

| Название журнала | | ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Издательство | | Издательский дом "Вода: химия и экология" | | | |
| Год выпуска | 2013 | Том | | Номер выпуска | 11 (65) |
| ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ | | | | |  |
|  | ИЗМЕНЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МАЛЫХ РЕК СРЕДНЕАМУРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ В УСЛОВИЯХ ОСУШИТЕЛЬНОЙ МЕЛИОРАЦИИ Зубарев В.А., Коган Р.М. | | | 3-9 | 2 |
|  | ³H, ⁹⁰SR, ¹³⁷CS, ^{239,240}PuB СИСТЕМЕ РЕКИ ТЕЧА Казачёнок Н.Н., Попова И.Я., Мельников В.С., Полянчикова Г.В., Тихова Ю.П., Коновалов К.Г., Копелов А.И. | | | 10-15 | 0 |
|  | НЕФТЯНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ВОДОЕМАХ БЕЛОМОРСКО-БАЛТИЙСКОГО КАНАЛА Белкина Н.А., Панюшкина О.В. | | | 16-20 | 0 |
| МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ | | | | | |
|  | САНИТАРНО-БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ КАЧЕСТВА ВОДЫ БЕЛОМОРСКОЙ БИОСТАНЦИИ МГУ В ПЕРИОД МАКСИМАЛЬНОГО АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ Захарчук Л.М., Татарина Н.Ю. | | | 22-27 | 0 |
| ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД | | | | | |
|  | ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ МОЛОКА Петров А.М., Хабибуллин Р.Э. | | | 28-34 | 1 |
| НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ | | | | | |
|  | ЗАЩИЩЕННЫЕ МЕЛКОВОДЬЯ ВЕРХНЕВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ И ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ Поддубный С.А. | | | 35-40 | 1 |
| ГИДРОБИОЛОГИЯ | | | | | |
|  | ХАРАКТЕРИСТИКА ТРОФИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МАЛЫХ ВОДОЕМОВ СРЕДНЕ-ВОЛЖСКОГО БИОСФЕРНОГО РЕЗЕРВАТА ПО ФИТОПЛАНКТОНУ Горохова О.Г. | | | 46-53 | 1 |
|  | СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ХАРОВЫХ ВОДОРΟΣЛЯХ ОЗ. КЕНОН (ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ КРАЙ) Базарова Б.Б. | | | 54-60 | 2 |
|  | ЗООПЛАНКТОН НЕКОТОРЫХ ПРИТОКОВ (САМАРА, БОЛЬШОЙ КИНЕЛЬ, БОЛЬШОЙ ЧЕРЕМШАН, УСА) СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ ВОЛГИ Мухортова О.В. | | | 61-70 | 1 |
| МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ | | | | | |
|  | КВАЛИМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ Дресвянников А.Ф., Сорокина И.Д., Камалиева А.Р. | | | 71-80 | 1 |
| АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ | | | | | |
|  | ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ/ИОНИЗАЦИЕЙ Краснова Т.А., Амелин В.Г. | | | 81-87 | 0 |
| ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ | | | | | |
|  | ВЛИЯНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ АНИОНОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В ВОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛА Гудков С.В., Черников А.В., Брусков В.И. | | | 88-92 | 13 |
| SHORT COMMUNICATION | | | | | |
|  | ИОННЫЙ СОСТАВ БУТИЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД КАВКАЗСКОГО РЕГИОНА: ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ | | | 93-97 | 0 |

| | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|
|  | <i>Елипашева Е.В., Наянова Е.В., Сергеев Г.М., Игнатов С.К.</i> | | |
|   | ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ НЕФТЕДОБЫЧИ КАК ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД <i>Сулейманов Р.А., Валеев Т.К., Егорова Н.Н.</i> | 98-100 | 2 |
|   | ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМООБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МАСЛА ОТХОДОМ ВАЛЯЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА <i>Фасхутдинова З.Т., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш.</i> | 102-107 | 1 |
|   | ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИРОДНЫХ ВОД ЮЖНОГО ДАГЕСТАНА (Р. САМУР) И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ <i>Самедов Ш.Г., Ибрагимова Т.И.</i> | 108-113 | 1 |
|   | ВОЗРАСТАЮЩЕЕ ЗНАЧЕНИЕ РОДНИКОВ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ВОД ПИТЬЕВОГО И МИНЕРАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Мязина Н.Г.</i> | 114-118 | 0 |
| ПЕРЕДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРАКТИКА ВЕДУЩИХ КОМПАНИЙ | | | |
|   | AQUA CONTROL PASC — СОВРЕМЕННЫЙ ОТВЕТ КРИЗИСУ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ <i>Вечканова О.А.</i> | 119-123 | 0 |

Изменение **ЭКОЛОГИЧЕСКОГО** СОСТОЯНИЯ МАЛЫХ РЕК СРЕДНЕАМУРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ В УСЛОВИЯХ ОСУШИТЕЛЬНОЙ МЕЛИОРАЦИИ

Исследовано влияние осушительной мелиорации на процессы аккумуляции и переноса тяжелых металлов и органических веществ в поверхностных водах на примере малых водотоков Среднеамурской низменности. Показано, что на процессы переноса и аккумуляции растворимых форм тяжелых металлов оказывает влияние дренажный и поверхностный сток с почвенных горизонтов, увеличение концентрации взвешенных и органических соединений, особенно фульвокислот, которые могут повышать их геохимическую подвижность, и уменьшение скорости течения. Суммарное воздействие факторов, связанных с осушительной мелиорацией, снижает класс качества поверхностных вод на порядок.

Введение

Состояние поверхностных водотоков на Дальнем Востоке России, которые являются источником питьевой воды для больших групп населения сопредельных государств, расположенных в бассейне р. Амур, определяется комплексом факторов природного происхождения, связанных с неустойчивостью водного режима в условиях муссонных черт климата, слабой способностью водных экосистем к самовосстановлению, специфическими особенностями формирования химического состава воды в пределах различных ландшафтов, на которые накладывается влияние разнообразных видов антропогенеза, особенно в бассейнах малых рек [1]. Известно, что малые реки имеют большое экологическое значение, по-

В.А. Зубарев*,
младший научный
сотрудник, ФГБУН
Институт комплексного анализа региональных проблем Дальневосточного
отделения

скольку являются основой гидрографической сети, формируют сток больших водотоков, определяют качество их вод, но при этом они очень чувствительны к различным видам антропогенной нагрузки и отвечают на нее негативными изменениями, которые ухудшают или ограничивают водопользование [2]. Формирование качества воды в них может быть обусловлено непосредственным (сброс сточных вод) и опосредованным (осушение, орошение, вырубка лесов, распашка) влиянием антропогенных источников, расположенных на данной территории, и ландшафтными особенностями конкретных водосборных бассейнов [3]. Например, на Среднеамурской низменности, особенно в Еврейской автономной области (ЕАО), сельское хозяйство является одним из основных видов активного использования природных ресурсов. В регионах нового освоения, к которым она относится, приоритетным направлением получения высоких и устойчивых урожаев в сложных почвенно-климатических условиях является проведение на переувлажненных почвах долин малых рек специальных агротехнических мероприятий. Всего в автономии насчитывается более 5000 рек, большая часть из которых малые, некоторые из них активно используются как водоприемники дренажных вод. При этом возможно изменение качества воды вследствие различных процессов, связанных с гидрологическим режимом и смывом поллютантов с почвенных горизонтов осушаемых массивов, поэтому целью работы является исследование экологического состояния пойменно-русловых комплексов малых рек, подверженных влиянию осушительной мелиорации на территории ЕАО, для их сохранения и дальнейшего использования.

*Адрес для корреспонденции: Zubarev_1986@mail.ru



Рис. 1. Районы проведения осушительных мелиорационных работ в ЕАО (выделены красным цветом).

Материалы и методы исследования

Основным критерием выбора малых водотоков было наличие отводящего магистрального канала от осушительных мелиорационных систем для сброса дренажных стоков в поверхностные воды, на основании которого выбраны реки Ульдура, Грязнушка, Вертопрашиха, Солонечная, Кулемная и ее приток Осиновка, питающие средние левобережные притоки р. Амур (рис. 1).

Для оценки суммарного влияния стоков и водности на химический состав поверхностных вод отбор проб в каждом водотоке проводился по ГОСТ Р. 51592-2000 [4] в 2009–2012 гг. в весенний (до начала сельскохозяйственных работ) и осенний (после окончания работ) периоды выше (фоновые точки) и ниже (исследуемые точки) районов проведения осушительных работ. Образцы отбирались в пластиковые бутылки, упаковывались в темные пакеты и хранились в изотермическом холодильнике при отрицательной температуре.

Пробы анализировались по следующим показателям: водорастворимые фор-

Российской академии наук
Р.М. Коган,
 кандидат химических наук,
 заведующая лабораторией региональных геоэкологических исследований, ФГБУН Институт комплексного анализа региональных проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

мы тяжелых металлов (ТМ), типичных для Буреинской ландшафтно-геохимической провинции — железо и марганец, или характерные антропогенные загрязнители данной территории — медь, никель, кобальт, свинец и цинк (аппаратурная база ИКАРП ДВО РАН, г. Биробиджан); взвешенные вещества, общий, растворенный и взвешенный органический углерод, гуминовые и фульвокислоты, легколетучие органические соединения (ИВЭП ДВО РАН, г. Хабаровск).

Водорастворимые формы ТМ по РД 52.18.286-91 анализировались методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе «ThermoElectron SOLAAR 6M» [5]. ААС SOLAAR M6 — это двухлучевой, полностью автоматический спектрометр с двумя фиксированными атомизаторами — пламя (ацетилен — воздух) и графитовая печь (аргон — воздух), основанный на оптической схеме Эшелле с оптикой Стокдейла, полной термокомпенсацией и высокой светосилой, с дейтериевым корректором фона «Quadline» и «Зеэман». Диапазон абсорбции от 0,150 до 3,000 Å. Оптический диапазон 180-900 нм, автоматическая установка длины волны, напряжения на фотоумно-

жителе и полосы пропускания 0,2, 0,5, 1,0 нм с дополнительной 0,1 нм для длин волн меньше 400 нм. Спектрометр измеряет концентрацию каждого металла на характерной для него спектральной линии. Управление процессом измерения и обработка полученной информации производится в трехкратной повторяемости с помощью компьютера методом градировочного графика с автоматическим расчетом доверительного интервала.

Взвешенные вещества по РД 52.24.468-200 определялись гравиметрически после фильтрования пробы воды через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и взвешивания полученного осадка после высушивания его до постоянной массы [6].

Для определения общего органического углерода по ГОСТ 52991-2008 проводилось окисление соединений углерода, находящихся в пробе воды, при температуре от 550 до 1000 °С в присутствии кислорода и

Ключевые слова: малые реки, осушительная мелиорация, тяжелые металлы, органический углерод, Среднеамурская низменность

катализатора (0,01 н HCl) до диоксида углерода (IV) с последующим определением на анализаторе TOC-Ve («Shimadzu», Япония). Принцип определения общего органического углерода подробно описан в работе [7].

Растворенный органический углерод после пропускания образца воды через мембранный фильтр с порами размером 0,45 мкм, предварительно промытый 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты, определялся на анализаторе TOC-Ve («Shimadzu», Япония) [8].

Взвешенный органический углерод определяли по И.В. Тюрину [9]

Гуминовые и фульвокислоты извлекали из отфильтрованной воды путем концентрирования и отделения гумусовых веществ на целлюлозных анионообменниках — диэтиламиноэтилцеллюлозе и определяли фотометрически [10].

Измерение концентраций летучих органических соединений выполняли методом

Таблица 2

Концентрации подвижных форм ТМ в поверхностных водах малых рек на территории ЕАО

| Тяжелый металл | № точки | Ульдура | | Грязнушка | | Солонечная | | Вертопрашиха | | Кулемная-Осиновка | |
|----------------------------------|---------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|
| | | весна | осень | весна | осень | весна | осень | весна | осень | весна | осень |
| Концентрации, мг/дм ³ | | | | | | | | | | | |
| Fe | 1 | 1,00 2,20 | 2,30 5,10 | 0,80 3,10 | 1,50 6,80 | 0,80 1,00 | 0,90 2,60 | 0,70 2,30 | 0,70 5,80 | 0,90 2,30 | 0,70 4,60 |
| | 2 | 1,50 4,50 | 3,1 6,60 | 1,10 4,30 | 2,90 7,40 | 1,30 3,60 | 1,70 8,20 | 1,20 3,10 | 1,90 4,80 | 1,40 4,80 | 3,80 6,40 |
| Mn | 1 | 0,20 0,50 | 0,06 0,60 | 0,20 0,30 | 0,05 0,30 | 0,20 0,80 | 0,40 1,10 | 0,10 0,60 | 0,40 0,70 | 0,10 0,20 | 0,06 0,60 |
| | 2 | 0,30 0,60 | 0,08 0,50 | 0,30 0,40 | 0,07 0,40 | 0,30 0,80 | 0,07 1,00 | 0,40 0,70 | 0,07 0,90 | 0,10 0,20 | 0,07 0,80 |
| Cu | 1 | 0,04 0,06 | 0,06 0,08 | 0,06 0,10 | 0,06 0,08 | 0,02 0,03 | 0,05 0,08 | 0,03 0,20 | 0,07 0,09 | 0,02 0,05 | 0,07 0,09 |
| | 2 | 0,06 0,10 | 0,07 0,10 | 0,07 0,20 | 0,09 0,10 | 0,03 0,04 | 0,07 0,10 | 0,03 0,07 | 0,02 0,10 | 0,03 0,06 | 0,08 0,10 |
| Ni | 1 | 0,03 0,20 | 0,02 0,30 | 0,05 0,10 | 0,03 0,20 | 0,04 0,20 | 0,03 0,30 | 0,07 0,30 | 0,04 0,40 | 0,09 0,20 | 0,03 0,30 |
| | 2 | 0,05 0,30 | 0,02 0,40 | 0,02 0,20 | 0,05 0,30 | 0,08 0,20 | 0,03 0,30 | 0,1 0,40 | 0,03 0,50 | 0,06 0,30 | 0,04 0,40 |
| Zn | 1 | 0,02 0,04 | 0,05 0,06 | 0,01 0,020 | 0,06 0,08 | 0,01 0,02 | 0,03 0,05 | 0,01 0,02 | 0,02 0,03 | 0,01 0,03 | 0,05 0,09 |
| | 2 | 0,03 0,05 | 0,06 0,07 | 0,02 0,04 | 0,08 0,10 | 0,04 0,10 | 0,03 0,05 | 0,02 0,04 | 0,03 0,05 | 0,02 0,03 | 0,08 0,10 |
| Pb | 1 | 0,05 0,07 | 0,05 0,10 | 0,03 0,02 | 0,09 0,20 | 0,10 0,20 | 0,02 0,03 | 0,10 0,20 | 0,10 0,20 | 0,10 0,20 | 0,09 0,10 |
| | 2 | 0,06 0,10 | 0,07 0,30 | 0,03 0,04 | 0,10 0,50 | 0,20 0,30 | 0,30 0,40 | 0,20 0,30 | 0,30 0,40 | 0,20 0,30 | 0,10 0,20 |
| Co | 1 | 0,04 0,05 | 0,07 0,08 | 0,04 0,06 | 0,08 0,10 | 0,04 0,05 | 0,05 0,07 | 0,05 0,06 | 0,08 0,10 | 0,02 0,06 | 0,04 0,08 |
| | 2 | 0,06 0,08 | 0,10 0,20 | 0,05 0,07 | 0,10 0,30 | 0,03 0,07 | 0,08 0,10 | 0,06 0,07 | 0,07 0,09 | 0,04 0,10 | 0,05 0,06 |

Примечание: 1 — фоновые, 2 — исследуемые точки. Числитель — концентрации ТМ в 2011 г., знаменатель — в 2009 г.

газовой хроматографии на хроматографе Кристалл-5000.1 с капиллярной колонкой HP-FFAP 50*0,32*0,5 и пламенно-ионизационным детектором [11]. Условия хроматографирования: температура испарения 150 °С, температура детектора ПИД 220 °С, хроматографическая разгонка при программировании температуры от 50 °С до 200 °С, газ-носитель азот.

Измерение скорости течения проводилось при помощи гидрологической вертушки ГР-99 [12.]

Результаты и их обсуждение

Водных экосистемах, как сложных природных комплексах, включающих в себя собственно воду, взвешенное вещество, донные отложения и гидробионты, форма нахождения металла и его концентрация опре-

деляется рядом различных физико-химических факторов (температурой, давлением, Eh и pH потенциалами и т.д.). Анализ общего содержания металлов в воде недостаточен для оценки ее токсичности как среды обитания [13]. Связано это, прежде всего, с тем, что физиологическая роль металлов определяется не столько биохимическими свойствами и концентрацией, но тем, в какой форме они находятся в водной экосистеме. Попадая в водоем, ионы металлов становятся активными участниками происходящих в нем процессов: могут сорбироваться взвешенными частицами и гидроксидами, подвергаться гидролизу, окисляться или восстанавливаться, образовывать комплексы с неорганическими и органическими лигандами. Перечисленные процессы влияют в значительной степени на состояние металлов в природных водах и определяют широкое разнообразие их форм миграции. Многочисленными исследовани-

Таблица 3

Содержание взвешенных и органических веществ в малых водотоках на территории ЕАО (весна 2012 г.)

| Водотоки | № точки | ВВ мг/дм ³ | С _{орг} | | | Гуминовые кислоты | Фульво- кислоты | Легколетучие органические соединения, |
|--------------|---------|--------------------------|----------------------|----------------|----------------|----------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------|
| | | | С _{общ.} | С ^Р | С ^В | | | |
| | | | мг С/дм ³ | | | | | мг/дм ³ |
| Ульдура | 1 | 20,20 | 3,05 | 2,25 | 0,80 | 0,21 | 1,46 | - |
| | 2 | 72,50 | 7,41 | 6,72 | 0,69 | 0,45 | 3,46 | Стирол, 0,0011 Этилацетат, 0,0024 |
| Грязнушка | 1 | 6,50 | 3,43 | 3,32 | 0,11 | 0,17 | 1,20 | - |
| | 2 | 23,30 | 5,19 | 5,13 | 0,06 | 0,27 | 1,82 | Стирол, 0,0023 Бутанол, 0,0013 |
| Солонечная | 1 | 25,40 | 8,43 | 8,20 | 0,23 | 0,28 | 2,96 | - |
| | 2 | 34,20 | 10,67 | 10,21 | 0,46 | 0,34 | 4,21 | Бензол, 0,0011 Бутанол, 0,0029 Стирол, 0,0027 |
| Вергопрашиха | 1 | 27,50 | 2,98 | 2,87 | 0,11 | 0,18 | 1,27 | - |
| | 2 | 51,80 | 3,42 | 3,21 | 0,21 | 0,30 | 2,31 | Бутанол, 0,0028 Стирол, 0,0025 |
| Кулемная | 1 | 62,70 | 4,29 | 4,06 | 0,23 | 2,07 | 2,41 | - |
| | 2 | 103,80 | 2,73 | 2,16 | 0,57 | 0,16 | 1,22 | Стирол 0,0026 |

Примечание: ВВ – взвешенные вещества, С_{орг} – органический углерод, С_{общ.} – общий органический углерод, С^Р – растворенный органический углерод, С^В – взвешенный органический углерод.



