превышение содержания Zn в водохранилищах «Кечут» – в мае (2,2 ПДК) и «Ереванском озере» – в октябре (14,7 ПДК).

Концентрация Fe за весь период наблюдений превысила ПДК в водохранилище «Озеро Арпи» – 1,3–3,4 ПДК и в водохранилище «Ереванское озеро» в июле – 1,8 ПДК и в августе – 1,7 ПДК.

В водохранилище «Ереванское озеро» было высоко также содержание Br и Se. В некоторые месяцы концентрации были близки к ПДК. Br превысило ПДК в августе (1,3 ПДК), октябре (1,5 ПДК), ноябре (1,5 ПДК) и декабре (1,5 ПДК), а Se в январе (5,0 ПДК), июне (2,3 ПДК), июле (1,8 ПДК) и августе (1,6 ПДК).

В некоторые месяцы Se имел высокую концентрацию также в водохранилищах «Озеро Арпи» (в марте 55,9 ПДК и в мае 6,2 ПДК), «Ахурян» (в мае 11,7 ПДК и июне 1,9 ПДК) и «Апаран» (в мае 1,7 ПДК).

За 2010 г. определялись концентрации As, Co, Ni, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, которые за весь период наблюдений оставались в пределах ПДК.

Данные о классификации степени загрязненности водохранилищ по индексам качества воды приведены в *табл. 5*.

По оценкам ИЗВ степень загрязненности водохранилища «Ереванское озеро» принадлежит V классу (грязная), а в остальных водохранилищах – III классу (умеренно загрязненная).

По оценкам МИКВ все водохранилища принадлежат II классу (слабо загрязненная).

Таблица 5

Классификация степени загрязненности вод водохранилищ

Индекс качества воды	Азат	Кечут	Ереванское озеро	Озеро Арпи	Ахурян	Апаран
ИЗВ	2,11 III	1,46 III	4,20 V	1,96 III	2,36 III	1,18 III
МИКВ	82,92 II	87,13 II	80,86 II	77,14 II	86,64 II	82,80 II
ОИКВ	67,91 IV	83,66 III	25,79 V	81,62 III	69,91 IV	26,87 V
КИКВ	74,44 III	78,99 III	55,33 IV	58,89 IV	65,90 III	77,46 III
УКИКВ	2,00 III	1,86 III	3,67 V	2,74 IV	2,60 III	2,25 III

По оценкам ОИКВ загрязненность водохранилища «Кечут» и «Озеро Арпи» принадлежит к III классу (загрязненная), водохранилища «Азат» и «Ахурян» – IV классу (грязная), а водохранилище «Ереванское озеро» – V классу (экстремально грязная).

По оценкам КИКВ водохранилища «Ереванское Озеро» и «Озеро Арпи» принадлежат к IV классу (грязная), а остальные водохранилища к III классу (загрязненная).

По оценкам УКИКВ «Ереванское озеро» принадлежит к V классу (экстремально грязная), водохранилище «Озеро Арпи» к IV классу (грязная), а остальные водохранилища к III классу (загрязненная).

Обобщенная оценка качества вод водохранилищ индексными методами показала, что загрязненность вод водоемов распределяется следующим образом:

«Кечут» < «Озеро Арпи» < «Апаран» < «Азат» < «Ахурян» < «Ереванское озеро»

Водоохранилища «Кечут» и «Озеро Арпи» расположены в высокогорье и находятся в истоках рек Арпа и Ахурян, где почти отсутствует антропогенное загрязнение.

Заключение

В водохранилищах высокие значения БПК₅ и снижение количества растворенного кислорода в течение лета свидетельствуют о том, что в этот период вода водохранилищ загрязняется легко окисляемыми органическими загрязнителями.

Водоохранилище «Ереванское озеро» сильно загрязнено соединениями азота. Наблюдается высокое содержание фосфат-иона. За весь период наблюдений в водохранилище наблюдается высоко содержание Br и Se.

Во всех водохранилищах содержание главных ионов ниже ПДК.

Все исследуемые водохранилища сильно загрязнены Al.

В водохранилищах наблюдается высокое фоновое содержание V, в отдельные месяцы отмечается сильное загрязнение V.

В водохранилищах наблюдается высокое содержание Cr, Mn и Cu; самые высокие их значения – в «Ереванском озере» и «Озере Арпи».