ями было показано, что ТМ (и органические вещества) при попадании в водоток превращаются в более токсичные формы по сравнению с исходными [14], но в первую очередь нас интересовали водорастворимые формы, как наиболее доступные для гидробионтов и регламентируемые в водоемах различного назначения.

Проведенные исследования водорастворимых форм ТМ показали что, вне зависимости от объема выпавших атмосферных осадков в весенне-осенний период, их концентрация в исследуемых точках выше, чем в фоновых, в осенний период выше, чем весенний; содержание природных загрязнителей — железа и марганца — всегда выше, чем природно-антропогенных (табл. 2), что, в первую очередь, связано с поступлением их с дренажными водами.

На процессы аккумуляции и переноса ТМ в поверхностных водах могут влиять твердые взвешенные и органические вещества, выступающие по отношению к ним в качестве механических и химических сорбентов, которые поступают в водотоки при дренировании почвенных горизонтов мелиорационными системами.

Содержание взвешенных веществ (**ВВ**) в соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения не должно увеличиваться более чем на 0,25 мг/дм³ по сравнению с фоновыми значениями [15], однако весной 2012 г. в реках Ульдура и Грязнушка содержание ВВ увеличилось в 3,5; в р. Вертопрашиха и р. Солонечная в 1,3; а в р. Осиновка уменьшилось почти в 2 раза по сравнению с фоновыми точками (табл. 3). Различия в накоплении ВВ, возможно, зависят от типов пойменных почв, с которых происходит сток дренажных и поверхностных вод. Почвы рек Ульдура и Грязнушка относятся к подзолисто-буроземным глинистым и суглинистым; рек Вертопрашиха и Солонечная — к лугово-глинистым, а рек Кулемная и Осиновка — к лугово-болотным, поэтому вследствие различных физико-механических свойств вероятно разная скорость смыва ВВ с поверхностного горизонта как при затоплении атмосферными осадками, так и под действием дренажных вод.

Количество общего органического углерода является наиболее надежным показателем суммарного содержания органических веществ в природных водах, его состав и содержание определяются совокупностью многих различных по своей природе и скорости процессов [16].

Концентрация общего органического углерода в фоновых точках составляет 3,5 мг С/дм³, наибольшее содержание обнаружено в р. Солонечная — 8 мг С/дм³. В исследуемых точ-

ках его концентрация примерно в 1,5 раз больше, чем в фоновых почти во всех водотоках — примерно 6,5 мг С/дм³, а в р. Солонечная около 11 мг С/дм³.

Содержание растворенного и взвешенного органического углерода является важным экологическим критерием, поэтому его необходимо определять для правильной интерпретации биологических и физико-химических процессов, происходящих в водотоке. В поверхностных водах исследованных водотоков органический углерод находится, в основном, в растворенном виде — от 2 до 10 мгС/дм³ (92%) и незначительно в виде взвешенных частиц (не превышает 1 мгС/дм³(2%)).

Водорастворимые органические вещества примерно на 60% представлены гумусовыми и фульвокислотами, причем в исследуемых точках их содержание примерно в 1,5 раз больше чем в фоновых, и концентрация фульвокислот превышает содержание гуминовых примерно в 10 раз вследствие их хорошей растворимости в поверхностных водах. Органические соединения, особенно фульвокислоты, могут привести к повышению геохимической подвижности различных элементов, особенно железа, никеля, кобальта и меди и их соединений за счет реакций ионного обмена, комплексообразования и стабилизирующего действия на коллоидные растворы, что соответствует отмеченному нами увеличению содержания водорастворимых форм ТМ в районе проведения мелиорации.

Легколетучие органические вещества в фоновых точках не обнаружены, а в исследуемых найдены в следовых количествах (табл. 3), что является еще одним доказательством того, что основным источником антропогенного прессинга на водоемы является дренирование почв мелиорационными системами.

Для оценки экологического состояния поверхностных водотоков рассчитан индекс загрязнения воды (**ИЗВ**) [17]:

$$ИЗВ = \sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{C_i}{ПДК_i}\right)}{n},$$

где C_i — концентрация ТМ, $ПДК_i$ — предельно допустимая концентрация ТМ (для вод хозяйственно-питьевого водоснабжения), n — количество ТМ.

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, значения ИЗВ в исследуемых точках практически в 2 раза выше, чем в фоновых. Наибольшие ИЗВ найдены в год с обильным выпадением атмосферных осадков (2009 г.), когда происходит затопление пойм, при этом водотоки весной характеризуются как «загрязненные», осенью —

Таблица 4

Значение ИЗВ в малых водотоках на территории ЕАО

| Водотоки | № точки | 2009 г. | | 2010 г. | | 2011 г. | |
|--------------|---------|-------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | | весна | осень | весна | осень | весна | осень |
| | | Индекс загрязнения воды | | | | | |
| Ульдура | 1 | 2,68 | 4,09 | 1,87 | 2,94 | 1,66 | 1,88 |
| | 2 | 4,83 | 5,57 | 2,45 | 4,23 | 3,06 | 2,75 |
| Грязнушка | 1 | 2,97 | 3,72 | 1,40 | 3,40 | 1,64 | 1,64 |
| | 2 | 5,05 | 5,65 | 2,14 | 1,93 | 2,77 | 3,43 |
| Вертопрашиха | 1 | 2,95 | 3,30 | 1,64 | 2,06 | 2,85 | 1,76 |
| | 2 | 4,31 | 4,96 | 2,53 | 3,30 | 2,44 | 2,34 |
| Солонечная | 1 | 3,47 | 4,00 | 1,59 | 2,49 | 2,88 | 1,97 |
| | 2 | 5,46 | 5,43 | 2,32 | 1,56 | 3,43 | 1,46 |
| Кулемная | 1 | 2,74 | 2,75 | 1,96 | 4,14 | 2,11 | 2,09 |
| Осиновка | 2 | 4,59 | 4,67 | 2,72 | 2,50 | 3,16 | 1,40 |

Примечание: 1 – фоновые, 2 – исследуемые точки.



Рис. 3. Р. Осиновка (район мелиорации)

«грязные». В отсутствие затопления пойм водотоки относятся к «умеренно загрязненным» и «загрязненным» в весенний и осенний периоды, соответственно. Таким образом, мелиорирование пойменных почв приводит к ухудшению качества воды малых водотоков на порядок.

Кроме того, на процессы транзита и аккумуляции поллютантов может оказать влияние изменение геоморфологических характеристик пойменно-русловых комплексов (рис. 2, 3) и уменьшение скорости течения воды в водотоках в районах проведения мелиорационных работ примерно в 2 раза по сравнению с фоновыми точками.

Заключение

Таким образом, в районах проведения осушительной мелиорации на процессы переноса и аккумуляции растворимых форм ТМ в поверхностных водотоках могут оказывать влияние не только дренажный и поверхностный сток с почвенных горизонтов, но и увеличение концентрации взвешенных и органических соединений, особенно фульвокислот, которые повышают их геохимическую подвижность, а также уменьшение скорости течения. Суммарное воздействие факторов, связанных с осушительной мелиорацией, снижает класс качества поверхностных вод на порядок, что может служить обоснованием необходимости включения их в систему регионального мониторинга.



Рис. 2. Р. Кулемная (вне района мелиорации)

Литература

1. Воронов Б.А. Современное состояние водных ресурсов Дальнего Востока и их антропогенное преобразование / Б.А. Воронов, А.Н. Махинов // Мат. Всерос. науч. конф. «100-летие Камчатской экспедиции Рус. геогр. общ-ва 1908-1910 гг.» Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2009. С 40-48.
2. Калинин В.М. Малые реки в условиях антропогенного воздействия / В.М. Калинин, С.И. Ларин, И.М. Романова. Тюмень: ТюмГУ, 1998. 220 с.
3. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: Учеб.-метод. пособие. Ижевск: Удмуртский университет, 2012. 199 с.
4. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2008. 35 с.
5. РД 52.18.286-91 Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. М.: Гидрометеиздат, 1991. 35 с.
6. РД 52.24.468-2005 Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации гравиметрическим методом. М.: Гидрометеиздат 2005. 31 с.
7. Ягов Г.В. Современные методы определения содержания общего азота и углерода в пробах природных вод // Вода: химия и экология. 2009. №10. С. 28-33.
8. ГОСТ 52991-2008 Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М.: Стандартформ, 2009. 23 с.
9. Бельчикова Н.П. Определение гумуса почвы по методу И.В. Тюрина // Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. С. 56-62.
10. Красюков В.Н. Способ определения гумусовых веществ в природных водах / В.Н. Красюков, И.А. Лапин // Бюллетень изобретений. 1988. №12. С. 175.
11. ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 Количественный химический анализ вод. Методика измерения массовых концентраций бензола, толуола, этилбензола, о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола и стирола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии. М.: Гидрометеиздат 2011. 25 с.
12. Цивин М.Н. Гидрометрия: теория и практика измерения скорости течения воды в открытых каналах / М.Н. Цивин, П.И.Абраменко. Краснодар: ИГиМ, 2004. 110 с.
13. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных экосистем // Соросовский образовательный журнал. 1998. №5. С. 23-29.
14. Смоляков Б.С. Экологические последствия трансформации химических форм металлов — поллютантов в реальном пресном водоеме / Б.С. Смоляков, М.В. Жигула // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 283-291.
15. СанПиН 2.1.5.980-00 Гигиенические требования к охране поверхностных вод. М.: Минздрав России, 2000. 36 с.
16. Мельников И.А. Особенности распределения органического углерода в водах и льдах Арктического бассейна / И.А. Мельников, Г.В. Павлов // Океанология. 1978. Т. 18. №2. С. 248-254.
17. РД 52.24.643-2002 Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязнения поверхностных вод по гидрохимическим показателям. М.: Гидрометеиздат 2002. 21 с.

V.A. Zubarev, R.M. Kogan

CHANGES OF ECOLOGICAL STATUS OF SMALL RIVERS OF THE MIDDLE AMUR LOWLAND UNDER DRAINAGE RECLAMATION CONDITIONS

Influence of drainage reclamation on processes of accumulation, heavy metal and organic migration in surface water was studied using as examples small rivers of the Middle Amur Lowland. It is shown that the processes are under the action of drainage and surface runoffs, growth of concentration of suspended and organic components especially fulvic acids which may increase geochemical mobility and loss of stream speed. Total effect of factors associated with drainage reclamation make quality of surface water by an order of magnitude less.

Key words: small river, drainage reclamation, heavy metals, organic carbon, Middle Amur Lowland

^3H , ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ В СИСТЕМЕ РЕКИ ТЕЧА

Представлены данные исследований радиоактивного загрязнения верховьев реки Теча, ее притоков и обводных каналов. Вода реки Теча наиболее загрязнена в верхнем течении от Асанова моста до н.п. Муслюмово. Удельная активность ^{90}Sr в воде на этом участке $17,1 \pm 2,2$ Бк/л, ^{137}Cs – $1,0 \pm 0,4$ Бк/л, ^3H – 240 ± 33 Бк/л, $^{239,240}\text{Pu}$ – $0,019 \pm 0,02$ Бк/л. Основной источник загрязнения воды ^{137}Cs – фильтрат плотины водоема В-11 и пойменная почва. Источник загрязнения ^{90}Sr – канал из оз. Бердениш и фильтрация из В-11. В пойме реки Теча в наибольшей степени загрязнена почва Асановских болот. Активность ^{137}Cs здесь в настоящее время до $1,6 \times 10^6$ Бк/кг, ^{90}Sr – до $5,5 \times 10^4$ Бк/кг, $^{239,240}\text{Pu}$ – до $2,4 \times 10^3$ Бк/кг. ^{90}Sr в донных отложениях и в постоянно увлажненных почвах мигрирует на большую глубину и аккумулируется в различных слоях. ^{137}Cs и $^{239,240}\text{Pu}$ в болотной почве содержатся, в основном, в слое 20-40 см; в дерновой почве – в поверхностном слое.

Введение

В результате деятельности ПО «Маяк» длительное время загрязняется радиоактивными отходами система реки Теча. В период 1949-1954 гг. в речную систему поступило, в частности: $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ – 47,1 кКи, $^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$ – 49,9 кКи [1]. С 1956 по 1964 гг. верховье реки было перекрыто каскадом плотин (Теченский каскад водоемов – ТКВ), которые позволили локализовать большую часть депонированных в верховьях радиоактивных веществ. В настоящее время источник реки формируется ниже плотины технологического водоема В-11 за счет сброса воды из левобережного обводного канала (ЛБК), правобережного обводного канала (ПБК) и фильтрации под плотинной водоема В-11 [2]. ЛБК используется для перехвата и отведения поверхностного и подземного стока с территорий, расположенных к северу от ТКВ и для отведения сточных вод г. Озерска. В ПБК поступает вода из реки

Н.Н. Казачёнок*,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России

И.Я. Попова, старший научный сотрудник, ФГБУН Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России

Мишеляк, сточные воды из пос. Новогорный и Аргаяшской ТЭЦ, поверхностный и подземный сток с территорий к югу от ТКВ [3].

В ТКВ накоплено около $3,1 \cdot 10^5$ Ки долгоживущих β -активных нуклидов. Фильтрация загрязненных вод в открытую гидрографическую систему реки Теча происходит под боковыми ограждающими дамбами в ПБК и ЛБК, а также под телом плотины водоема В-11 [4-6]. Распространение Карачаевской линзы также может оказывать влияние на загрязнение речной системы. Еще до 2007 г. ареалы распространения нитрат-иона, ^{90}Sr , U, ^{60}Co перекрывали русло реки Мишеляк в верхнем течении, а ареал ^3H приближался к её руслу [2, 7]. Признаки продолжающейся миграции радионуклидов фиксируются как зоны осаждения загрязненного аллювия на низкой пойме на высотах от 0,7 м до 1,0-1,2 м, где загрязнение ^{137}Cs достигает $430-470$ мкКи/м² [8].

Сброс радионуклидов в настоящее время в речную систему прекращен, но в воде реки активность ^{90}Sr в несколько раз превышает уровень вмешательства; периодически достигает уровня вмешательства активность ^{137}Cs , растет загрязнение воды ^3H . Радионуклиды поступают в реку Исеть и далее, через систему реки Обь в Северный ледовитый океан. Поэтому необходимо постоянное наблюдение за состоянием радиоактивного загрязнения реки Теча и источниками поступления радионуклидов в речную систему.

Цель работы – оценить современные уровни и источники радиоактивного загрязнения реки Теча.

Материалы и методы исследования

На реке Теча пробы воды отбирали из обводных каналов и их притоков, а также в гидрологических створах «Асанов мост», «Новый мост», «Надыров мост» и у населенных пунктов. Пробы почвы и донных отложений отбирали в районе названных гидрологических створов.

*Адрес для корреспонденции: kazachenok.nina@mail.ru

Удельную активность ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K определяли с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра «Прогресс» и спектрометрической установки МКС-01А «Мультирад». В малоактивных пробах ^{137}Cs определяли радиохимически сурьмяной-одидным методом после концентрирования его на ферроцианиде никеля. Удельную активность ^{90}Sr в пробах определяли экстракционным методом по дочернему ^{90}Y с использованием МИОМФК [9]. Измерение β -активности выделенных радионуклидов проводилось на малофоновых радиометрических установках УМФ-1500 и УМФ-2000 с пламенно-фотометрическим контролем выхода носителя стронция. Определение ^3H в воде проводили методом прямого измерения на жидкостном α -, β -радиометре Quantulus 1220 после предварительной дистилляции из щелочной среды с добавлением перманганата калия.

Результаты и обсуждение

Вода реки Теча наиболее загрязнена в верхнем течении от Асанова моста ($\approx 5,5$ км по руслу от плотины водоема В-11) до дер. Муслимово (≈ 54 км от плотины). В период с 2000 по 2012 гг. удельная активность ^{90}Sr в воде на этом участке колебалась от 1,6 Бк/л до 60,0 Бк/л, и в среднем по 121 пробе составила $17,1 \pm 2,2$ Бк/л. Активность ^{137}Cs колебалась от 0,06 Бк/л до 11,5 Бк/л, в среднем — $1,0 \pm 0,4$ Бк/л, активность ^3H — от 11,2 Бк/л до 473 Бк/л, в среднем 240 ± 33 Бк/л, активность $^{239,240}\text{Pu}$ не превышала 0,096 Бк/л, в среднем — $0,019 \pm 0,02$ Бк/л. Таким образом, в верхнем течении реки только ^{90}Sr постоянно и значительно превышает уровень вмешательства [10].

В большинстве измерений загрязнение воды радионуклидами снижалось на участке от Асанова моста до Нового моста ($\approx 5,5$ км и ≈ 16 км от плотины), где в Течу впадает река Зюзелга (≈ 9 км от плотины), содержание радионуклидов в воде которой близко к фоновому (активность ^{90}Sr $0,12 \pm 0,05$ Бк/л, ^3H — $10,0 \pm 2,0$ Бк/л). В 2009 г. на участке «Асанов мост»-«Новый мост» активность ^{90}Sr в воде снизилась на 15,6%, ^3H — на 16,7%. В 2011 г. снижение составило, соответственно, 47,2% и 38,7%. В 2012 г. активность ^{90}Sr в воде снизилась на 43,8%, ^3H — на 41,3%. Такие совпадения снижения активностей ^{90}Sr и ^3H позволяют предположить, что на данном участке сорбция и де-

В.С. Мельников, младший научный сотрудник, ФГБУН Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России

Г.В. Полянчикова,

старший инженер, ФГБУН Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России

Ю.П. Тихова, инженер, ФГБУН Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России

К.Г. Коновалов, старший инженер, ФГБУН Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России

А.И. Копелов, старший инженер, ФГБУН Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России

сорбция ^{90}Sr относительно сбалансированы, и снижение обеспечивается разбавлением водой из реки Зюзелга. Снижение активности радионуклидов наблюдали также после впадения крупных притоков.

Удельные активности ^{90}Sr и ^3H в воде взаимосвязаны. В верхнем течении реки в 40 пробах 2009-2012 гг. коэффициент корреляции между ними составил 0,76. В среднем за этот период в верхнем течении активность ^3H превышала активность ^{90}Sr в $11,2 \pm 1,2$ раза. В нижнем течении это соотношение несколько снижается и составляет $9,3 \pm 1,6$ раз.

Необходимо отметить, что с 2009 по 2012 гг. активность ^{90}Sr значительно выросла как в отдельных пробах, так и в среднем за год (в 2009 г. 10,4 Бк/л, в 2012 г. 32,7 Бк/л). Увеличение среднегодовой активности ^{90}Sr и ^3H отмечается также с 2007 по 2010 гг. по данным НПО «Тайфун» и ЦЗЛ ПО «Маяк» [4-6].

При анализе динамики среднегодовых значений активности ^{90}Sr в воде в верховьях реки Теча (от Асанова моста до с. Муслимово) оказалось, что в 2000-2008 гг. активность ^{90}Sr в воде в верхнем течении, как правило, увеличивалась в годы с наибольшим количеством осадков. Это объясняется тем, что во влажные годы подъем уровня воды в водоемах ТКВ приводил к увеличению фильтрации радионуклидов в обводные каналы и через плотину В-11, и это увеличение не было скомпенсировано разбавлением менее загрязненной водой с водосборной территории. По расчетам С.В. Баранова [11], зависимость между суммарным фильтрационным поступлением ^{90}Sr в каналы и уровнем водоема В-11 имеет нелинейный характер и возрастает от 8 Ки в год (при уровне воды 215,5 м) до 50 Ки в год (при уровне 216,8 м). По нашим данным в 2010-2012 гг., после реконструкции плотины, колебания активности ^{90}Sr в воде верховьев реки происходили в противофазе с колебаниями осадков.

Активность радионуклидов в воде непостоянна и в течение года может изменяться в 3-5 раз. Нами рассчитаны коэффициенты корреляции между удельной активностью радионуклидов в воде в верховьях Течи в безморозный период 2004-2012 гг. и количеством осадков за декаду, предшествующую отбору пробы; активностью и суммой температур за декаду, активностью и гидротермическим коэффициентом. Слабая отрицательная корреляция на границе значимости (-0,29 для 45 проб) обнаружена только

между активностью ^3H и количеством осадков за декаду.

По-видимому, погодные условия могут оказывать двойное влияние на уровни загрязнения воды в реке. С одной стороны, при выпадении дождей увеличивается разбавление в реке и ТКВ, в том числе, за счет относительно чистой воды из притоков; с другой стороны, может увеличиваться сток с загрязненной территории и фильтрация из ТКВ.

Большинство авторов, исследовавших систему реки Теча, считают, что в настоящее время основным источником загрязнения речной воды является Теченский каскад водоемов. По данным Ю.В. Глаголенко [12], с 1987 г., когда уровень воды в водоеме В-11 превысил отметку 215,5 м, загрязнение воды в обводных каналах стало определяться процессом фильтрации воды из водоема В-11, а после 1995 г. загрязнение Течи ^{90}Sr определяется только фильтрационным поступлением.

В 2011 г. активность ^{90}Sr в воде водоема В-11 в среднем по 5 точкам отбора составляла 1480 ± 160 Бк/л. Активность ^3H в усред-

Ключевые слова:

река Теча, тритий, цезий-137, стронций-90, плутоний-239,240

ненной пробе из 5 точек отбора — 600 Бк/л. В 2010-2012 гг. анализировали содержание радионуклидов в воде фильтрата плотины водоема В-11 и обводных каналов, предположительно являющихся в настоящее время основным источником загрязнения речной воды. Результаты представлены в *табл. 1*.

Активность ^{90}Sr и ^3H в воде ПБК и фильтрата в 2011 и 2012 гг. была несколько ниже, чем в 2010 г., а в воде ЛБК — значительно выше. Как следствие, повысился уровень загрязнения воды в районе Асанова моста.

При использовании методов решения задач оптимизации оказалось, что сток грунтовой воды с Асановского болота может быть сопоставимым со стоком ПБК и фильтрата плотины и обеспечивать одновременно разбавление и ^{90}Sr из фильтрата и ПБК, и ^3H из ЛБК. При этом грунтовая вода должна быть относительно чистой. Действительно, грунтовая вода из скважины у Асанова моста содержала 0,19 Бк/л ^{90}Sr и 42 Бк/л ^3H , что значительно меньше, чем в русле реки.

На *рис. 1* показаны средние значения удельной активности ^{90}Sr и ^3H в пробах воды обводных каналов и их притоков, ото-



Рис. 1. Удельная активность ^{90}Sr и ^3H в пробах воды в обводных каналах и реке Теча.

Таблица 1

Содержание радионуклидов в воде каналов (выходной створ) и фильтрате плотины в 2010-2012 гг., Бк/л

| Место отбора | ⁹⁰ Sr | | | ³ H | | | ¹³⁷ Cs |
|---------------|------------------|-----------|------------|----------------|-----------|---------|-------------------|
| | 2010 г. | 2011 г. | 2012 г. | 2010 г. | 2011 г. | 2012 г. | 2012 г. |
| ЛБК | 8,1 | 17,4 | 11,9-23,9 | 169 | 428 | 431-576 | 0,03 |
| ПБК | 81,8 | 58,5 | 41,6-105,3 | 255 | 178 | 153-256 | 0,045 |
| Фильтрат | 66,6 | Не опред. | 48,8-65,4 | 589 | Не опред. | 523-524 | 0,28 |
| «Асанов мост» | 22,9-26,8 | 25,6-30,7 | 21,3-38,8 | 192-263 | 281-385 | 269-439 | 0,31 |

бранных в мае и июне 2012 г. На рисунке видно, что для ЛБК в первую очередь источником загрязнения ⁹⁰Sr является канал из оз. Бердениш, а затем фильтрация из В-11. Для ПБК — фильтрация из В-11 после точки равных уровней.

Эти данные хорошо согласуются с результатами работы А.И. Зинина [3], согласно которым до точки равных уровней активность ⁹⁰Sr в воде ПБК составляет не более 1 Бк/л, а в нижней части канала достигает 80-90 Бк/л. Основным источником загрязнения воды ЛБК ³H, по-видимому, является фильтрация из водоема В-4 (пруд Метлино) и В-2 (оз. Кызылташ). Их вклад в загрязнение воды ЛБК ³H требует дальнейших исследований. Активность ³H в верхнем течении ПБК относительно невысока и соответствует активности в оз. Улагач. В нижней части канала она увеличивается ≈ в 2,5 раза, очевидно, за счет фильтрации из В-11.

Таким образом, основной вклад в загрязнение речной воды Течи ⁹⁰Sr вносит фильтрация из В-11, в загрязнение ³H — фильтрация из водоемов В-4 и В-2. Водоем В-10, несмотря на довольно высокие активности ⁹⁰Sr и ³H в воде, по-видимому, не вносит существенного вклада в радиоактивное загрязнение воды Течи.

В настоящее время на ПО «Маяк» планируется и проводится работа по снижению фильтрации в обводные каналы. В том случае, если эти мероприятия окажутся достаточно эффективными, основным источником загрязнения речной воды может вновь стать пойменная почва и донные отложения. Так, например, поверхностная вода болот может быть в значительной степени загрязнена за счет растворения и десорбции депонированных в почве радионуклидов. Показано, что в слое 0-10 см пойменной почвы Асановских болот содержится 5,5-8,2% водорастворимых и 49,8-60,0% обменных форм ⁹⁰Sr [13]. В пробах поверхностной воды из Асановских болот активность

⁹⁰Sr в разных точках отбора колебалась от 4,2 Бк/л до 81,3 Бк/л и в среднем составляла 37±13 Бк/л. В Муслимовских болотах — от 6,9 Бк/л до 25,3 Бк/л, в среднем — 14±13 Бк/л. Поэтому необходимо знать уровни загрязнения радионуклидами почвы и донных отложений и особенности миграции радионуклидов в этих почвах.

В пойме реки Теча наиболее загрязнена почва Асановских болот. Активность ¹³⁷Cs здесь в настоящее время варьирует от 1,6×10² Бк/кг до 1,6×10⁶ Бк/кг, ⁹⁰Sr — от 1,5×10² до 5,5×10⁴ Бк/кг, ^{239,240}Pu — от 2,9×10² Бк/кг до 2,4×10³ Бк/кг. Активность природных радионуклидов в пойменной почве повышена. В почве Асановских болот активность ⁴⁰K достигала 3,1×10³ Бк/кг, а в районе Нового моста — 2,5×10³ Бк/кг. Особенное внимание привлекает высокая активность ²³²Th — до 1,4×10³ Бк/кг в Асановских болотах и до 1,0×10⁴ Бк/кг в районе Нового моста. Активность ²²⁶Ra в почве невелика, на грани чувствительности метода.

В пробах почвы, отобранных на различном удалении от плотины водоема В-11 и от русла реки, вертикальное распределение радионуклидов носит самый разнообразный характер.

В большинстве случаев ⁹⁰Sr в донных отложениях и в постоянно увлажненных болотных и прибрежной дерновой почвах мигрирует на большую глубину и аккумулируется в различных слоях. ¹³⁷Cs и ^{239,240}Pu в болотной почве мигрируют на глубину до 100 см, но наибольшее их количество содержится в слое 20-40 см. В дерновой почве они, в основном, остаются в поверхностном слое. Эти различия необходимо учитывать при оценке плотности загрязнения территории и расчете общего запаса радионуклидов.

Во многих случаях наибольшая активность ⁹⁰Sr отмечается над водоупорным глеевым слоем. Это подтверждает данные Ю.В.Глаголенко о том, что до подъема уровня воды в водоеме В-11 до отметки 215,5 м

основным источником радиоактивного загрязнения воды в реке Теча был ^{90}Sr , вымывающийся из пойменной почвы [12].

Нами исследованы физико-химические свойства воды из обводных каналов и реки, а также пойменной почвы. До подхода обводных каналов к водоему В-10 вода в них практически нейтральная: в ЛБК рН 7,17-7,18, в ПБК — 7,60-7,67. Несмотря на то, что в водоемах В-10 и В-11 вода слабокислая (рН 6,07 и 6,22, соответственно), в обоих обводных каналах вода постепенно защелачивается, причем наиболее высокие значения рН (8,12 и 8,22) определены в консольных концах каналов. Далее по течению, в районе Надырова моста и Муслимово вода еще более защелачивается (рН 8,67 и 8,71), а затем щелочность несколько снижается (до 8,33 у Бродокалмака и 8,13 у Затеченского).

Пойменная почва имеет кислую и слабокислую реакцию — в разных слоях почвы Асановских болот рН от 4,52 до 5,66, почвы у Нового моста — от 5,89 до 6,07. Частично защелачивание воды можно объяснить свойствами почвообразующих горных пород, которые в районе водоема В-11 и обводных каналов представлены, в основном, карбонатными породами с рН 7,2-8,0. В верхнем течении (до впадения реки Зюзелга) почвообразующие породы представлены среднеосновными магматическими породами (андезито-базальтами) с рН 7,3-8,3 [2].

Слабощелочная реакция речной воды должна препятствовать вымыванию ^{137}Cs и из донных отложений, но на десорбцию ^{90}Sr она влияния не оказывает. Слабокислая реакция пойменных почв не способствует вымыванию ^{137}Cs из пойменных почв, однако она достаточно близка к критической. При изменении условий и падении рН до 4,0 и ниже поступление ^{137}Cs в речную воду из почвы может увеличиться во много раз. Поэтому необходимо более глубокое исследование физико-химических свойств пойменной почвы и их влияние на загрязнение грунтовых вод ^{137}Cs .

При сопоставлении удельных активностей радионуклидов в пробах оказалось, что горизонтальное и вертикальное распределение ^{137}Cs и $^{239,240}\text{Pu}$ как в почве, так и в донных отложениях сходно. Для 352 проб почвы, отобранных на разных участках по руслу, на разном расстоянии от реки и на разной глубине, коэффициент корреляции между активностями этих радионуклидов составил 0,87. Для донных отложений коэффициент корреляции ниже — 0,69

(176 проб). Тем не менее, эти зависимости позволяют ориентировочно оценивать уровень загрязнения $^{239,240}\text{Pu}$ по результатам γ -спектрометрического определения ^{137}Cs . Так, для расчета удельной активности $^{239,240}\text{Pu}$ (A_{Pu}) в пробе почвы по удельной активности ^{137}Cs (A_{Cs}) в той же пробе можно использовать соотношение: $A_{\text{Pu}} = 0,04 \cdot A_{\text{Cs}}^{0,73}$. Для расчета активности $^{239,240}\text{Pu}$ в донных отложениях — соотношение: $A_{\text{Pu}} = 0,03 \cdot A_{\text{Cs}}^{0,78}$.

Заключение

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что в воде реки Теча в настоящее время только ^{90}Sr постоянно превышает уровень вмешательства. Основной источник радиоактивного загрязнения воды — водоемы Теченского каскада. Поступление в воду радионуклидов, депонированных в пойменной почве и донных отложениях в настоящее время незначительно.

Литература

1. Мокров Ю.Г. Реконструкция радиоактивного стока основных радионуклидов с водами р. Теча в период 1949–1954 гг. // Бюллетень сибирской медицины. 2005. №2. С. 110-116.
2. Атлас геоэкологических карт на территорию зоны наблюдения ФГУП «ПО «Маяк». М., Озерск: ЗАО «Геоспецэкология», 2007. 106 с.
3. Зинин А.И. Оценка эффективности природоохранных мер по минимизации радиоактивного загрязнения правобережного канала Теченского каскада водоемов / А.И. Зинин, Г.А. Зинина, Л.М. Самсонова, А.Ю. Ястребков // Вопросы радиационной безопасности. 2010. №3. С. 11-26.
4. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2008 году. Ежегодник. Под ред. С.М. Вакуловского. Обнинск: НПО «Тайфун», 2009. 298 с.
5. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2009 году. Ежегодник. / Под ред. С.М. Вакуловского. Обнинск: НПО «Тайфун» 2010. 316 с.
6. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2010 году. Ежегодник. / Под ред. С.М. Вакуловского. Обнинск: НПО «Тайфун» 2011. 282 с.
7. Глинский М.Л. Наблюдения за состоянием геологической среды на ФГУП «ПО «Маяк» / М.Л. Глинский, Н.В. Кочергина // Безопасность окружающей среды. 2008. №2. С. 32-35.

8. Линник В.Г. Ландшафтная дифференциация техногенных радионуклидов: геоинформационные системы и модели. Автореф. дис.... докт. геогр. наук М.: 2008. 40 с.
9. Сборник методик по определению радиоактивности окружающей среды. Методики радиохимического анализа / Под ред. Г.А. Середы, З.С. Шулепко. М.: Гидрометеиздат, 1966. 51 с.
10. СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности. М.: Роспотребнадзор, 2009.
11. Баранов С.В. Теченский каскад водоемов ФГУП «ПО «Маяк»: текущее состояние и перспективы / С.В. Баранов, Г.Ш. Баторшин, Ю.Г.

- Мокров, М.Л. Глинский, Е.Г. Дрожко, И.И. Линге, С.С. Уткин // Вопросы радиационной безопасности. 2011. №1. С. 5-14.
12. Глаголенко Ю.В. Особенности формирования радиоактивного загрязнения р. Теча / Ю.В. Глаголенко, Е.Г. Дрожко, Ю.Г. Мокров // Вопросы радиационной безопасности. 2007. №2. С. 27-36.
 13. Костюченко В.А. Состояние радиоактивного загрязнения реки Теча / В.А. Костюченко, И.Я. Попова, Л.М. Перемышлова, В.С. Мельников // Радиационная биология. Радиоэкология. 2009. №2. С. 212-218.

N.N. Kazachenok, I.Ya. Popova, V.S. Melnikov, G.V. Polanchikova,
Yu.P. Tikhova, K.G. Konovalov, A.I. Kopelov

CONTENTS OF ^3H , ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ IN THE TECHA RIVER SYSTEM

Study results on radioactive pollution of headstream of the Techa River, its affluents and bypass canals are shown. Water of the Techa River in headstream (from the Asanov Bridge to the Muslyumovo town) is the most polluted. In water of this territory specific activity (Bq/L) of ^{90}Sr is 17.1 ± 2.2 , ^{137}Cs — 1.0 ± 0.4 , ^3H — 240 ± 33 , $^{239,240}\text{Pu}$ — 0.019 ± 0.02 . The main source of ^{137}Cs pollution is effluent water of the V-11 reservoir dam and an alluvial soil. The ^{90}Sr source is canal of the Berdenish Lake and effluent water from the V-11. It was shown that in bottom-land of the Techa River a soil of the Asanov bog is the most polluted. In the water activity (Bq/L) of ^{137}Cs is up to $1.64 \cdot 10^6$, ^{90}Sr — up to $5.54 \cdot 10^4$, $^{239,240}\text{Pu}$ — up to $2.44 \cdot 10^3$. In bottom sediments and permanently moistened soils ^{90}Sr migrates deeply and accumulates in different layers. In bog soil ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ mainly present in upper 20-40 cm and in soddy soil — in surface layer.

Key words: Techa River, tritium, caesium-137, strontium-90, plutonium-239, 240

Нефтяные **УГЛЕВОДОРОДЫ** в ВОДОЕМАХ БЕЛОМОРСКО- БАЛТИЙСКОГО КАНАЛА

Проведены исследования нефтяных углеводородов в воде и донных отложениях водоемов Беломорско-Балтийского канала в летний период 2007-2009 гг. Дана экологическая оценка загрязнения водных объектов. Показано, что концентрации нефтяных углеводородов в воде (до 0,25 мг/л) превышают значения ПДК. Их содержание в донных отложениях (до 4490 мкг/г) превышает фоновые значения. Захоронение тяжелых фракций нефтепродуктов в донных осадках превращает их в опасный источник вторичного загрязнения.

Введение

Нефть — сложнейшая смесь углеводородов, основу которой составляют три группы — алканы, нафтены и арены. Нефтяные углеводороды (НУ) используются в качестве источника энергии, топлива, а также для получения синтетических каучуков, волокон, пластмасс, поверхностно-активных веществ, моющих средств, пластификаторов, присадок, красителей и др. НУ — токсические вещества, которые оказывают влияние на все живые организмы [1]. Контроль над содержанием НУ является необходимой частью мониторинга водной среды. Загрязнение поверхностных вод НУ зависит от освоенности водоема в целом (интенсивности судоходства, индустриализации побережья, численности населения и т.д.), поскольку значительная часть НУ попадает в воду при нормальных безаварийных ситуациях с бытовыми и промышленными стоками, стоками с дорог и с атмосферным переносом [2-5].

Водоемы Беломорско-Балтийского канала (ББК), на берегах которого расположены крупные населённые пункты Республики Карелия (Повенец, Сегежа, Надвоицы, Сосновец и Беломорск), подвержены хро-

ническому загрязнению НУ. Экологическая оценка нефтяного загрязнения ББК никогда не проводилась. В программу мониторинга водных объектов Республики Карелия включен только наиболее крупный водный объект — Выгозерское вдхр. Наблюдения, проведенные на этом водоеме в 1991-2005 гг., показали, что концентрация НУ в воде колебалась от 0,02 до 0,07 мг/л. Донные отложения (ДО) северной части Выгозера в 90-е годы были загрязнены НУ (до 500 мкг/г) [6].

Целью данного исследования являлась оценка нефтяного загрязнения водоемов Беломорско-Балтийского водного пути.

Н.А. Белкина*,

кандидат географических наук, старший научный сотрудник. ФГБУН Институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук

О.В. Панюшкина, аспирант, ФГБОУ ВПО Петрозаводский государственный университет

Материалы и методы исследования

ББК, обеспечивающий на территории России водную связь между Балтийским и Белым морями, был открыт 2 августа 1933 г. Питание водой канала естественное. Длина канала 227 км, максимальная глубина 5 м. Сооружения канала включают 128 объектов. На его базе действует историко-культурный комплекс «Беломорско-Балтийский канал», который представляет собой систему гидротехнических сооружений, жилищных и административных зданий, памятных мест принудительного труда и места захоронения погибших политических узников сталинских времён.