Содержание Fe имеет высокое значение в «Озере Арпи» и «Ереванском озере».

По оценкам МИКВ вода водохранилищ может использоваться для водоснабжения (после предварительной очистки), в рекреационных целях и рыбоводстве.

Литература

1. Чилингарян Л.А. Гидрография рек и озер Армении / Л.А.Чилингарян, Б.П. Мнацаканян, К.А. Агабабян, О.В. Токмаджян. Ер.: Агропресс 2002. 50с.
2. Габриелян Г.К. Армянское нагорье. Ереван: Изд-во ЕГУ. 2000. 87 с.
3. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition USA. Eds. Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton. 1998. p. ii-4.11
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Главное управление гидрометеорологической службы при

Ключевые слова:

проточное водохранилище, гидрохимические показатели, индексные методы, предельно допустимые концентрации (ПДК)

Совете Министров СССР. Л.: Гидрометеоздат. 1977. 542 с.

5. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Энциклопедический справочник, 2000.

6. Дерцян Т.Г., Л.А. Маргарян, С.Г. Минасян, Г.П. Пирумян. Гидрохимическая оценка экологического состояния искусственного водоема «Азат» и оценка качества воды индексными методами / Т.Г. Дерцян, Л.А. Маргарян, С.Г. Минасян, Г.П. Пирумян // Вода: химия и экология. 2012. №. 3. С. 105-109.

7. Маргарян Л.А. Комплексная оценка качества поверхностных вод при помощи компьютерного моделирования / Л.А. Маргарян, С.Г. Минасян, Г.П. Пирумян // Вода и экология: проблемы и решения. 2009. Вып. 3. С. 50-61.

8. Маргарян Л.А. Сравнение канадского и удельно-комбинаторного индексов качества воды при оценке загрязненности р. Раздан / Л.А. Маргарян, С.Г. Минасян, Г.П. Пирумян // Вода и экология: проблемы и решения. 2008. Вып. 3. С. 57-64.

9. Рыбоохрана, Сборник нормативных актов, Министерство рыбного хозяйства СССР. М.: Юрид. Лит, 1988.



T.G. Derdzyan, L.A. Margaryan, G.P. Pirumyan

POLLUTION LEVEL OF WATER FLOWING RESERVOIRS "AZAT", "KECHUT", "YEREVAN LAKE", "AKHURYAN", "LAKE ARPI", "APARAN"

Hydrochemical parameters of water quality flowing reservoirs "Azat", "Kechut", "Yerevan Lake", "Akhuryan", "Lake Arpi" and "Aparan" for 2010 have been defined. With the help of the data assessed the water quality of reservoirs index methods was given.

Key words: running water reservoir, hydrochemical indices, index methods, the maximum permissible concentration (MPC).

Состав, количественное развитие и вертикальное распределение

ВОДОРΟΣЛЕЙ ЛЬДА

ОЗЕРА АРАХЛЕЙ

В зимний период 2009-2011 гг. впервые для Забайкальского края проведены исследования водорослей ледовой интерстициали оз. Арахлей, входящего в состав озер Ивано-Арахлейской территориально-аквальной системы. Получены данные по качественному составу и количественному развитию водорослей, их распределению в толще льда. Максимальные значения количественных показателей водорослей-криофилов, как и в ряде других озер, были вызваны развитием динофитовых водорослей. Численность и биомасса водорослей толщи льда оз. Арахлей в малоснежный период (2009-2010 гг.) были в 6 раз выше, чем в снежный период (2010-2011 гг.).

Введение

Лед – это особая среда существования организмов. Он оказывает существенное влияние на условия обитания и жизнедеятельности растений и животных. Покрывая воду сверху, лед в природе играет роль своего рода плавучего экрана, защищающего водоемы от дальнейшего замерзания и сохраняющего жизнь подводного мира [1]. В последнее время накоплено достаточно сведений о развитии организмов в ледовых покровах морей и крупных озер [2-7 и др.], однако лед малых водоемов и водотоков изучен крайне слабо [8-10 и др.].

В состав ледовых сообществ пресноводных водоемов и водотоков входят микроорганизмы, водоросли, микро- и мезозоопланктон, донные беспозвоночные. Они обитают как в ледовой интерстициали, так и в подледных обрастаниях [11].