В летний период 2007-2009 гг. на водоемах ББК были отобраны пробы воды (горизонт наблюдения 0,5 м) и ДО (поверхностный слой 0-5 см). Схема станций отбора проб представлена на *рис. 1*. На трассе Северного склона канала (шлюзы №№8—19) было 16 станций, в том числе: Выгоостровский бьеф (ст. №63), Маткоженский бьеф (ст. №12), Парандовский плес (ст. №47), озера Воицкое (ст. №27) и Шавань (ст. №31), а также Выгозерское вдхр. (ст. №№7, 30, 69, 201, 208, 210, 213, 214, 220, 312). На Южном склоне (шлюзы №№1-7) — 3 станции (озера Торос, Маткозеро и Волозеро).

*Адрес для корреспонденции: bel110863@mail.ru

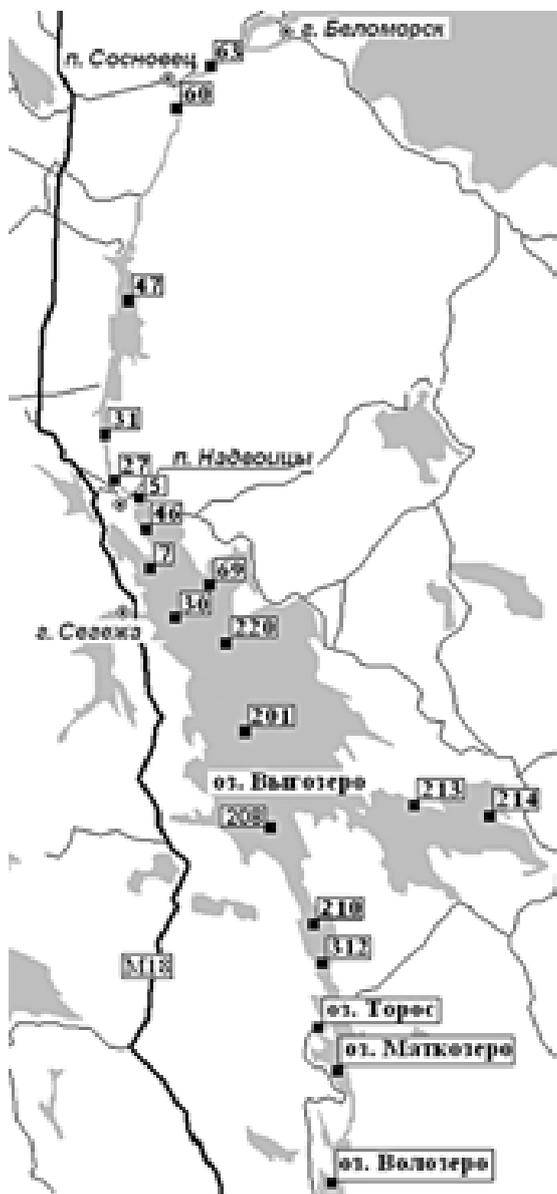


Рис. 1. Схема станций отбора проб.

Химические анализы воды и ДО выполнялись в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии, имеющей аккредитацию Госстандарта России [6-8]. Суммарное количество НУ определяли методом ИК-спектроскопии после экстракции НУ четыреххлористым углеродом и их хроматографического отделения от сопутствующих органических соединений других классов (ПНДФ 16.1:2.2.22-98).

Результаты и их обсуждение

Содержание нефтепродуктов в воде водоемов ББК в период наблюдений изменялось в пределах от 0,02 до 0,25 мг/л.

Необходимо отметить, что в августе 2010 г. концентрации НУ во всех исследованных пробах воды превышали значения ПДК для рыбохозяйственных водоемов (0,05 мг/л). Причем для некоторых объектов это превышение было более чем в четыре раза (0,21 мг/л — Выгоостровский бьеф, оз. Шавань, оз. Волозеро, 0,22 мг/л — оз. Маткозеро, 0,23 мг/л — оз. Воицкое). Уровень загрязнения НУ водоемов ББК сравним с концентрациями шельфовых зон морей, используемых не только для морского промысла и разработки нефтегазовых месторождений, но служащих приемником речного стока [9]. Фоновые характеристики НУ для водоемов Карелии (0,00-0,02 мг/л) намного ниже наблюдаемых нами значений [6]. Сравнение концентраций НУ в воде разных р-нов Выгозерского вдхр. показывает, что превышение значений ПДК наблюдается на станциях, расположенных непосредственно на судовом пути (ст. 208, 210, 312) (рис. 2). Следовательно, можно сделать вывод о том, что в настоящее время судоходство является главным источником загрязнения нефтепродуктами водоемов ББК. Этот вывод подтверждают и данные мониторинговых исследований Онежского озера, когда максимум содержания НУ в районах интенсивного судоходства фиксируется в летний период (например, для Кондопожской губы до 0,37, среднее 0,07 мг/л), в то время как зимой загрязнение по судовому ходу не прослеживается [6].

При попадании в водную среду нефть растекается в виде пленки и образует слои различной мощности. По цвету пленки можно определить ее толщину [2]. В шлюзах ББК на поверхности воды повсеместно наблюдались следы окраски и ярко окрашенные разводы, характерные для НУ (табл. 1). Столь интенсивное загрязнение является результатом эксплуатации судов в момент шлюзования и говорит об экологической опасности двигателей, используемых в режиме минимальных оборотов.

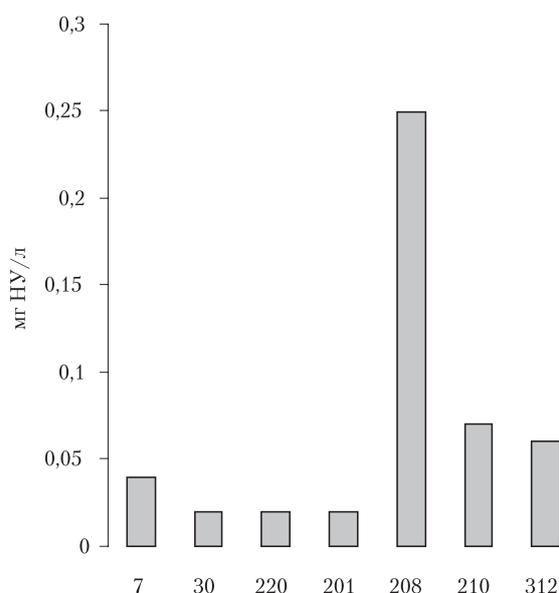


Рис. 2. Содержание НУ в воде Выгозерского вдхр. в июле 2007 г. (по оси абсцисс — номера станций отбора проб по разрезу с севера на юг).

Процесс седиментации является одним из механизмов выведения НУ из водной среды. Гидрофобные по своей природе углеводороды с большим октановым числом хорошо сорбируются на взвешах и осаждаются на дно. Кроме того, около 20-50% нефтепродуктов в балластных, промывочных и подсланевых водах способны образовывать агрегаты, состав которых весьма изменчив, но его основу обычно составляют асфальтены (до 50%) и высокомолекулярные соединения тяжелых фракций нефти. Эти смолисто-мазутные образования тяжелее воды и при попадании в водоем также опускаются на дно [10]. Небольшие размеры и малые глубины водоемов ББК позволяют предполагать быстрое осаждение и накопление НУ в ДО, поэтому особое внимание в нашей работе было уделено исследованию осадков, залегающих в углублениях дна водного пути.

Исследованные ДО представлены крупноалевритовыми илами темных тонов зеленых и коричневых оттенков. В Северном Выгозере отмечены признаки загрязнения ДО сточными водами Сегежского целлюлозно-бумажного комбината (твердые отходы производства, илы черных оттенков, неприятный запах). В центральной части Выгозерского вдхр. обнаружены рудные образования (гранулы и корки). Распределение ДО по дну р. Нижний Выг неоднородно, в осадках много древесных и растительных остатков. При взмучивании в избытке воды иловых накоплений малых водоемов ББК на поверхности воды образовывались пленки НУ. В ДО Парандовского плеса, озер Волозеро и Воицкое обнаружены нефтяные сгустки (табл. 1).

По химическому составу иловые накопления Выгоостровского и Маткоженского бьефов, озер Воицкого и Торос, а также пески оз. Шавань относятся к минеральным осадкам (П.П.П. < 30%, здесь и далее приводятся данные, рассчитанные на воздушно-сухой вес осадка). Содержание органического вещества в ДО Парандовского плеса, озер Маткозеро и Волозеро, а также в илах аккумуляционных зон Выгозерского вдхр. превышает 30% (максимальные значения 49%, ст. 201). Концентрации растительных пигментов в ДО соответствуют мезотрофному статусу водоемов. Так, содержание хлоро-

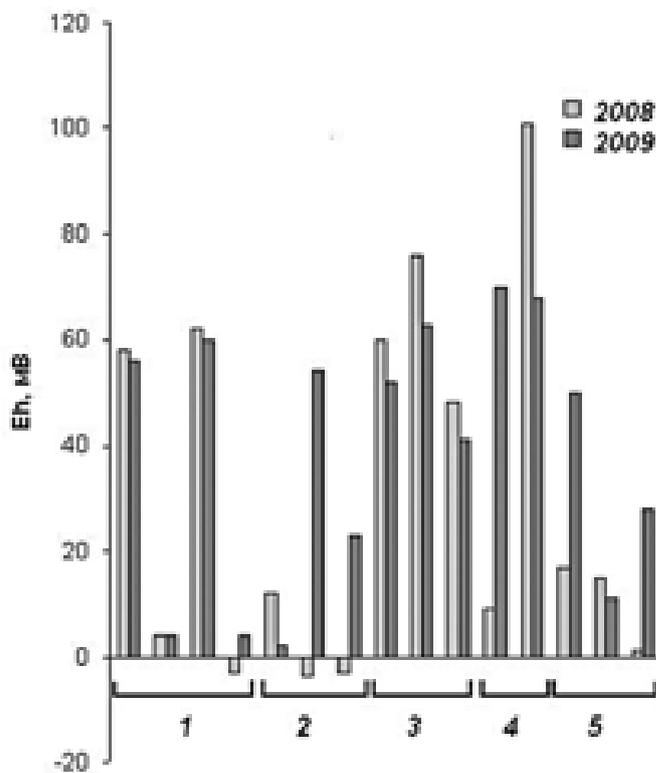


Рис. 3. Окислительно-восстановительный потенциал ДО водоемов ББК: 1 - Северный склон ББК; 2 – северный, 3 – центральный, 4 – южный районы Выгозерского вдхр.; 5 – Южный склон ББК.

фила α изменяется в пределах от 15 (ст. 5) до 530 (ст. 220), среднее значение 179 мкг/г. Содержание $N_{орг.}$ изменяется от 0,03 (ст. 31) до 0,75% (ст. 220), среднее значение 0,49%, азот аммонийный – в пределах от 0,000 (ст. 31) до 0,015% (ст. 220), среднее значение 0,006%. Содержание $P_{общ.}$ изменяется от 0,056 (ст. 5) до 0,277% (ст. 220), среднее значение 0,17%, $P_{мин.}$ находится в пределах от 0,007 (ст. 31) до 0,193% (оз. Маткозеро), среднее значение 0,127%. Концентрации железа изменяются от 0,8% (ст. 5) до 16,1% (ст. 220), среднее значение 4,0%. Концентрация марганца – от 0,03 (ст. 5) до 1,63% (ст. 220), среднее значение 0,35%, что намного выше кларкового значения (0,01%).

Несмотря на присутствие кислорода в придонных водах, по физико-химическим характеристи-

Таблица 1

Визуальные наблюдения НУ на водоемах ББК (2007-2009 гг.)

| Внешний вид | Толщина пленки НУ, мкм | Где наблюдались |
|-------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Серебристый отблеск | 0,076 | При взмучивании ДО (озера Торос, Маткозеро, Волозеро, Воицкое, Выгоостровский бьеф, Парандовский плес) |
| Следы окраски | 0,152 | На поверхности воды в шлюзах ББК; при взмучивании ДО (озера Торос, Маткозеро, Волозеро) |
| Ярко окрашенные разводы | 0,303 | На поверхности воды в шлюзах ББК |
| Нефтяные сгустки | диаметр до 5 мм | ДО озер: Волозеро, Воицкое и Парандовского плеса |

Таблица 2

Содержание НУ в ДО водоемов ББК

| Объект | №ст. | Глубина, м | Минимум | Максимум | Среднее |
|-----------------------------|--------------------|------------|---------|----------|---------|
| Выгоостровский бьеф | 63 | 14 | 20 | 70 | 37 |
| Маткоженский бьеф | 12 | 14 | 20 | 180 | 97 |
| Парандовский плес | 47 | 10 | 20 | 760 | 390 |
| Шавань | 31 | 6 | 20 | 70 | 45 |
| Воицкое | 27 | 15 | 10 | 100 | 43 |
| Торос | | 8 | 10 | 30 | 20 |
| Маткозеро | | 12 | - | - | 10* |
| Волозеро | | 10 | 30 | 4490 | - |
| Выгозеро, северная часть | 5, 7, 30, 46, 69 | 9-22 | 150 | 540 | 330 |
| Выгозеро, центральная часть | 201, 209, 210, 220 | 10-16 | 20 | 150 | 52 |
| Выгозеро, южная часть | 213, 214 | 7-14 | 1 | 110 | 30 |

* – единичная проба, прочерк – не определялось.

кам ДО малых водоемов ББК и северной части Выгозерского вдхр. отличаются восстановительными условиями поверхностного слоя осадка (Еh до 31 мВ) (рис. 3). Здесь наблюдаются высокие величины потребления кислорода илом (до 11 мгО₂/г в сут, Выгозеро, ст. 7). Значения рН ДО колебались от 4,4 до 7,2.

Трансформация и минерализация НУ в водной среде происходит благодаря микробиологическому сообществу. Нефтеоокисляющие бактерии являются аэробными организмами. Невысокие температуры в течение года и восстановительные условия ДО замедляют процессы окисления тяжелых фракций НУ, поступающих в ДО со взвешенным материалом. Концентрации НУ в ДО водоемов ББК в период исследования изменялись от 10 (оз. Маткозеро) до 4490 мкг/г (оз. Волозеро) (табл. 2). Фоновые концентрации НУ для ДО Карелии с низким содержанием органического вещества (<30%) не превышают обычно 20 мкг/г, редко достигают 50 мкг/г [11]. Содержание НУ в ДО водных объектов ББК – Маткоженского бьефа, Парандовского плеса, Шавани, Волозера и Северного Выгозера – превышает фоновые значения. Сравнение полученных значений содержания НУ с имеющимися данными прежних лет показало, что ДО северной части Выгозера по-прежнему загрязнены НУ, содержание НУ в ДО центральной части водоема несколько снизилось (табл. 2, рис. 4). Необходимо также отметить, что концентрации НУ во всех исследованных пробах ДО превышают таковые в воде этих водо-

Ключевые слова: загрязнение нефтяными углеводородами, поверхностные воды, донные отложения

емов в 43 раза (медианное значение, интервал колебаний от 2 до 1700).

Изучение вертикального распределения НУ в ДО оз. Волозеро показало их захоронение в осадках (концентрация НУ в слое 5-10 см составляла 70 мкг/г, что в три раза выше, чем в поверхностном 0-5 см слое). С учетом средней скорости седиментации для малых водоемов Карелии (2-3 мм в год), формирование этого слоя ДО происходило в 70-80-е годы прошлого века, в период интенсивной эксплуатации канала. Необходимо отметить, что по литературным данным период утилизации НУ сообществами донных организмов морских и пресноводных экосистем оценивается в 10-20 лет [2-4, 12]. Результаты, полученные в данном исследовании, показали, что процесс минерализации тяжелых фракций НУ, попадающих в ДО, в условиях пре-

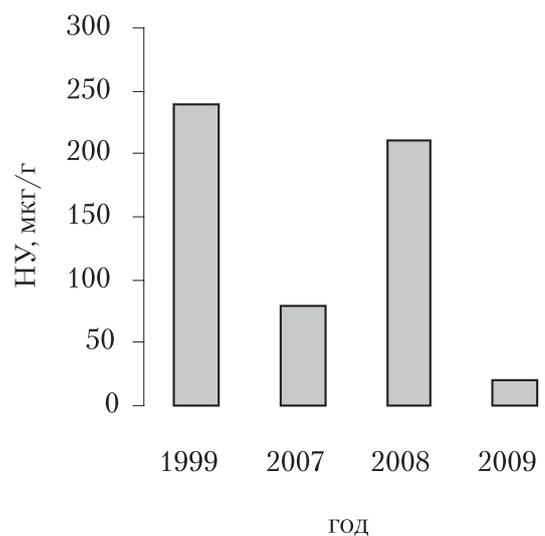


Рис. 4. Содержания НУ в ДО центрального района Выгозерского вдхр. (ст. 220, глубина 15 м).

сных северных водоемов ББК происходит намного медленнее. Накопление нефтепродуктов в ДО водоемов ББК может иметь серьезные экологические последствия. Так, например, при дноуглубительных работах на акватории водоемов ББК невозможно избежать залпового поступления в воду НУ и других токсических продуктов их трансформации.

Заключение

Исследование НУ в водоемах ББК показало, что загрязнение водных объектов имеет хронический характер и сравнимо с загрязнением морских акваторий, активно используемых для промысла и разработки нефтегазоносных месторождений. Концентрации НУ в воде водоемов ББК в летний период превышают значения ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Содержание НУ в ДО малых водоемов ББК и северной части Выгозерского вдхр. выше фоновых значений. Тяжелые фракции НУ, вследствие климатических условий севера и морфометрических особенностей водоемов ББК, накапливаются в ДО. Захоронение НУ превращает ДО в опасный источник вторичного загрязнения и может иметь серьезные экологические последствия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 05-05-97508.

Литература

1. Юфит С. С. Яды вокруг нас. М.: Классикс Стиль, 2002. 367 с.
2. Немировская И. А. Углеводороды в океане. М.: Научный мир, 2004. 328 с.
3. Никаноров А. М. Проблемы нефтяного загрязнения пресных экосистем / А. М. Никаноров, А. Г. Страдомская. Ростов-на-Дону: «НОК», 2008. 222 с.
4. Никаноров А. М. Нефтепродукты в донных отложениях пресноводных объектов / А. М. Никаноров, А. Г. Страдомская. // Водные ресурсы, 2003. Т. 33. № 1. С. 106-110.
5. Мохсен Абдульхаким. Анализ риска для водных экосистем при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов / Абдульхаким Мохсен, Ахмед Мохсен, Г. Т. Фрумин // Современные проблемы науки и образования, 2009. № 4. С. 76-81.
6. Состояние водных объектов республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: Изд-во Карельского научного центра РАН, 2007. 209 с.
7. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
8. Belkina N. A. Chemical monitoring of sediments // Analytical and sampling methods for environmental monitoring in Lake Ladoga and other large lakes in Russia. Joensuu: Joensuu university, 1999. № 3. P.18-21.
9. Лобковский Л. И. Геоэкологический мониторинг морских нефтегазоносных акваторий / Л. И. Лобковский, Д. Г. Левченко, А. В. Леонов, А. К. Амбросимов. М.: Наука, 2005. 326 с.
10. Богдашкина В. И. Экологические аспекты загрязнения водной среды нефтяными углеводородами, пестицидами, фенолами / В. И. Богдашкина, В. С. Петросян // Материалы II всесоюзной школы по экологической химии водной среды. Ереван, 1988. С. 62-78.
11. Белкина Н. А. Распределение и трансформация нефтяных углеводородов в донных отложениях Онежского озера / Н. А. Белкина, А. В. Рыжаков, Т. М. Тимакова // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 4. С. 472-481.
12. Патин С. А. Нефть и экология континентального шельфа. М.: ВНИТРО. 2001. 247 с.

N.A. Belkina, O.V. Panyushkina

PETROLEUM HYDROCARBONS IN RESERVOIRS OF THE WHITE SEA — BALTIC SEA CANAL

Petroleum hydrocarbons in water and sediments of the White Sea–Baltic Sea Canal reservoirs were studied in the summer periods of 2007-2009. The ecological assessment of pollution of the reservoirs is presented. It is shown that the concentration of petroleum hydrocarbons in water (up to 0.25 mg/L) exceeds value of maximum allowable concentration. Their contents in the sediments (up to 4490 µg/g) exceed background values. Burial heavy fractions of oil in bottom sediments are dangerous source of secondary pollution.

Key words: pollution by petroleum hydrocarbons, surface water, sediments

Санитарно-бактериологический **МОНИТОРИНГ** КАЧЕСТВА ВОДЫ БЕЛОМОРСКОЙ БИОСТАНЦИИ МГУ В ПЕРИОД МАКСИМАЛЬНОГО АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Приведены данные многолетнего санитарно-бактериологического мониторинга пресной и морской воды района Беломорской биологической станции (ББС) МГУ в период максимального антропогенного воздействия при проведении летней практики студентов. Показано, что качество питьевой воды на ББС МГУ соответствует существующим нормативам, а процесс самоочищения загрязненной деятельностью станции морской воды происходит уже в акватории биостанции.

Введение

В последние годы растет антропогенное воздействие на водные экосистемы. Чаще всего наблюдаются и исследуются процессы загрязнения морских и речных акваторий нефтью и нефтепродуктами [1-3]. Значительно меньше внимания уделяется изучению микробного загрязнения пресных и морских вод при добыче нефти, газа, морепродуктов, проведении сезонных геологических и научных экспедиций.

Беломорская биологическая станция Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова (**ББС МГУ**) находится на берегу Кандалакшского залива Белого моря. В течение ежегодного сезона летней практики с июня по сентябрь на биостанции работают более 600 студентов и сотрудников МГУ.

Традиционной проблемой для ББС МГУ является питьевая вода. Условия расположения ББС вынуждают использовать в этом качестве воду такого поверхностного источника, как Водопроводное озеро. Широкое

использование озер в хозяйственно-питьевом водоснабжении объясняется доступностью добычи воды и ее способностью к самоочищению. Однако озера могут загрязняться атмосферными осадками и продуктами деятельности человека. В условиях ББС вода питьевого озера подвергается потенциальному риску антропогенного загрязнения, т.к. на расстоянии 290 м и на 11 м выше уровня Водопроводного озера находится еще одно — Верхнее озеро, которое в теплую погоду используется для купания (*рис. 1*). Поэтому для исключения возникновения эпидемиологической опасности на ББС вода питьевого Водопроводного озера нуждается в санитарно-микробиологическом контроле.

Кроме питьевой воды контролировать должна и морская вода акватории ББС МГУ, которая в течение всего летнего сезона интенсивно загрязняется в результате хозяйственно-бытовой деятельности — работы бани, столовой и т.п.

Целью данной работы был многолетний санитарно-бактериологический мониторинг качества питьевой и морской воды района ББС МГУ в период летней практики студентов для изучения рекреационного потенциала пресноводных озер и морской акватории, а также предупреждения возможности возникновения эпидемиологической опасности.

Материалы и методы исследования

Пробы воды для санитарно-бактериологического контроля отбирали в 2002-2012 гг. в период максимальной антропогенной нагрузки — с 1 по 10 августа в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 [4].

Анализ микробиологических показателей качества воды — общего микробного

Л.М. Захарчук*,

доктор биологических наук, профессор кафедры микробиологии биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им.

М.В. Ломоносова

Н.Ю. Татарнинова, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им.

М.В. Ломоносова

* Адрес для корреспонденции: zakharchuk@mail.ru

числа (**ОМЧ**), а также общих колиформных бактерий (**ОКБ**) и термотолерантных колиформных бактерий (**ТКБ**) осуществляли в соответствии с МУК 4.2.1018-01 и МУК 4.2.1884-04 [5, 6].

Анализы проводили не более чем через 2 ч после отбора проб. Для определения ОМЧ осуществляли засев проб воды глубинным методом в чашки с мясо-пептонным агаром, которые инкубировали в течение 48 ч при 37 °С. Подсчитывали количество выросших на поверхности и в глубине питательной среды колоний и вычисляли общее микробное число [5, 6].

Определение ОКБ в пробах воды проводили методом мембранных фильтров [6-8]. После пропускания воды через фильтры их помещали на поверхность среды Эндо в чашки Петри. Чашки затем инкубировали в термостате в течение 24 ч при 37 °С и подсчитывали все лактозоположительные колонии — темно-красные, красные, с металлическим блеском и без него, слизистые с темно-малиновым центром с отпечатком на обратной стороне фильтра. Для повышения точности анализа учет вели не менее чем на пяти фильтрах с числом типичных для колиформных бактерий колоний не более 30 [6].

Подсчитывали количество лактозоположительных колоний, готовили из них мазки и окрашивали по Граму, а также проверяли оксидазную активность. Для определения оксидазной активности полоску фильтровальной бумаги помещали в чистую чашку Петри и смачивали 3-4 каплями реактива для оксидазного теста — 1%-ного водного раствора тетраметил-*n*-фенилендиамина. На эту полоску наносили с помощью стерильной стеклянной палочки материал красной колонии. Реакция считается положительной, если в течение 1 мин появляется сине-фиолетовое окрашивание штриха. При отрицательной реакции цвет в месте нанесения культуры не меняется [6]. Перед каждой серией опытов партию диметил-*n*-фенилендиамина испытывали с тест-культурами микроорганизмов, дающих положительную (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*) или отрицательную (*Escherichia coli*) оксидазную реакцию [6]. Грамотрицательные колонии, обладающие оксидазоотрицательной активностью, определяли как ОКБ.

После постановки оксидазного теста определяли содержание в пробах воды ТКБ. Для этого клетки бактерий из оксидазоотрицательных колоний, которые были вы-

Ключевые слова: санитарно-бактериологический мониторинг, антропогенное воздействие, колиформные бактерии, качество воды

браны для учета ОКБ, высевали в пробирки с лактозной средой в соответствии с МУК 4.2.1018-01 [6]. Среду перед посевом прогревали до температуры 44 °С. Посевы сразу же переносили в термостат и инкубировали при температуре 44 °С в течение 24 ч. При обнаружении кислоты и газа давали положительный ответ о наличии ТКБ.

Результаты и их обсуждение

Для санитарно-бактериологического изучения качества пресной и морской воды были взяты такие контролируемые показатели, как ОМЧ, а также ОКБ и ТКБ.

Питьевая вода из местного источника водоснабжения, применяющаяся на ББС МГУ, по санитарным показателям должна соответствовать нормативам СанПин 2.1.4.1175-02, предусматривающим отсутствие ОКБ и ТКБ в 100 мл воды и показатель ОМЧ не выше 100 КОЕ (колоний-образующих единиц) в 1 мл [9].

Показатель ОМЧ позволяет получить представление о массивности бактериального загрязнения воды сапротрофными микроорганизмами. К таким микроорганизмам, населяющим водоемы, относятся мезофильные аэробы и факультативные анаэробы. Количество этих бактерий, вырастающих в виде колоний, соответствует степени загрязнения воды органическими веществами. Поэтому ОМЧ следует рассматривать как показатель санитарного состояния воды, хотя при этом не учитываются грибы, а также анаэробные, серные, азотфиксирующие, нитрифицирующие, фотосинтезирующие и некоторые другие бактерии [6-8].

Определение санитарно-показательных микроорганизмов (**СПМ**) — специфический метод санитарной микробиологии. К СПМ относят представителей облигатной микрофлоры организма человека и теплокровных животных, обитающих в кишечнике или дыхательных путях. По международной классификации «общие колиформные бактерии» включают различных представителей семейства *Enterobacteriaceae* родов *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Klebsiella* и некоторых других. Это грамотрицательные, не образующие спор палочки, не обладающие оксидазной активностью, сбрасывающие лактозу с образованием кислоты и газа при температуре 37 °С. Они попадают в окружающую среду, в том числе и в воду, с испраж-



Рис. 1. Схема точек отбора проб пресной и морской воды в районе ББС МГУ для санитарно-бактериологических анализов:

- 1 — Верхнее озеро; 2 — Водопроводное озеро; 3 — столовая; 4 — баня; 5 — пирс; 6 — литораль в 200 м от ББС; 7 — море в 200 м от ББС.

нениями человека и животных, поэтому являются санитарно-показательными — их обнаружение обычно свидетельствует о фекальном загрязнении антропогенного происхождения [6]. ТКБ являются подтверждающим свидетельством свежего фекального загрязнения, обладают всеми признаками ОКБ и способны сбразивать лактозу до кислоты и газа при температуре 44 °С [6].

Отсутствие или допустимое количество санитарно-показательных ОКБ и ТКБ является основным критерием эпидемической безопасности воды в нормативных документах многих стран мира.

По питательным свойствам водной массы (по трофности) и условиям развития жизни в них озера делят на несколько биологических типов: дистрофные, олиготрофные, мезотрофные, эвтрофные [10]. Лесное

Водопроводное озеро, используемое в качестве источника воды на ББС МГУ, относится к дистрофным (рис. 1). Такие озера расположены среди болотных ландшафтов и очень бедны питательными веществами. Среди органических веществ в них преобладают гуминовые кислоты, поэтому цвет воды имеет буроватый оттенок. Фитопланктон и высшая водная растительность представлены слабо. На дне накапливается слой торфянистого ила, мало питательного для животных. Содержание кислорода в воде понижено, он расходуется на окисление гуминовых веществ. В 1 мл воды таких дистрофных озер с низким содержанием органики обычно содержится очень мало клеток бактерий. Водопроводное озеро находится примерно в 1,5 км от биостанции в лесу на высоте 80 м над уровнем моря. В нем запрещено купаться и подходить к берегу на расстояние ближе 15-20 м. Поэтому в это озеро невозможно попадание хозяйственных и фекальных сточных вод. По системе труб вода из данного водоема подается на ББС МГУ — в столовую, баню, умывальники студентов. Верхнее озеро, в котором разрешено купаться, также является дистрофным, на его берегах имеются развитые торфянистые отложения (рис. 1).

Исследование показателей ОМЧ в пробах воды ББС показало, что самой чистой ежегодно оказывалась вода Водопроводного озера и вода, отобранная из крана в столовой (рис. 1, табл. 1). ОМЧ этих образцов не превышало нормативы СанПин 2.1.4.1175-02 для питьевой воды нецентрализованного водоснабжения — 100 КОЕ/мл [9]. В воде Верхнего озера содержалось больше сапротрофных бактерий, видимо, в результате перемешивания воды в нем в результате купания и волнения воды, поскольку оно по площади в несколько раз больше Водопроводного и сильнее подвергается

Таблица 1

Показатели ОМЧ в пробах воды ББС МГУ (КОЕ/1 мл)

| Место отбора пробы | Год исследования | | | | | | |
|-------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 2002 | 2003 | 2005 | 2006 | 2008 | 2010 | 2012 |
| Водопроводное озеро | 66 | 68 | 76 | 68 | 72 | 55 | 60 |
| Кран в столовой | 74 | 72 | 84 | 78 | 82 | 68 | 72 |
| Верхнее озеро | 114 | 98 | 112 | 122 | 108 | 95 | 119 |
| Литораль в 200 м от ББС | 315 | 180 | 280 | 265 | 178 | 160 | 180 |
| Море в 200 м от берега | 240 | 176 | 195 | 320 | 165 | 176 | 190 |
| Море у пирса | 550 | 490 | 370 | 535 | 380 | 346 | 418 |
| Море у бани | 4830 | 3830 | 2570 | 5530 | 2530 | 1865 | 4060 |

Таблица 2

Содержание ОКБ в пробах воды (КОЕ/100 мл)

| Место отбора пробы | Год исследования | | | | | | |
|-------------------------|------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 2002 | 2003 | 2005 | 2006 | 2008 | 2010 | 2012 |
| Водопроводное озеро | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Кран в столовой | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Верхнее озеро | 1,6 | 1,4 | 1,2 | 0,6 | 1,0 | 1,4 | 0,8 |
| Литораль в 200 м от ББС | 1,4 | 2,0 | 1,8 | 2,2 | 0,4 | 1,2 | 2,0 |
| Море в 200 м от берега | 0,6 | 2,0 | 0,8 | 0,8 | 1,0 | 1,4 | 0,8 |
| Море у пирса | 12,0 | 11,0 | 10,0 | 18,0 | 14,0 | 17,0 | 12,0 |
| Море у бани | 71,0 | 75,0 | 86,0 | 108,0 | 128,0 | 110,0 | 106,0 |

действию ветра. Что касается морской воды, то самой грязной по показателю ОМЧ ежегодно оказывалась вода, отбираемая в точке слива загрязненной воды из бани. При высеве 1 мл такой воды меньше всего колоний — 1865 выросло в пробах, взятых в 2010 г, и больше всего — 5530 колоний из проб воды 2006 г. Но уже в районе пирса, в 50 м от бани вода оказывалась в 5-10 раз чище. В море на расстоянии 200 м от бани ОМЧ воды не превышало 165-320 КОЕ/мл. Такой же чистой была морская вода в пробах, отобранных на литорали в 200 м от ББС (рис. 1, табл. 1).

Анализ проб воды ББС на содержание в них санитарно-показательных ОКБ выявил ежегодное отсутствие этих микроорганизмов в пробах воды из питьевого озера и крана в столовой (рис. 1, табл. 2). В Верхнем озере, где разрешено купаться, ОКБ обнаруживались, однако их количество в 100 мл воды не превышало 0,6-1,6 КОЕ.

Максимальное количество ОКБ содержалось в морской воде в месте слива в море загрязненной воды из бани, душевых кабин и стиральных машин. Это значение колебалось в диапазоне 71-128 КОЕ/100 мл при нормативах СанПин 2.1.5.980-00 не бо-

лее 500 КОЕ/100 мл для водных акваторий в черте населенных мест [7]. При этом, согласно требованиям СанПин 2.1.5.980-00, пункт микробиологического контроля морской воды был выбран рядом с баней непосредственно у места слива сточной воды в море (рис. 1).

Однако концентрация ОКБ в морской воде акватории ББС быстро падала. Уже в точке отбора воды у пирса, на расстоянии в 50 м от бани, количество этих бактерий в 100 мл воды, в зависимости от года исследований, было в 6-9 раз меньше, чем в море в точке сброса загрязненной воды у бани. А на расстоянии 200 м от берега их количество составляло 0,6-2,0 КОЕ/100 мл в зависимости от года исследований. Интересно, что вода, отобранная на расстоянии 200 м от ББС в районе литорали, часто содержала ОКБ не меньше — 0,4-2,2 КОЕ/100 мл, чем в Верхнем озере, где разрешено купание. Это можно объяснить тем, что на исследуемом участке литорали также разрешено купание в море и постоянно проводились студенческие экскурсии по зоологии.

ТКБ, как показатели свежего фекального загрязнения, в пробах воды из питьево-

Таблица 3

Содержание ТКБ в пробах воды (КОЕ/100 мл)

| Место отбора пробы | Год исследования | | | | | |
|-------------------------|------------------|------|------|------|------|------|
| | 2003 | 2005 | 2006 | 2008 | 2010 | 2012 |
| Водопроводное озеро | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Кран в столовой | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Верхнее озеро | 0,4 | 0,6 | 0 | 0,4 | 0,6 | 0,4 |
| Литораль в 200 м от ББС | 0 | 0,4 | 0,6 | 0 | 0,6 | 0,4 |
| Море в 200 м от берега | 0,4 | 0 | 0,2 | 0,6 | 0,8 | 0 |
| Море у пирса | 3,0 | 2,0 | 6,0 | 5,0 | 6,0 | 4,0 |
| Море у бани | 12,0 | 19,0 | 24,0 | 27,0 | 21,0 | 18,0 |

го озера и в питьевой воде из крана не обнаруживались (табл. 3). Однако в Верхнем озере они уже, как правило, присутствовали, хотя концентрация их была примерно в 2-3 раза ниже, чем ОКБ. В морской воде ТКБ также обнаруживались в большинстве проб, но содержание их было примерно в 2-6 раз ниже, чем ОКБ в соответствующих пробах (табл. 2, 3). Минимальное количество или отсутствие этих бактерий отмечено в воде, отобранной в районе литорали на расстоянии 200 м от ББС, а наибольшее количество ТКБ содержалось в морской воде, отобранной у бани — 12-27 КОЕ/100 мл. При этом разрешенная концентрация ТКБ водных акваторий в черте населенных мест, согласно СанПин 2.1.5.980-00, составляет не более 100 КОЕ/100 мл [7]. Содержание ТКБ в морской воде, в зависимости от расстояния от берега, быстро падало, как и ОКБ. В море на расстоянии 200 м от берега ТКБ в воде отсутствовали или обнаруживались в концентрации 0,2-0,8 КОЕ/100 мл (табл. 3).

Заключение

Многолетний санитарно-бактериологический мониторинг воды района ББС МГУ в период максимального антропогенного влияния летом 2002-2012 гг. показал, что работа на биостанции большого количества людей не приводила к превышению нормативных микробиологических показателей санитарного состояния пресной питьевой и морской воды.

Изучена возможность проникновения бактерий в питьевую воду из Верхнего озера. Практическое отсутствие ОКБ и ТКБ в воде Водопроводного озера доказало фильтрующую функцию участка заболоченного леса, разделяющего два озера, и сняло опасения возможного попадания бактерий в питьевую воду из Верхнего озера в период дождей или с грунтовыми водами. Качество питьевой воды на ББС МГУ в летний период практики 2002-2012 гг. соответствовало существующим микробиологическим нормативам для воды нецентрализованных источников — общее микробное загрязнение не превышало 100 КОЕ/мл, а основные санитарно-показательные микроорганизмы — ОКБ и ТКБ в 100 мл воды отсутствовали [9]. При этом пресное озеро обеспечивало ББС чистой водой без дополнительной дорогостоящей очистки с целью соблюдения

микробиологических показателей [11]. Это обусловлено, прежде всего, дистрофным типом озера, а также строгими мерами по полному предотвращению попадания в его воду загрязняющих веществ антропогенного происхождения.