Наибольший интерес вызывает изучение водорослей льда, так как именно вокруг организмов данной группы сосредоточена жизнь представителей ледовых сообществ. Микроорганизмы поселяются в их слизи, беспозвоночные обитают и питаются среди

Н.А. Ташлыкова*,
кандидат
биологических наук,
научный сотрудник
лаборатории водных
экосистем, ФГБУН
Институт природных
ресурсов, экологии
и криологии
Сибирского
отделения Российской
академии наук

скопления альгобионтов. Общее число видов водорослей, обнаруженных в криобиотопах во всем мире, достигает 350. Истинных водорослей-криобионтов, способных активно вегетировать только в условиях криобионтов, значительно меньше – немногим более 100 видов, 24 из них являются массовыми. Подавляющее большинство истинных водорослей-криобионтов относится к зеленым водорослям (около 100 видов); несколькими видами представлены синезеленые, желто-зеленые, золотистые, динофитовые и диатомовые водоросли [12, 13]. Все остальные найденные на поверхности снега и во льду водоросли являются либо холодолюбивыми формами (среди них наиболее многочисленны диатомовые и синезеленые), либо случайными спутниками, попавшими на снег и в лед из соседних биотопов [11].

Водоросли-криофилы (криобионты) – это уникальное сообщество, мало изученное на территории Забайкальского края, характеризующегося особыми климатическими условиями (резкими колебаниями уровня режима, аридным климатом, чередованием малоснежных и снежных зим с толщиной снежного покрова до 30 см, большой солнечной радиацией). Исследование организмов ледовой интерстициали, в частности водорослей, озер Ивано-Арахлейской системы (оз. Арахлей), впервые было проведено сотрудниками лаборатории водных экосистем Института природных ресурсов экологии и криологии СО РАН.

Цель данной работы – охарактеризовать биоразнообразие, количественное развитие и распределение водорослей-криофилов оз. Арахлей.

* Адрес для корреспонденции: NatalyaTashlikova@yandex.ru

Материалы и методы исследования

Озеро Арахлей входит в состав Ивано-Арахлейской территориально-аквальной системы, расположенной на юге Витимского плоскогорья (рис. 1).

Это самый крупный водоем системы. Площадь его зеркала 58,2 км², объем водных масс 0,63 км³, максимальная глубина 17 м, средняя – 10,4 м. Период ледостава продолжается 180–220 сут. [14].

Толщина льда в декабре–апреле 2009-2010 гг. изменялась от 0,6 (в декабре) до 1,25 м (в феврале), в 2010-2011 гг. – от 0,5 (в декабре) до 1,1 м (в марте) (табл. 1).

Толщина снежного покрова в декабре-апреле 2009-2010 гг. колебалась от 0,07 до 0,15 м, в 2010-2011 гг. от 0,07 до 0,16 м (табл. 2). В буграх в оба периода исследования высота снега доходила до 0,4 м. Покрывание льда снегом составляло 100 %. Лед оз. Арахлей монолитен. Как отмечено в [15], лед оз. Арахлей содержит газовые включения, имеющие самую разнообразную форму (обусловлено биохимическими превращениями в осадках озера). Их диаметр может достигать до 5-10 мм.

Все сборы полевого материала в зимнее время проводились в рамках комплексных проектных исследований сотрудниками