Исследована способность морской воды в районе ББС МГУ к рекреационному восстановлению. Показано, что процесс самоочищения загрязненной деятельностью биостанции морской воды интенсивно происходит практически уже на расстоянии 50-200 м от берега. Самоочищение воды в такой природной среде, как море, представляет собой комплексный процесс, включающий химические, биологические и физико-химические реакции гидролиза, окисления, биотрансформации, биодеградации, образования и осаждения коллоидов [12]. К самоочищению формально не относят механизмы истощения загрязнений, обусловленные их разбавлением в морской воде, но процесс разбавления сточных вод морской водой, усиленный приливно-отливными явлениями, очень важен для быстрого уменьшения концентрации клеток микроорганизмов в прибрежных участках акватории Белого моря района ББС МГУ.

Микробиологический состав воды Верхнего озера и морской по численности ОМЧ, а также санитарно-показательным ОКБ и ТКБ в зависимости от года исследования варьировал в определенных пределах, но не превышал существующие нормативные показатели. Больше всего отличалось состояние морской воды, исследованной в 2002-2012 гг., в месте слива в море сточных вод. Можно предположить, что отличия в концентрации клеток микроорганизмов в пробах пресной и особенно морской воды разных лет зависели, в основном, от погодных факторов и количества находящихся на биостанции людей.

Литература

1. Леонов А.В. Анализ условий трансформации нефтяных углеводородов в морских водах и моделирование процесса в заливе Анива / А.В. Леонов, М.В. Пищальник // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. №6. С. 712-713.
2. Морозов Н.В. Нефтяное загрязнение в поверхностных водах и методы их биоремедиации / Н.В. Морозов, А.В. Сидоров // Вода и экология: проблемы и решения. 2007. №3. С. 31-38.

3. Куликова И.Ю. Биопрепарат для устранения нефтяных разливов в море // Экология и промышленность. 2010. №10. С. 40-41.
4. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ. 2005. 31 с.
5. Методические указания МУК 4.2.1018-01. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. М.: Минздрав России. 2001. 24 с.
6. Методические указания МУК 4.2.1884-04. Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов. М.: Минздрав России. 2004. 36 с.
7. СанПин 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. М.: Минздрав России. 2000. 18 с.
8. СанПин 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России. 2002. 62 с.
9. СанПин 2.1.4.1175-02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. М.: Минздрав России. 2003. 33 с.
10. Нетрусов А.И. Экология микроорганизмов: учеб. для студ. вузов / А.И. Нетрусов, Е.А. Бонч-Осмоловская, В.М. Горленко, М.В. Иванов и др. М.: Юрайт. 2013. 268 с.
11. Лаврентьев М.В. Гигиеническая оценка качества питьевой воды, полученной с использованием локальных систем очистки / М.В. Лаврентьев, А.А. Орлов, Ю.Ю. Елисеев // Фундаментальные исследования. 2011. №9. С. 421-425.
12. Кузнецов А.Е. Прикладная экобиотехнология. В 2-х т. / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова, С.В. Лушников, М. Энгельхарт, Т. Вайссер, М.В. Чеботарева. М.: БИНОМ. 2010. Т. 1. 629 с.

L.M. Zakharchuk, N.Yu. Tatarinova

SANITARY-BACTERIOLOGICAL MONITORING OF WATER QUALITY OF THE WHITE SEA BIOLOGICAL CENTER OF THE MSU DURING PERIOD OF MAXIMUM ANTHROPOGENIC IMPACT

Data of long-term sanitary-bacteriological monitoring of fresh and sea water in the territory of the White Sea biological center (BC) of the Luminousness Moscow State University (MSU) during period of maximum anthropogenic impact are given. It was shown that water quality of the BC answers to specifications and self-purification of man-polluted sea water occurs within the BC water area.

Key words: sanitary-bacteriological monitoring, anthropogenic impact, coliform bacteria, water quality

Исследование и оптимизация **КОМБИНИРОВАННОЙ** ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ по ПЕРЕРАБОТКЕ МОЛОКА

Исследован процесс очистки сточных вод предприятия по переработке молока. Увеличение органической нагрузки повышало, а увеличение скорости потока снижало эффективность процесса на анаэробной ступени. Пространственное разделение ее фаз повысило эффективность деструкции органических веществ. На базе корреляционного анализа разработан алгоритм оптимизации процесса очистки сточных вод. Проведенные вычисления показали возможность оптимизации процесса и уменьшения времени очистки и объема биореакторов.

Введение

Сточные воды пищевой и перерабатывающей промышленности остаются мощным источником антропогенного и техногенного воздействия на окружающие экосистемы, при этом их защита продолжает оставаться актуальной проблемой. К числу перспективных энерго- и ресурсосберегающих биотехнологий очистки сточных вод сельского хозяйства и пищевых производств относятся анаэробные технологии и комбинированные, включающие анаэробную и аэробную ступени очистки. К их преимуществам относятся экономичность, высокая эффективность, минимальное образование избыточного ила и получение биогаза [1, 2].

Целью настоящей работы являлась оптимизация технологии анаэробно-аэробной

очистки сточных вод предприятия по переработке молока.

Для этого цели решались следующие задачи:

- исследование влияния скорости потока и удельной органической нагрузки на технологические показатели процесса;
- оценка влияния пространственного разделения фаз анаэробной ступени на эффективность очистки;
- корреляционный анализ зависимостей эффективности очистки от скорости потребления органического субстрата и удельной органической нагрузки на каждой ступени, параметрическая идентификация этих зависимостей;
- разработка алгоритма оптимизации на базе этих корреляционных зависимостей.

А.М. Петров*,

кандидат биологических наук, заведующий лабораторией экологических биотехнологий, ГБУ Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан

Материалы и методы исследования

При лабораторном моделировании процесса очистки сточных вод использовались реальные сточные воды предприятия по переработке молока и модельные сточные воды, которые готовились с учетом химического анализа реальных сточных вод (ХПК, содержание жиров и взвешенных веществ).

Лабораторные установки с суспензированной и иммобилизованной биомассой были выполнены в виде цилиндров рабочим объемом 0,5-2,0 дм³, соединенных между собой силиконовыми шлангами. Они включали в себя две установки. Установка А с разделением анаэробной и аэробной ступени включала анаэробные биореакторы А1 и А2 и аэробные биореакторы А3 и А4. Установка В была выполнена без разделения ступеней

*Адрес для корреспонденции: zram2@rambler.ru

на фазы и включала анаэробный биореактор В1 и аэробный биореактор В2.

Микробные сообщества анаэробных биореакторов формировали из природных и антропогенных резервуаров — анаэробно-стабилизатора активного ила городских очистных сооружений, содержимого рубца сельскохозяйственных животных, аэробных биореакторов — из активного ила аэротенков городских очистных сооружений.

Для иммобилизации микробных сообществ использовали инертную загрузку типа «Шлейф-1». Подача сточных вод в установки осуществлялась непрерывно с помощью восьмиканального перистальтического насоса «Gilson». Подача сжатого воздуха для аэрации на аэробной ступени обеспечивалась компрессором СБ-4/С-100, что обеспечивало концентрацию растворенного кислорода в аэробных реакторах в пределах 4-7 мг дм⁻³. Внешний вид установок представлен на *рис. 1*.

Химический анализ сточных вод проводили с использованием аттестованных методик, допущенных для целей государственного экологического контроля.

Острую токсичность сточных вод оценивали с использованием в качестве тест-объектов инфузорий *Paramecium caudatum* (ПНД Ф Т 14.1:2.3.13-06, ПНД Ф Т 16.1:2.3.3.10-06), рачков *Ceriodaphnia affinis* (ФР.1.39.2007.03221).

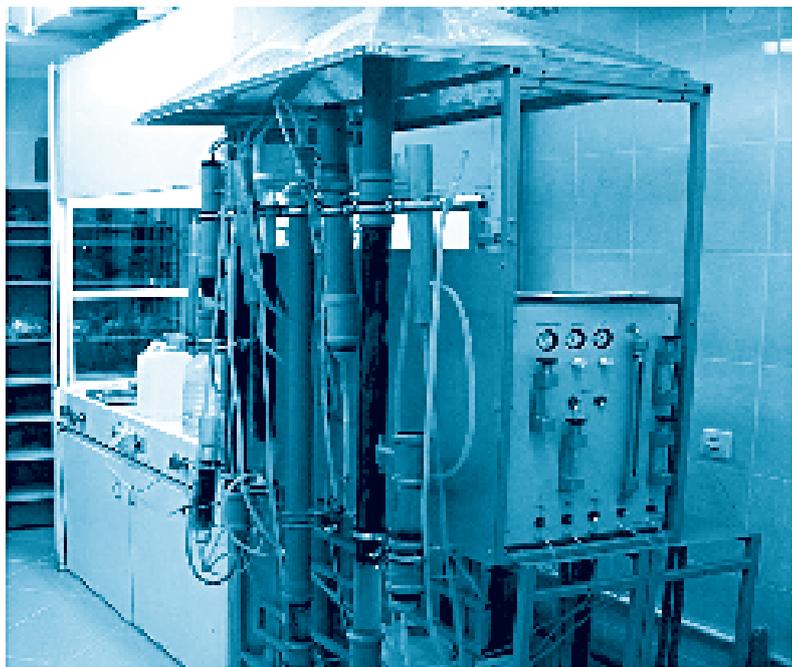


Рис. 1. Внешний вид стенда с модельными установками очистки сточных вод.

Р.Э. Хабибуллин, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии пищевых производств, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Измерение параметров сточных вод и иловой суспензии (рН, окислительно-восстановительный потенциал (**ОВП**) Eh, концентрация растворенного кислорода) проводили с помощью портативных приборов «рН-150» и «Марк 302».

Статистическую обработку результатов проводили в соответствии с принятыми методиками (ГОСТ Р ИСО 5725-1 –5725-6 –2002).

Результаты и их обсуждение

Ключевыми параметрами, определяющими эффективность микробных процессов в непрерывных условиях, являются скорость протока среды (сточной воды) и суммарная концентрация в ней органических веществ [1]. На их основе рассчитывали скорость протока жидкости D и величину удельной органической нагрузки L [3].

Известно, что различные стадии метаногенного процесса (гидролиз, ацидогенез, ацетогенез и метаногенез) отличаются составом и физиологическими особенностями соответствующих микробных сообществ, а именно максимальной удельной скоростью роста и условиями их жизнедеятельности [4], поэтому обеспечение оптимальных условий их функционирования на каждой ступени можно достичь их пространственным разделением.

Учитывая выше сказанное, в работе проводили сравнительное исследование процесса в непрерывном режиме культивирования с варьированием технологических параметров: скорость протока (*табл.1*, режимы 1, 2, 3), удельная органическая нагрузка (режимы 1, 4, 5), пространственное разделение фаз анаэробной ступени (режимы 1 и 3) и его отсутствие (режимы 6 и 7).

Удельную скорость протока среды D, сут⁻¹, удельную органическую нагрузку L, г ХПК дм⁻³ сут⁻¹, и удельную скорость потребления субстрата Y, г г⁻¹·сут⁻¹ рассчитывали по формулам:

$$D = G / V_p, (1)$$

где G — объемный расход жидкости, дм³·сут⁻¹;

V_p — рабочий объем биореактора, дм³.

$$L = \text{ХПК}_{\text{вх}} \cdot D, (2)$$

где ХПК_{вх} — концентрация органических веществ во входящей жидкости, г O₂·дм⁻³.

Таблица 1

Технологические режимы работы модельных установок

| Режим | Краткое описание режима | Разделение фаз анаэр. ступени | G, $10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$ | C, г·дм ⁻³ | D, сут ⁻¹ | L, г дм ⁻³ ·сут ⁻¹ |
|-------|-------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------------|
| 1 | Низкая D, низкая C | да | 1,9±0,2 | 3,5±0,8 | 0,4±0,1 | 1,4±0,2 |
| 2 | Средняя D, низкая C | да | 2,7±0,4 | 3,5±0,9 | 0,6±0,1 | 2,0±0,3 |
| 3 | Высокая D, низкая C | да | 3,6±0,7 | 3,8±0,9 | 0,8±0,1 | 3,0±0,4 |
| 4 | Низкая D, средняя C | да | 1,9±0,2 | 4,2±1,0 | 0,4±0,1 | 1,7±0,3 |
| 5 | Низкая D, двойная C | да | 1,9±0,2 | 6,8±1,6 | 0,4±0,1 | 2,8±0,4 |
| 6 | Низкая D, низкая C | нет | 1,9±0,2 | 3,5±0,9 | 0,4±0,1 | 0,9±0,1 |
| 7 | Высокая D, низкая C | нет | 3,6±0,7 | 3,7±0,9 | 0,8±0,1 | 2,8±0,4 |

$$Y = (\text{ХПК}_{\text{вх}} - \text{ХПК}_{\text{вых}}) \cdot D / X, \quad (3)$$

где X — концентрация микробной биомассы, г·дм⁻³.

Эффективность очистки (Э) оценивали по разнице ХПК на входе и выходе всех ступеней очистки, отнесенной к ее начальному значению:

$$\text{Э} = (\text{ХПК}_{\text{вх}} - \text{ХПК}_{\text{вых}}) \cdot 100\% / \text{ХПК}_{\text{вх}} \quad (4)$$

В описанных режимах вели моделирование процесса биоочистки до установившегося стационарного режима, что в среднем занимало 12-16 сут.

Характеристики и численные значения параметров реализованных режимов представлены в табл. 1.

Показатели эффективности очистки сточных вод по суммарным загрязнениям

Таблица 2

Показатели эффективности очистки сточных вод Э при исследованных режимах (% от входящего на данную ступень)

| Режим (табл. 1) | Ступени | | | | |
|-----------------|---------|------|------|------|-----------|
| | A1 | A2 | A3 | A4 | Суммарная |
| 1 | 41,2 | 74,5 | 81,0 | 41,4 | 98,3 |
| 2 | 52,4 | 43,6 | 90,0 | 60,0 | 98,9 |
| 3 | -46,0* | 75,5 | 87,4 | 61,1 | 98,2 |
| 4 | 46,8 | 88,4 | 81,6 | 63,1 | 99,6 |
| 5 | 54,1 | 86,6 | 79,0 | 84,0 | 99,6 |
| 6 | 15,1 | | 63,7 | | 69,2 |
| 7 | 50,0 | | 32 | | 66,1 |

Примечание: * - наблюдается увеличение значения исследованного параметра

при исследованных режимах представлены в табл. 2.

Из представленных данных при сравнении режимов 1, 2, 3 видно, что увеличение D от 0,42 до 0,60 и далее до 0,84 сут⁻¹ не вызывает изменений в общей эффективности работы установок. Однако наблюдается перераспределение нагрузки по ступеням, т.е. с ростом D она «сдвигается» на более поздние аэробные ступени процесса, где возрастает доля потребленного органического вещества, в то время как эффективность работы анаэробных ступеней снижается. При превышении величиной D порога в 0,8 сут⁻¹ наблюдается снижение эффективности очистки, которая на первой ступени очистки принимает даже отрицательное значение, что можно объяснить активным накоплением летучих жирных кислот (ЛЖК) в ферментационной среде.

Если рассматривать влияние L при равных скоростях протока D (режимы 1, 4, 5), то на анаэробных ступенях A1 и A2 эффективность Э закономерно повышается с 41 до 54 % и с 74 до 88 %, соответственно.

Суммарная эффективность очистки на аэробных ступенях также растет, но если на A3 она практически не изменяется, то на A4 характеризуется ростом с 41 % до 84%. Эффективность же работы установки в целом не менялась и составляла 98,0-99,6%. Экспериментально полученная закономерность хорошо согласуется с литературными данными [4], которые указывают на особую эффективность анаэробной очистки сточных вод с высоким содержанием легкоусвояемого органического вещества.

Таблица 3

Изменение величины Eh ферментационной среды (мВ) по ступеням процесса

| Режим (табл. 1) | Ступени | | | |
|--------------------|---------|------|------|------|
| | A1 | A2 | A3 | A4 |
| 1 | -235 | -340 | +120 | +140 |
| 2 | -185 | -310 | +80 | +110 |
| 3 | -160 | -280 | +110 | +155 |
| 4 | -255 | -350 | +130 | +160 |
| 5 | -275 | -360 | +130 | +155 |
| 6 | -180 | | +140 | |
| 7 | -150 | | +120 | |

Влияние пространственного разделения фаз на показатели эффективности процесса оценивается при сравнении режимов 1 и 3 (с разделением на ступени) и режимов 6 и 7 (без разделения). Такое сопоставление показывает, что при равных скоростях протока эффективность очистки без разделения фаз была ниже как на анаэробной и аэробной ступенях по отдельности, так и по установке в целом (63-66% против 98-99%). Это доказывает факт повышения эффективности процесса очистки при пространственном разделении анаэробных биоценозов.

Интерес представляли также данные по физико-химическим показателям среды (рН и Eh) по фазам процесса.

Таблица 4

Изменение рН сточных вод (ед.) по ступеням очистки

| Режим (табл. 1) | Ступени | | | | |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Вход | A1 | A2 | A3 | A4 |
| 1 | 5,8± 0,4 | 7,6± 0,4 | 8,4± 0,6 | 8,9± 0,6 | 8,8± 0,7 |
| 2 | 5,8± 0,5 | 6,6± 0,7 | 7,4± 0,6 | 7,5± 0,4 | 7,9± 0,3 |
| 3 | 5,9± 0,6 | 5,4± 0,5 | 7,0± 0,5 | 8,1± 0,6 | 8,4± 0,7 |
| 4 | 5,6± 0,3 | 4,9± 0,3 | 5,5± 0,6 | 8,0± 0,4 | 8,3± 0,6 |
| 5 | 5,5± 0,6 | 3,7± 0,4 | 7,6± 0,5 | 8,1± 0,4 | 8,3± 0,3 |
| 6 | 5,5± 0,4 | 5,1±0,4 | | 6,7±0,4 | |
| 7 | 5,5± 0,4 | 7,1±0,3 | | 8,1±0,4 | |

Ключевые слова: сточные воды, анаэробно-аэробная очистка, фазовое разделение, корреляционный анализ, оптимизация

Известно, что скорость и направленность метаболизма анаэробных микроорганизмов зависят от окислительно-восстановительных условий среды, т.е. окислительно-восстановительного (редокс-) потенциала Eh. Его интерпретация весьма субъективна, однако качество и воспроизводимость результатов существенно улучшаются при проведении деполаризации измерительных электродов [5].

Динамика изменения физико-химических условий на различных фазах очистки сточных вод представлена в табл. 3 и 4.

Жизнедеятельность микроаэрофильной и факультативно-анаэробной микрофлоры на начальных этапах деструкции органического вещества в анаэробных условиях способствует полному исчерпанию кислорода и накоплению восстановленных метаболитов в очищаемых сточных водах. Разделение анаэробной ступени обработки на две фазы сопровождается реализацией более восстановленных условий на второй фазе анаэробной ступени (табл. 3).

На последующей аэробной ступени величина Eh закономерно возрастает до +120–+140 мВ, что определяется высоким содержанием растворенного кислорода в ферментационной среде (более 4-6 мгО₂·дм³). Однако эта величина не достигает максимально возможных значений в диапазоне +250–+280 мВ, что указывает на высокую дыхательную активность аэробных биоценозов и снижение концентрации растворенного кислорода и редокс-потенциала относительно максимально возможных значений.

При увеличении скорости протока от 0,42 до 0,84 сут⁻¹ (режимы 1-3) наблюдается повышение величины Eh и на первой, и на второй фазах анаэробной ступени, что связано со снижением восстановительной активности микробных сообществ при сокращении времени очистки. Показатели Eh на аэробной ступени значимо не различаются во всех режимах.

При анализе динамики Eh в зависимости от величины органической нагрузки (режимы 1, 4 и 5) очевидно, что увеличение нагрузки интенсифицирует процесс деструкции органического вещества, сопровождается более выраженным снижением ОВП, особенно на первой фазе анаэробной ступени очистки. На второй фазе анаэробной ступени эти показатели практически равны.

Наконец, показано, что разделение фаз анаэробной ступени (режимы 1, 3, 6 и 7)

Таблица 5

Средние значения L и Э на ступенях очистки сточных вод

| Установка А | | | Установка В | | |
|-------------|-------------------------------------------------|------|-------------|-------------------------------------------------|------|
| Ступени | L, кг ХПК·м ⁻³ ·сут ⁻¹ | Э, % | Ступени | L, кг ХПК·м ⁻³ ·сут ⁻¹ | Э, % |
| Режим 1 | | | | | |
| A1 | 9,89 | 44,4 | B1 | 5,79 | 39,9 |
| A2 | 2,8 | 48,5 | | | |
| A3 | 0,89 | 4,4 | B2 | 1,21 | 35,8 |
| A4 | 0,1 | 1,4 | | | |
| Режим 2 | | | | | |
| A1 | 15,19 | 41,1 | B1 | 10,78 | 51,4 |
| A2 | 4,37 | 42,4 | | | |
| A3 | 3,24 | 14,8 | B2 | 2,02 | 82,3 |
| A4 | 0,11 | 1,1 | | | |
| Режим 3 | | | | | |
| A1 | 18,42 | 29,7 | B1 | 12,28 | 44,1 |
| A2 | 6,46 | 57,4 | | | |
| A3 | 3,17 | 10,2 | B2 | 2,59 | 37,3 |
| A4 | 0,22 | 1,6 | | | |

способствует дифференциации процессов за счет создания различных окислительно-восстановительных условий на первой и второй фазах анаэробной ступени очистки.

Изменения рН по фазам процесса (табл. 4) свидетельствуют, что при невысоких концентрациях органического вещества в сточных водах (режимы 1-3) показатель рН на первой анаэробной ступени снижается всего на 1,0–2,2 единицы, т.е. не происходит заметного накопления в среде ЛЖК. Это можно объяснить хорошей сбалансированностью между их накоплением в результате жизнедеятельности ацидогенной

Таблица 6

Корреляционные зависимости $\Theta = f(L)$ и $Y = f(L)$

| Ступени | Вид зависимости | Коэффициент корреляции |
|-----------------|--------------------------------------------------|------------------------|
| $\Theta = f(L)$ | | |
| A1 | $\Theta = -1,44 \cdot L + 63,14$ | 0,10 |
| A2 | $\Theta = 5,20 \cdot L + 26,83$ | 0,81 |
| A3 | $\Theta = 4,41 \cdot L + 0,07$ | 0,92 |
| A4 | $\Theta = 8,56 \cdot L + 0,09$ | 0,79 |
| $Y = f(L)$ | | |
| A1 | $Y = -0,0005 \cdot L^2 + 0,0162 \cdot L - 0,078$ | 0,99 |
| A2 | $Y = 0,0054 \cdot L + 0,0008$ | 0,96 |
| A3 | $Y = 0,0095 \cdot L - 0,0025$ | 0,98 |
| A4 | $Y = 0,0167 \cdot L - 0,0002$ | 0,99 |

микрофлоры, с одной стороны, и утилизацией ЛЖК представителями ферментативной и метаногенной микрофлоры, с другой. Повышение органической нагрузки (режимы 1, 4, 5) приводит к возникновению дисбаланса между образованием и потреблением ЛЖК, что приводит к их накоплению в среде и повышению величины рН. В процессе без разделения фаз анаэробной и аэробной ступеней (режимы 6 и 7) такая тенденция явно не выражена.

При оценке острой токсичности сточных вод по отношению к гидробионтам в качестве тест-объектов использовались равноресничные инфузории *Paramecium caudatum* и ветвистоусые рачки *Ceriodaphnia affinis*. Анализы показали, что сточная вода на всех фазах очистки не проявила острой токсичности по отношению к *P. caudatum* во всех испытанных технологических режимах. По отношению к тест-объекту *C. affinis* сточная вода на аэробных ступенях не проявляла острого токсического действия, кроме наиболее высоконагруженных режимов 3 и 5. Токсичность устранялась двукратным разбавлением сточных вод.

Численные значения показателей, характеризующих протекание процесса биоочистки, представлены в табл. 5.

Для оптимизации процесса биологической очистки представляло интерес определение корреляционных зависимостей Э и Y от L. Численные значения коэффициентов этих зависимостей представлены в табл. 6.

При анализе корреляций выяснилось, что на первой ступени очистки коэффициент корреляции равен 0,1, т.е. отсутствует зависимость между эффективностью очистки и нагрузкой по органическому веществу, что определяется, вероятно, флуктуациями характеристик сточных вод, поступающих в установку.

На последующих ступенях установки наблюдаются корреляционные зависимости между рассматриваемыми параметрами с высокими значениями коэффициентов корреляции (0,79–0,99).

По результатам определения вида и численных значений параметров корреляционных зависимостей был разработан алгоритм оптимизации процесса.

Основные обозначения параметров, использованные на блок-схеме представленного алгоритма, следующие:

S , S_1 , S_i — концентрации органического вещества на входе, на выходе и после i -ой ступени, мг $O_2 \cdot \text{дм}^{-3}$;

X_i — концентрация биомассы на i -ой ступени, г дм^{-3} ;

G — объемный расход жидкости, $\text{дм}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$;

$L_{i \min}$, $L_{i \max}$ — минимальные и максимальные значения удельной органической нагрузки на i -ой ступени установки, г $\text{ХПК} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{сут}^{-1}$;

Z_i — объемы реакторов i -ой ступени установки, дм^3 ;

H — шаг итерации объема биореактора, дм^3 ;

P_i — скорости изъятия загрязнений на i -ой ступени, г $\text{ХПК} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{сут}^{-1}$;

T , T_i — время очистки сточных вод общее и на i -ой ступени установки, ч;

E — эффективность очистки, %.

Блок-схема алгоритма представлена на рис. 2.

Для расчета времени пребывания очищаемой сточной воды на i -ой ступени биореактора использовали кинетическую формулу (5) зависимости времени очистки T_i от удельной скорости деструкции вещества Y и концентрации биомассы X_i :

$$T_i = \frac{S_{in} - S_{out}}{Y \cdot X_i}, \quad (5)$$

где S_{in} — концентрация загрязнений (ХПК) на входе в ступень, мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$;

S_{out} — концентрация загрязнений (ХПК) на выходе из ступени, мг $\text{O}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$;

Y — удельная скорость деструкции органических загрязнений, г $\text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$;

X — концентрация биомассы, г дм^{-3} .

Для реализации данного алгоритма на основе полученных в исследованиях численных результатов была разработана компьютерная программа, при помощи которой проводились расчеты.

Таблица 7

Численные значения параметров процесса очистки сточных вод

| Параметр | Ед. изм. | Численное значение или диапазон изменения |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| G | $\text{дм}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$ | $(1,87 \pm 0,2) < G < (3,6 \pm 0,7)$ |
| X_i на 1-4 ступенях | г $\cdot \text{дм}^{-3}$ | $X_1 = 5,0-7,0$ $X_2 = 5,0-7,0$ $X_3 = 3,0-3,5$ $X_4 = 1,0-1,5$ |
| S_1 | г $\cdot \text{дм}^{-3}$ | $(3,46 \pm 0,83) < S_1 < (6,80 \pm 1,63)$ |
| Диапазон L по ступеням | г $\text{ХПК} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{сут}^{-1}$ | $14,0 < L_1 < 15,0$ $6,0 < L_2 < 8,9$ $2,5 < L_3 < 2,8$ $0,3 < L_4 < 0,6$ |
| E | % | $E = 99$ |

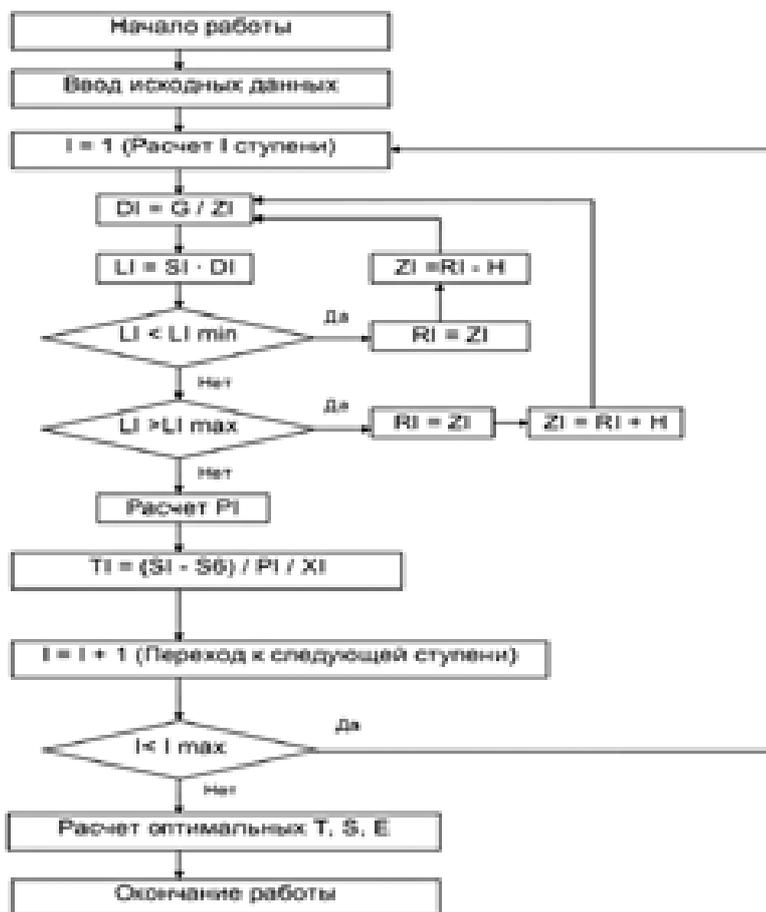


Рис. 2. Блок-схема алгоритма оптимизации процесса очистки сточных вод.

При этом принимались следующие численные значения параметров процесса очистки (табл. 7).

Задача оптимизации процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод молочного производства, таким образом, сводилась к минимизации рабочих объемов биореакторов i -ой ступени, обеспечивающих максимально возможное значение удельной скорости деструкции органического вещества на соответствующей ступени при обеспечении заданной величины эффективности очистки.

Заключение

Таким образом, на основании представленных результатов можно сделать следующие выводы. С ростом гидравлической нагрузки эффективность очистки на фазах анаэробной ступени снижается при превышении значения в $0,8 \text{ сут}^{-1}$, на аэробных по-

вышается во всем исследованном диапазоне. С ростом удельной органической нагрузки от 1,41 до 2,77 кг ХПК м⁻³·сут⁻¹ существенно улучшаются показатели эффективности работы как на анаэробной, так и на аэробной ступенях. Величина редокс-потенциала ферментационной среды на анаэробной ступени процесса находится в обратной корреляционной зависимости от величины метаболической активности микробного сообщества и может быть использована как показатель эффективности деструкции органического вещества. Для эффективной очистки сточных вод в режимах с высокими гидравлической и органической нагрузками рекомендуется пространственное разделение анаэробной ступени. Выявлена положительная корреляция эффективности очистки и скорости потребления органического субстрата от величины удельной органической нагрузки на отдельные ступени процесса и установку в целом. Разработан и реализован в виде компьютерной программы алгоритм оптимизации процесса очистки сточных вод, который позволяет в 2-5 раз снизить время очистки и капитальные затраты при сохранении ее эффективности.

Литература

1. Калюжный С.В. Анаэробная биологическая очистка сточных вод / С.В. Калюжный, Д.А. Данилович, А.Н. Ножевникова М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники, сер. Биотехнология. 1991. Т. 29. 187 с.
2. Хабибуллин Р.Э. Энергетический потенциал сточных вод пищевых производств Республики Татарстан в процессе их анаэробной очистки / Р.Э. Хабибуллин, И.В. Князев, Э.Ф. Хасанова, А.М. Петров // Сб. тез. Второго международного конгресса «ЕвразияБио-2010». М.: Изд-во «Копиринг», 2010. С. 201-203.
3. Хенце М. Очистка сточных вод: Пер. с англ./ Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.//М.: Мир, 2004. 480 с.
4. Stronach S.M. Anaerobic digestion processes in industrial waste water treatment / Stronach S.M., Rudd T., Lester J.N. Berlin, Heidelberg, N 4, Tokyo:Springer – Verlag. 1986. 186 p.
5. Кристасон М.Ж. Принципы измерения окислительно-восстановительного потенциала в биотехнологии микробного синтеза / М.Ж. Кристасон, Р.Э. Хабибуллин. М: ВНИИСЭНТИ. 1985. 34 с.

A.M. Petrov, R.E. Khabibullin

RESEARCH AND OPTIMIZATION OF COMBINED TREATMENT TECHNOLOGY FOR WASTE WATER FORMED BY MILK PROCESSING FACTORY

Treatment process of waste water formed by milk processing factory was studied. Efficiency of anaerobic stage was increased by growth of organic load and decreased by speed growth. Spatial division of treatment phases raised efficiency of organic matter destruction. An algorithm of optimization of the waste water treatment was developed using correlation analysis. Obtained calculations showed that it is possible to optimize the process and to decrease treatment time and bioreactor volume.

Key words: waste water, anaerobic-aerobic treatment, phase separation, correlation analysis, optimization

Защищенные **МЕЛКОВОДЬЯ** ВЕРХНЕВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ и их ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Выделены типы защищенных мелководий в верхневолжских водохранилищах. Проведена классификация типов мелководий. Определены их морфометрические характеристики при нормальном подпорном уровне, а также в случае навигационной и предполоводной сработки уровня воды.

Введение

В настоящее время существует достаточно много классификационных схем мелководий (литорали) водохранилищ. Вместе с тем, все имеющиеся схемы объединяет отсутствие комплекса классификационных признаков и выделение типов мелководий по одному или нескольким показателям, имеющим, по мнению того или иного автора, первостепенное значение.

Наиболее полной, на наш взгляд, является классификация, предложенная в [1], в основу которой положены ведущие процессы образования мелководий — абразия и аккумуляция. В связи с этим выделяются два основных типа мелководий: абразионные и аккумулятивные, которые включают ряд видов — прибрежные и открытых водных пространств; защищенные и открытые; приглубые и отмелье; рыхлые с несвязанными грунтами и мягкие со связанными грунтами. Из основных видов литорали, определяющих абиотическую и биотическую структуру прибрежных экосистем, следует выделить прибрежные защищенные и прибрежные открытые мелководья.

Местообитания (биотопы) защищенных мелководий (прибрежно-зарослевые ихтиоценозы) характеризуются условиями, оптимальными для формирования высшей

С.А. Поддубный*,
доктор географических наук, директор, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

водной растительности и повышенной седиментации взвесей. На биотопах открытого побережья (пойменных ихтиоценозах) сохраняется повышенная гидродинамическая активность водной массы. На первых видовое разнообразие гидробионтов наибольшее, на вторых наблюдается минимальная ихтиомасса и устойчивость скоплений [2, 3].

В настоящее время нет классификации собственно защищенных мелководий. Отдельные авторы вводят понятия полузащищенных мелководий [4], закрытых мелководий (заостровных, межостровных, по заливам, лагунам) [5]. Вместе с тем, в водохранилищах Верхней Волги, как и в других водохранилищах, защищенные мелководья отличаются разнообразием морфометрии, морфологии и сложностью гидрологической структуры.

Морфометрические показатели позволяют, с одной стороны, достаточно точно определить место участка мелководья в общей системе классификации типов защищенных мелководий, а с другой, несут необходимую информацию для нахождения зависимостей между гидрологическим режимом участка и его гидрохимическими и биологическими особенностями [6].

Цель настоящей работы — выделение в верхневолжских водохранилищах типов защищенных мелководий для их классификации и определения морфометрических характеристик в зависимости от изменения уровня воды.

Материалы и методы исследования

В качестве основной информации для выделения типов защищенных мелководий и дальнейшей их характеристики послужили карты Генштаба, Атласы единой водной системы Европейской части РФ, космические снимки высокого разрешения

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



Рис. 1. Типы защищенных мелководий в верхневолжских водохранилищах. 1 – заливы, 2 – заостровные пространства, 3 – карманные, 4 – острова, 5 – русло р. Волги.

бассейна Рыбинского вдхр. [7, 8]. Типы защищенных мелководий выделялись визуально. Отбирались участки мелководий, защищенные от прямого воздействия ветровых и судовых волн, стоковых и ветровых течений. Рассматривались заливы водохранилищ, образованные затоплением овражно-балочной системы и долин малых рек и ручьев со сглаженным рельефом дна. Затопленные долины более крупных притоков с вероятной значительной русловой зоной не учитывались из-за отсутствия сведений по глубинам на навигационных картах. Исключен из анализа Шошинский плес Иваньковского вдхр. и Костромское расширение Горьковского вдхр., представляющие собой самостоятельные мелководные участки водоемов.

С помощью программы «SAS.Планета» [9] на картах Генштаба измерялись следующие морфометрические показатели: длина участка (L , м), площадь участка (S , км²), средняя ширина участка ($B = S/L$, м) и его объем ($V = SH$, м³) при проектном нормальном подпорном уровне (НПУ). Средняя глубина участка мелководья (H , м) определялась по навигационным картам и в большинстве случаев рассчитывалась как средняя величина между урезом воды и зна-

чением изобаты на внешней границе мелководья.

В качестве дополнительных показателей, позволяющих оценить степень воздействия гидрометеорологических факторов на поверхность и толщу воды защищенного мелководья, использовались: удлиненность акватории ($K_y = L/B$: форма близкая к округлой – $K_y = 1,5-3,0$, овальной – $K_y = 3-5$, овально-удлиненная $K_y = 5-7$, удлиненная – $K_y = 7-10$, вытянутая в виде борозды – $K_y > 10$), открытость акватории ($K_{от} = F/H$). Коэффициент открытости ($K_{от}$) позволяет судить о степени перемешивания водных масс и возможности возникновения термической стратификации водной толщи [10].