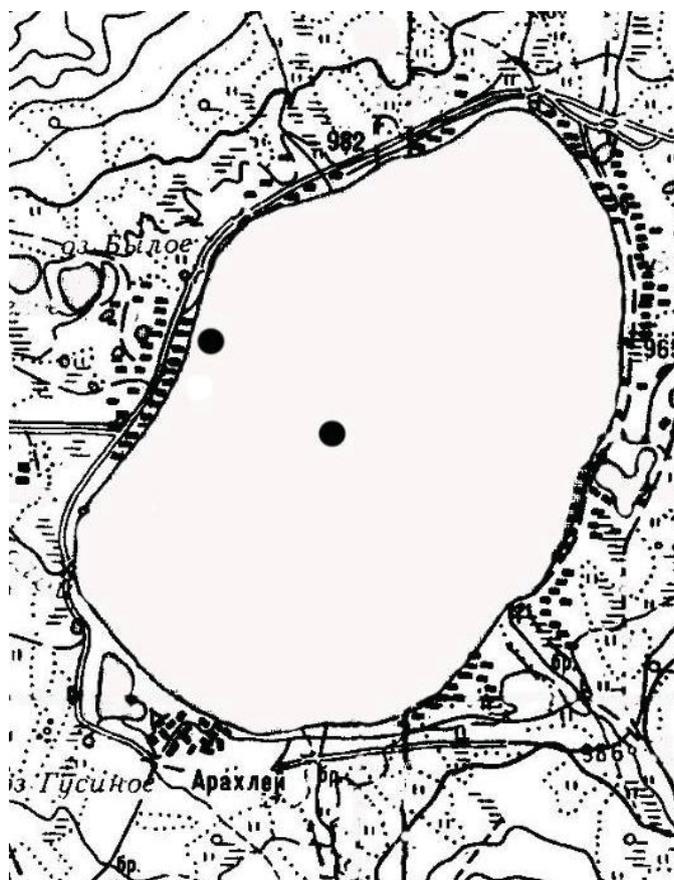


Рис. 1. Карта-схема оз. Арахлей (точками на карте обозначены места отбора проб).

Таблица 1

Толщина льда (м) на центральной станции оз. Арахлей*

Год исследования	Месяц				
	декабрь	январь	февраль	март	апрель
2009-2010	-	1,00	1,11	1,25	1,10
2010-2011	0,50	0,90	0,90	1,03	0,95

* – собственные данные лаборатории водных экосистем;

«-» – данные отсутствуют.

Таблица 2

Высота снега (м) на центральной станции оз. Арахлей*

Год исследования	Месяц				
	декабрь	январь	февраль	март	апрель
2009-2010	-	0,08	-	0,07	0,07
2010-2011	0,16	0,08	0,12	0,07	0,01

* – собственные данные лаборатории водных экосистем;

«-» – данные отсутствуют.

лаборатории водных экосистем. Отбор проб воды и кернов льда, измерение гидрологических и метеорологических показателей осуществляли в 2009-2010 и 2010-2011 гг. исследований на центральной станции оз. Арахлей, а также в декабре 2010 г. и январе-апреле 2011 г. в прибрежье (глубина 3 м) озера. Всего за период исследования было отобрано 40 проб.

Отобранные керны льда диаметром 0,2 м разрезали послойно на образцы толщиной до 20 см и оставляли в помещении при комнатной температуре до полного таяния льда [10]. Полученную воду отстаивали 10 сут. и концентрировали осадочным методом. Пробы водорослей ледовой интерстициали фиксировали 4 %-м раствором формальдегида. При обработке материала применяли стандартные методики [16-20]. Часть полученной пробы объемом 0,1 мл просматривали по методу Гензена с помощью счетной пластины под световым микроскопом Nikon Eclipse E-200 (максимальное увеличение 1000x) с фотокамерой DS Camera Control Unit DS-L2. Биомассу водорослей определяли методом «истинного объема» [16].

Результаты и их обсуждение

Криофильная флора оз. Арахлей, также как и в других водоемах и водотоках (оз. Баунт, оз. Байкал, р. Амур) [5-10] частично состоит из пагона (организмы, вмерзшие в лед) и частично из водорослей подледной воды. Однако, по сравнению с подледным фитопланктоном исследуемого пери-

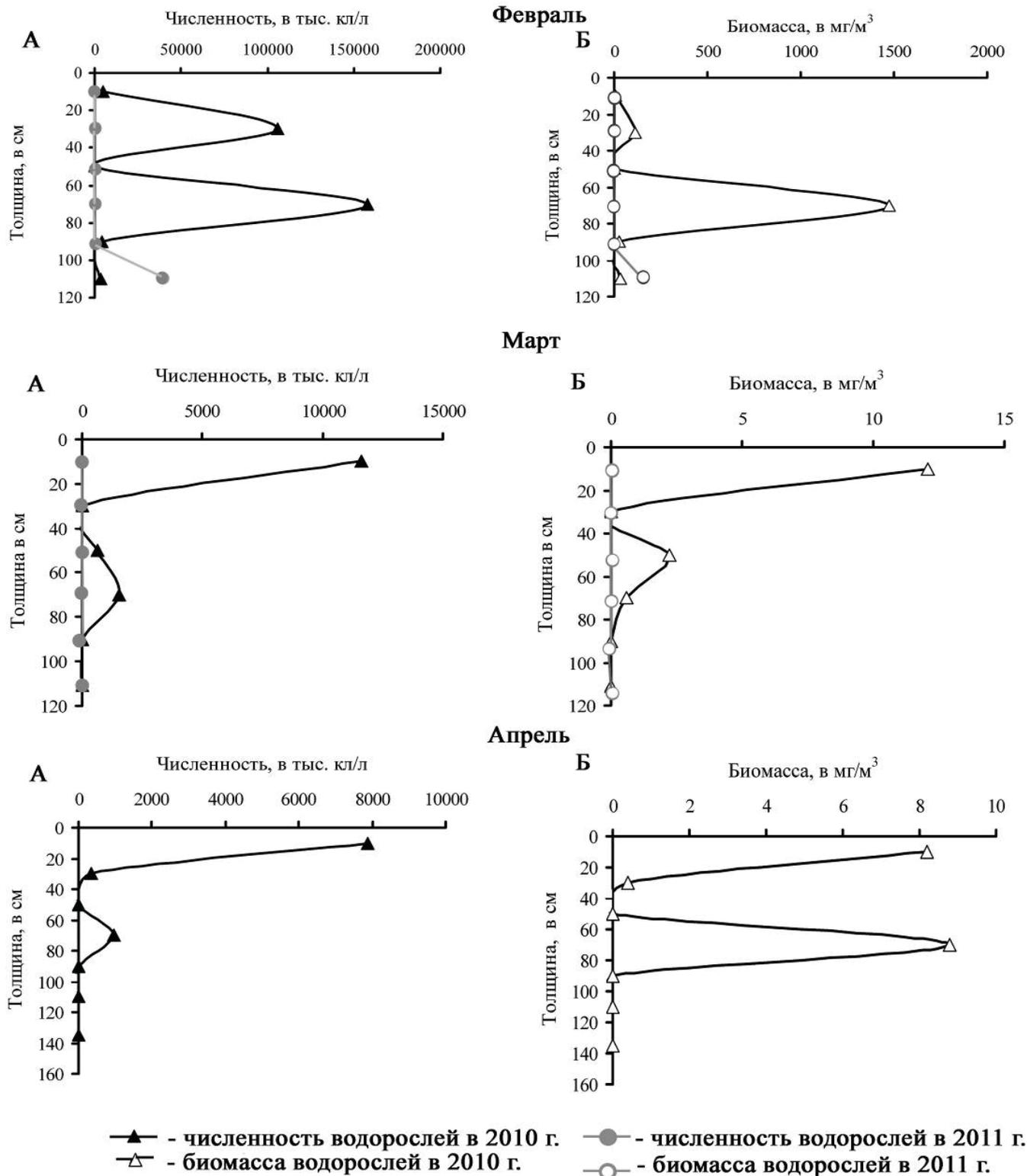


Рис. 2. Вертикальное распределение водорослей в толще льда в феврале-апреле 2010-2011 гг. А – численность, Б – биомасса.

ода [21], состав водорослей толщи льда оз. Арахлей был беден. Всего в ледовой интерстициали было обнаружено 5 видов из 4 отделов – золотистые (2), синезеленые (1), диатомовые (1) и динофитовые (1), что составляет 11 % от общего числа видов водорослей обна-

руженных в подледной толще воды. Это ниже, чем во льду оз. Байкал [5-7, 10].

Дифференциация водорослей в кернах льда была неоднородна. В 2009-2010 гг. в верхних слоях до 40 см преобладала диатомовая водоросль *Asterionella formosa* Hass., которая в массе развивалась в осеннем и зимнем фитопланктоне. Начиная с глубины 60 см, в толще керна содержались клетки динофитовой водоросли *Peridinium* sp.

В 2010-2011 гг. в кернах льда, отобранных на центральной станции озера, распределение водорослей было иным. Альгобионты отмечались только в слое 110-120 см у кромки воды, где доминировал *Peridinium sp.* В ледовых колонках, отобранных в прибрежье в слоях 20-40 см и 40-60 см, единично встречались диатомовые и динофитовые водоросли. Вероятно, одной из причин такого распределения является обильный снежный покров льда.

Количественные показатели водорослей льда на протяжении двух периодов исследования также были различны (рис. 2).

Наибольшие значения численности и биомассы водорослей отмечались в 2009-2010 гг. Максимум приходился на февраль 2010 г. – горизонт 60-80 см, когда численность доходила до 160 тыс. кл/л, биомасса до 1,5 г/м³. Высокие количественные показатели были обусловлены массовым развитием динофитовой водоросли *Peridinium sp.* В 2010-2011 гг. максимум количественных показателей также приходился на февраль и также был обусловлен развитием, в основном, *Peridinium sp.* Однако численность обнаруженных водорослей была сравнительно невысока и составляла 28,6 тыс. кл/л, биомасса – 98,2 мг/м³. Отметим, что в толще воды *Peridinium sp.* отмечен не был. Скорее всего, вмерзание цист динофитовой водоросли в лед происходило в период перемешивания вод при становлении льда.

С использованием литературных данных нами было выполнено сравнение качественного состава и количественных характеристик водорослей-криофилов оз. Арахлей с качественным составом и количественными характеристиками водорослей-криофилов других водных объектов. В оз. Баунт максимальные значения численности и биомассы водорослей-криофилов были обусловлены развитием динофитовых водорослей, в оз. Байкал – диатомовых и динофитовых водорослей, в толще льда р. Амур – диатомовых водорослей. Максимальная биомасса водорослей льда в оз. Арахлей была в 4,5 раза выше, чем в оз. Баунт [10], а численность на несколько порядков ниже, чем в оз. Байкал и р. Амур [5-6, 10].

Заключение

Проведенные впервые для Забайкалья исследования ледовой интерстициали позволили выявить в составе ледовых сообществ растительные организмы – водоросли. Они не являются истинными криобионтами, а относятся к холодолюбивым

Ключевые слова:
ледовые сообщества,
водоросли,
озеро Арахлей,
численность,
биомасса,
пагон,
криобионты

видам. По сравнению с оз. Байкал, их видовой состав беден, но, в тоже время, отмечается сходство преобладающих отделов.

Количественные показатели водорослей толщи льда оз. Арахлей в малоснежные (2009–2010 гг.) и снежные (2010–2011 гг.) периоды исследований различны. Численность и биомасса в 2009–2010 гг. в 6 раз выше, чем в 2010–2011 гг. Максимальные значения количественных показателей, как и в озерах Баунт и Байкал, вызваны развитием динофитовых водорослей. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что лед малых пресных водоемов, также как и крупных, является своеобразной нишей для развития растительных организмов. В связи со слабой изученностью данного вопроса в Забайкальском регионе материалы о водорослях-криобионтах представляют огромный научный интерес и требуют проведение дальнейших более конкретных и расширенных исследований.

Выражаю благодарность и признательность сотрудникам лаборатории водных экосистем за помощь при сборе материала.

Работа выполнена в рамках темы «Водоросли-криофилы ледовых сообществ малых соленых и пресных озер Забайкалья», при поддержке проекта VII.65.2.2 «Роль ледяных покровов в сезонных гидрогеохимических и биологических циклах малых соленых и пресных озер (на примере Забайкалья)».

Литература

1. Мосин О.В. Лёд – таинственный и необыкновенный. Электронный ресурс: <http://www.o8ode.ru/article/krie/led.htm>.
2. Виноградов М.Е. Экосистема арктического дрейфующего льда // Биология Центрального Арктического бассейна / М.Е. Виноградов, И.А. Мельников. М.: Наука, 1980. 260 с.
3. Оболкина Л.А. Особенности ледовых сообществ Байкала / Л.А. Оболкина, Н.А. Бондаренко, Л.Ф. Дорошенко, Л.А. Горбунова, О.А. Моложавая // Устойчивое развитие: проблемы охраняемых территорий и традиционное природопользование в Байкальском регионе. Матер. конф. Улан-Удэ: 1999. С. 119-120.
4. Стунжас П.А. Эти удивительные диатомеи / П.А. Стунжас, Ф.В. Сапожников // Природа. 2000. № 5. С. 377-385.
5. Бордонский Г.С. Ледовые сообщества Байкала / Г.С. Бордонский, Н.А. Бондаренко, Л.А. Оболкина и др. // Природа. 2003. № 7. С. 22-23.

6. Бондаренко Н.А. Лед – хранитель жизни / Н.А. Бондаренко, Л.А. Оболкина, О.А. Тимошкин // Наука из первых рук. 2004. № 1. С. 76-83.
7. Осипова С.В. Особенности жирно-кислотного состава зеленой водоросли *Ulotrix zonata* из ледового сообщества озера Байкал / С.В. Осипова, Н.А. Бондаренко, Н.А. Латышев, Л.В. Дударева, А.В. Назарова, Н.А. Соколова, Л.А. Оболкина, О.А. Тимошкин // VI съезд общества физиологов растений России. Мат. Межд. конф. «Современная физиология растений от молекул до экосистем». Сыктывкар, 2007. С. 73-75.
8. Шкундина Ф.Б. Подледные и ледовые сообщества водорослей // Гидробиол. журн. 1988. Т. 24. № 6. С.15-18.
9. Юрьев Д.Н. Развитие ледового перифитона р. Амур в связи со световым фактором // Бот. журн. 1988. Т. 73. № 11. С. 1546-1551.
10. Бондаренко Н.А. Ледовые обитатели озер Байкальской рифтовой зоны / Н.А. Бондаренко, О.И. Белых, И.В. Томберг, С.И. Генкал, И.В. Тихонова, Н.Ф. Логачева, В.Н. Александров // Мат. IV конференции геокриологов России. М.: Университетская книга, 2011. С. 316-323.
11. Кробиология озера Байкал: современное состояние изученности вопроса и основные направления исследований / Н.А. Бондаренко, Л.А. Оболкина, Н.Г. Мельник, И.В. Механикова, О.Ю. Глызина, Н.М. Латышев, Н.Ф. Логачева, М.И. Лазарев, О.А. Тимошкин // Аннотированный список фауны озера Байкал и его водосборного бассейна. Т. II: Водоемы и водотоки юга Восточной Сибири и Северной Монголии. Новосибирск: Наука, 2009. С. 917-933.
12. Водоросли. Справочник. / Под ред. С.П. Вассер. Киев: Наук. думка, 1989. 608 с.
13. Horner R.A. Sea ice organism // *Oceanograf. mar. biol. ann. rev.*, 1976. V. 14. P. 167-182.
14. Биологическая продуктивность озера Арахлей (Забайкалье). Новосибирск: Наука, 1981. с. 3.
15. Тополов А.А. Донное газообразование в озерах Забайкалья. Новосибирск, Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 78 с.
16. Киселев И.А. Планктон морей и континентальных водоемов. Л.: Наука. Ленинг. отд-ние, 1969. С. 80-150.
17. Кузьмин Г.В. Фитопланктон. Видовой состав и обилие / Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: «Наука», 1975. С. 73-90.
18. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеиздат, 1983. С. 79-91.
19. Топачевский А.В. Методы сбора и изучения водорослей / А.В. Топачевский, Н.П. Масюк // Пресноводные водоросли Украинской ССР. Киев: Вицашкола, 1984. С. 61-78.
20. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Фитопланктон и его продукция. Л.: ГосНИОРХ ЗИН АН СССР, 1984. С. 5-32.
21. Ташлыкова Н.А. Фитопланктон озера Арахлей в подледный период // Мат. 7-ой межд. науч. конф. «Найновите постижения на европейската наука», София: «Бял ГРАД-БГ», 2011. С. 48-52.



N.A. Tashlykova

COMPOSITION, QUANTITATIVE DEVELOPMENT AND VERTICAL DISTRIBUTION OF ALGAE IN ICE OF LAKE ARAHLEY

Algae studies in ice of lake Arahley were carried out for the first time during winter 2009-2011. This lake is a part of the Ivano-Arahleyskoy territorial and aquatic system. The data on the qualitative composition and quantitative development of algae and their distribution within the ice have been obtained. The maximum values for quantitative indices of algae-kriofilov, as in many other lakes, were caused by the development of dinophyte algae. Quantity and biomass of algae in the ice of the lake Arahley during the low snow period (2009-2010 years) was 6 time higher than in the rich snow period (2010-2011 years).

Key words: ice community, algae, lake Arahley, biomass, kriobionty