Сравнение площадей участков защищенных мелководий, вычисленных с помощью программы «SAS.Планета» и с применением общепринятых картографических методов [11] показало, что расхождения в расчетах не превышают 5% и согласуются с допустимыми относительными погрешностями определения площадей объектов на топографических картах.

Результаты и их обсуждение

В результате анализа указанной выше картографической основы среди защищенных мелководий могут быть выделены заливы, заостровные пространства, мелководья, отделенные от открытой литорали сплошными или прерывистыми косами – карманные. В результате отвала грунта в воду при разработке подводных месторождений нерудных строительных материалов и ряде других случаев в процессе проведения строительных работ на водоемах защищенные мелководья указанных выше типов могут иметь антропогенное происхождение. Как правило, защищенные мелководья представляют собой комплекс отдельных типов мелководий (моноструктур) и по своей структуре могут быть отнесены к полиструктурным (рис. 1).

Непосредственно перед характеристикой морфометрических показателей типов защищенных мелководий целесообразно кратко рассмотреть возможные механизмы их формирования, основанные на современных представлениях о структуре пойм речных долин. Согласно [12] основными формами рельефа поймы являются: прирусловые валы; старицы; гривы; эоловые дюны – образования из песчаных отложений валов

и отмелей; изолированные возвышенности — аккумулятивные осередки (впоследствии острова) и отчлененные от коренного склона долины или надпойменной террасы вследствие прорыва шейки врезанных меандров — останцы; в низовьях пойменных массивов — аккумулятивные косы, отделяющие от русла заводи.

Анализ разрозненных литературных источников первой половины XX века (до создания водохранилищ) показал, что долина р. Волги кроме русла и островов включала пойменную или нижнюю террасу и надпойменную террасу, которая практически не заливалась в период половодья. Верхняя кромка древней долины реки совпадала с верхней или третьей террасой, возвышающейся над меженным уровнем на 25–50 м [13]. От Твери до Рыбинска насчитывалось 13 островов и 2 заводи. От Рыбинска до Городца количество островов увеличилось до 41, а заводов — до 26. Ниже по течению от Калязина на излучинах реки практически повсеместно встречались песчаные острова [14].

После создания верхневолжских водохранилищ большая часть форм рельефа поймы Волги была затоплена и переработана гидродинамическим воздействием. В местах оврагов, балок и долин малых притоков, сопряженных с поймой Волги, образовались защищенные мелководья в виде заливов. Заостровные мелководья сформировались за прибрежными песчаными островами (Иваньковское и Угличское вдхр., Волжский плес Рыбинского вдхр.) и останцами, большая часть которых осталась после затопления речного участка Горьковского вдхр.. Ряд заостровных мелководий образовался в результате затопления приустьевых заболоченных территорий долин малых притоков

Ключевые слова: защищенные мелководья, уровень воды, морфометрия, экосистема

Волги. Защищенные мелководья карманного типа могли сформироваться в местах бывших заводов, в затопленных низинах за песчаными островами или после затопления русел небольших притоков, которые при достижении поймы в тыловой ее части изменяли свое направление вдоль стариц и заводов параллельно руслу.

На водохранилищах, осуществляющих сезонное, ограниченное сезонное, недельное и суточное регулирование стока (Горьковское, Угличское и Иваньковское) уровень воды поддерживается на отметке НПУ или близкого к нему с момента окончания наполнения (май) до начала предполоводной сработки (март) [15]. В связи с этим морфометрические характеристики выделенных типов защищенных мелководий в период открытой воды практически не меняются. В Рыбинском вдхр. — водоеме глубокого сезонного и многолетнего регулирования стока по мере сезонного снижения уровня морфометрия защищенных мелководий существенно изменяется, одни типы мелководий трансформируются в другие или полностью исчезают.

Всего при проектном НПУ проанализировано 284 защищенных мелководья общей площадью 215 км², из них 99 мелководных заливов (площадь 95 км²), 121 заостровных пространств площадью 87 км², 59 карманных (площадь 32 км²), 4 залива и 1 карманное антропогенного происхождения общей площадью 1 км². Защищенные мелководья первых трех типов в 80–90 % случаев имеют площадь до 1 км². Площадь каждого из выделенных антропогенных мелководий составляет менее 1 км². Обширных мелководных пространств с площадью более 9 км² крайне мало: заливов — 2, заостровных пространств — 1 и карманных мелководий — 1.

Горизонтальные размеры защищенных мелководий изменяются в широких пределах: минимальная длина варьирует в пределах 160–315 м, а максимальная — от 1200 до 7370 м. Средняя ширина изменяется от 20–185 до 490–2000 м. Средние глубины мелководий не превышают 3,5 м. Минимальный коэффициент удлиненности — 0,7, максимальный — 52,7. Коэффициент открытости достаточно велик и в большинстве случаев для всех типов защищенных мелководий более 100000. Величины же его по отдельным типам мелководий изменяются от 2150 до 4,99·10⁶ (табл. 1). Большие величины $K_{от}$ указывают на доступность мелководий к воздействию метеорологических факторов.

Таблица 1

Пределы изменений морфометрических характеристик защищенных мелководий верхневолжских водохранилищ при НПУ

| Характеристика | Типы мелководий | | |
|-----------------------------------|-----------------|-------------|-------------|
| | заливы | заостровные | карманные |
| L, м | 180–6550 | 250–7370 | 160–5670 |
| B, м | 30–2000 | 30–1585 | 20–1940 |
| H, м | 0,4–3,0 | 0,7–3,5 | 0,8–3,4 |
| F, км ² | 0,0099–12,83 | 0,014–10,4 | 0,0043–9,69 |
| V10 ³ , м ³ | 14,9–28999 | 14–22880 | 6,8–19380 |
| K _v | 0,7–19,7 | 1,1–36 | 2,1–53 |
| K _{от} ·10 ³ | 6–8553 | 9–4990 | 2–4845 |

Примечание: условные обозначения приведены в тексте.

Таблица 2

Классификация по K_y типов защищенных мелководий верхневолжских водохранилищ при НПУ

| K_y | средние характеристики | | | | | | | |
|-------------|------------------------|-----|------|------|------|--------------------|------------------------------------|---------------|
| | N | P % | L, м | B, м | H, м | F, км ² | V10 ³ м ³ | $K_{от} 10^3$ |
| заливы | | | | | | | | |
| 1,5-3 | 35 | 31 | 916 | 500 | 1,3 | 0,770 | 793 | 592 |
| 3,0-5,0 | 32 | 32 | 1511 | 521 | 1,3 | 1,500 | 2380 | 1154 |
| 5,0-7,0 | 19 | 19 | 1362 | 227 | 1,3 | 0,447 | 560 | 344 |
| 7,0-10 | 13 | 13 | 1711 | 206 | 1,7 | 0,428 | 756 | 252 |
| >10 | 4 | 4 | 1790 | 135 | 1,8 | 0,325 | 624 | 181 |
| заостровные | | | | | | | | |
| 1,5-3 | 31 | 26 | 1399 | 602 | 1,6 | 1,170 | 1968 | 731 |
| 3,0-5,0 | 23 | 19 | 1200 | 303 | 1,5 | 0,470 | 720 | 313 |
| 5,0-7,0 | 27 | 22 | 1821 | 312 | 1,6 | 0,960 | 1888 | 600 |
| 7,0-10 | 23 | 19 | 1566 | 188 | 1,6 | 0,410 | 766 | 256 |
| >10 | 17 | 14 | 1816 | 106 | 1,5 | 0,260 | 372 | 173 |
| карманные | | | | | | | | |
| 1,5-3 | 5 | 7 | 1522 | 610 | 2 | 2,100 | 4200 | 1050 |
| 3,0-5,0 | 8 | 14 | 824 | 199 | 1,4 | 0,180 | 249 | 129 |
| 5,0-7,0 | 12 | 20 | 1552 | 260 | 1,8 | 0,710 | 1317 | 394 |
| 7,0-10 | 12 | 20 | 1252 | 151 | 1,8 | 0,232 | 423 | 129 |
| >10 | 23 | 39 | 1923 | 130 | 1,6 | 0,414 | 678 | 259 |

Примечание: N — количество мелководий, P — повторяемость. Остальные обозначения приведены в тексте.

Дальнейшая классификация типов защищенных мелководий может проводиться по горизонтальным размерам, площади, коэффициентам открытости и удлиненности. В результате анализа исходных морфометрических данных нами для классификации мелководий был выбран коэффициентом открытости K_y . Выбор именно этого критерия обуславливался следующими обстоятельствами. Во-первых, K_y имеет определенные градации и соответствующие им описания формы акватории. Во-вторых, K_y легко может быть выражен или через длину и площадь ($K_y = L^2/S$), или через среднюю ширину и площадь ($K_y = S/B^2$). Таким образом, K_y непосредственно отражает морфометрические особенности мелководья. Коэффициент открытости может быть дополнительной характеристикой того или иного класса внутри типов защищенных мелководий.

Классификация типов защищенных мелководий по критерию K_y позволила выявить следующие их особенности. Форма мелководных заливов в 63% случаев близка к окружности или овалу. С увеличением K_y возрастает протяженность заливов с одно-

временным уменьшением их средней ширины. Площадь заливов по мере увеличения L постепенно сокращается. Коэффициенты открытости наибольшие для округлых и овальных заливов.

Заостровные пространства по форме от округлых до удлиненных распределяются практически равномерно. Меньшую встречаемость (14%) имеют только вытянутые в виде борозды акватории. Протяженность мелководных заостровных пространств изменяется незначительно (от 1,2 до 1,82 км). Средняя ширина с увеличением K_y постепенно уменьшается. Площадь заостровных пространств сокращается по мере их вытягивания в плане. Коэффициенты открытости остаются наибольшими для округлых и овально-удлиненных заостровных акваторий.

Защищенные мелководья карманного типа округлой формы имеют наименьшую повторяемость (7%), а наибольшую (39%) — узкие вытянутые пространства ($K_y > 10$). Мелководья овальной формы характеризуются минимальными горизонтальными размерами. Округлые акватории имеют, как правило, наибольшие горизонтальные размеры. Закономерности изменения $K_{от}$ аналогичны рассмотренным выше мелководным заостровным пространствам.

Все мелководья антропогенного происхождения имеют форму, близкую к округлой, и достаточную открытость акватории к метеорологическому воздействию (табл. 2).

Рассмотрим изменение морфометрических характеристик защищенных мелководий верхневолжских водохранилищ в зависимости от понижения уровня воды. Ранее было установлено [15], что минимальный уровень предполоводной сработки в рассматриваемых водохранилищах приходится на март, т.е. еще при наличии ледостава. В Ивановском и Угличском вдхр. среднее понижение уровня от проектного НПУ при сезонном осушении водоемов составляет 3,6 и 3,1 м, соответственно, а в Горьковском вдхр. — 1,5 м [16].

В Ивановском, Угличском и Горьковском вдхр. подледная предполоводная сработка уровня не позволяет визуально оценить степень обсыхания и изменение морфометрических характеристик мелководий водоемов. Поэтому для этих водохранилищ были проведены оценочные расчеты остаточных площадей мелководий при сработке уровня с применением зависимостей $S = f(Z)$ (Z — уровень воды) и допущении

Таблица 3

Площади и объемы защищенных мелководий верхневолжских водохранилищ при различном уровне воды

| Водохранилище | НПУ | | УНС | | | |
|---------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|-----|-----------------------------------|-----|
| | S, км ² | V10 ³ , м ³ | S, км ² | в % | V10 ³ , м ³ | в % |
| Иваньковское | 47 | 30100 | 0,4 | 1 | 112 | 0,4 |
| Угличское | 17 | 31804 | 2,4 | 14 | 2585 | 8 |
| Рыбинское | 139 | 197772 | 7,5 | 5 | 9055 | 5 |
| Горьковское | 12 | 18324 | 2,3 | 19 | 2530 | 14 |

Примечание: УНС – уровень предполоводной сработки.

равенства $H_{\text{макс}} = 2H$ (где $H_{\text{макс}}$ – максимальная глубина на границе защищенного мелководья с глубоководной зоной).

В результате расчетов выявлено, что в Иваньковском вдхр. при сезонном осушении из 47 км² под водой остается только 0,4 км² защищенных мелководий. В Угличском вдхр. осушается 86% мелководий. В Горьковском вдхр. осушение происходит на площади 9,7 км², обводненными остаются 2,3 км² защищенных мелководий (табл. 3).

В Рыбинском вдхр. уровень воды к концу навигации в среднем многолетнем плане понижается на 1,5 м. Анализ космоснимков акватории водохранилища на конец октября 2010 г. при снижении уровня водоема на 1,9 м выявил следующие особенности в изменении морфометрии защищенных мелководий. Из 154 защищенных мелководий общей площадью 139 км² полностью обсыхают 82 мелководья на площади 32,5 км². Уменьшаются в размерах, сохраняя свою структуру, 55 мелководий с суммарной площадью 104 км². Трансформируются в новые типы (заливы, заостровные или карманные) 28 мелководий с общей площадью 5,7 км². Полностью изолированными от открытой части водоема остаются 9 участков (малых водоемов) с суммарной площадью 1 км².

В конце марта – начале апреля, когда средний многолетний уровень в период предполоводной сработки понижается относительно НПУ на 3,4 м, обводненные защищенные мелководья остаются только на площади 7,5 км², включая 1 км² изолированных ранее участков. Объем мелководий уменьшается на 95% (табл. 3). При весеннем подледном снижении уровня помимо дальнейшего обсыхания мелководий также происходит их трансформация с переходом из одних типов в другие. В фазу наполнения водохранилища после достижения НПУ за-

щищенные мелководья возвращаются к своему исходному состоянию.

Таким образом, за исключением короткого периода с максимальным уровнем воды защищенные мелководья Рыбинского вдхр. находятся в постоянной сезонной циклической пространственно-временной трансформации.

Заключение

Рассмотренные защищенные мелководья верхневолжских водохранилищ составляют крайне незначительную долю от их площади: в Горьковском вдхр. 1, в Рыбинском – 3, в Угличском – 7 и в Иваньковском – 14%. Тем не менее, эти объекты как своеобразные биофильтры твердого, химического и биогенного стока с суши, а также как основные места нереста фитофильных рыб и нагуливания их молоди имеют одно из главенствующих значений в функционировании экосистемы водохранилищ. Большая продолжительность ледового периода (ноябрь – апрель) и подледная предполоводная сработка уровня не позволяют в настоящее время адекватно оценить степень трансформации защищенных мелководий. Не выясненным остается вопрос о количестве и площади остаточных изолированных водоемов, где могут находиться обреченные на гибель скопления рыб. Следовательно, дальнейшее изучение воздействия процесса осушения мелководий на экосистему водохранилищ должно опираться на дополнительную информацию о микрорельефе дна участков защищенной литорали, гидродинамическом режиме мелководий и особенностях распределения в их пределах отдельных видов гидробионтов.

Литература

1. Буторин Н.В. Значение мелководий в биологической продуктивности водохранилищ / Н.В. Буторин, С.М. Успенский // Биологические ресурсы водохранилищ. М.: Наука, 1984. С. 23-41.
2. Герасимов Ю.В. Роль гидрологического режима в формировании скоплений рыб на мелководьях равнинных водохранилищ / Ю.В. Герасимов, С.А. Поддубный. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 1999. 172 с.
3. Поддубный С.А. Гидрологический режим местообитаний рыб в Рыбинском водохранилище // Известия РАН. Серия Географическая. 2006. №1. С. 121–128.

4. Мордухай-Болтовской Ф.Д. Исследования мелководной прибрежной зоны водохранилищ Верхней Волги // Гидробиологический режим прибрежных мелководий верхневолжских водохранилищ / Под ред. Н.В. Буторина. Ярославль: С. 3-12.
5. Матарзин Ю.М. Формирование мелководий камских водохранилищ /Ю.М. Матарзин, Н.Б. Сорокина // Вопросы формирования водохранилищ и их влияния на природу и хозяйство. Вып. 1. Пермь: Изд-во ПГУ, 1970. С. 46-63.
6. Китаев С.П. Экологические основы биопродуктивности озер разных природных зон. М.: Наука, 1984. 207 с.
7. Атлас единой глубоководной системы Европейской части РФ. Т. 2. СПб: ГБУ «Волго-Балт», 2005. 115 с.
8. Атлас единой глубоководной системы Европейской части РФ. Т. 5. СПб: Росречфлот, 2004. 113 с.
9. SAS. Планета (SAS. Planet) 121010. <http://swdb.ru/sasplaneta/download/#.kF1RJbDbsN>.
10. Богословский Б.Б. Общая гидрология (гидрология суши) / Б.Б. Богословский, А.А. Самохин, К.Е. Иванов, Д.П. Соколов. Л: Гидрометеоиздат, 1984. 422 с.
11. Руководство по определению гидрографических характеристик картометрическим способом. Л: Гидрометеоиздат, 1986. 92 с.
12. Рычагов Г.И. Общая геоморфология. М.: Изд-во МГУ. 2006. 416 с.
13. Поволжье. Природа, быт, хозяйство. Путеводитель по Волге, Оке, Вятке, Каме. Л.: 1925. 636 с.
14. Рагозин В. Волга. Атлас. Т. 1. От истока до Оки. СПб.: 1911. 9 с.
15. Поддубный С.А. Современное состояние и экологическое значение уровня воды в верхневолжских водохранилищах // Вода: химия и экология. 2012. №12. С. 9-15.
16. Поддубный С.А. Многолетние изменения площадей и объемов мелководной зоны верхневолжских водохранилищ в зависимости от колебаний уровня воды // Вода: химия и экология. 2013. №8. С. 3-7.

S.A. Poddubnyi

PROTECTED SHALLOWS OF THE UPPER VOLGA RESERVOIRS AND THEIR ECOLOGICAL IMPORTANCE

Types of protected shallows of the Upper Volga reservoirs were detected and classification of the types was carried out. Morphometric data for shallows with normal pond level and under navigational and before-flood level evacuation were estimated.

Key words: protected shallows, water level, morphometry, ecosystem



Характеристика **ТРОФИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ** МАЛЫХ ВОДОЕМОВ СРЕДНЕ-ВОЛЖСКОГО БИОСФЕРНОГО РЕЗЕРВАТА по ФИТОПЛАНКТОНУ

Дана оценка трофического состояния малых водоёмов охраняемых территорий Самарской обл. по уровню биомассы фитопланктона. Охарактеризованы особенности динамики биомассы и состава преобладающих групп водорослей.

О.Г. Горохова*, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник лаборатории экологии малых рек, ФГБУН Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук

нью антропогенной трансформации природной среды в регионе [3, 4].

При прогнозировании, оптимизации условий и разработке эффективных природоохранных и восстановительных мероприятий на водоёмах необходимо наличие сведений об их ненарушенном состоянии [5]. В этом отношении изучение водоёмов особо охраняемых природных территорий того же региона позволяет рассмотреть функционирование водных экосистем в естественных условиях.

Введение

Антропогенное эвтрофирование водоёмов, связанное с поступлением в них избытка биогенных веществ — одна из актуальных проблем современности. Превышение биогенной нагрузки и наступление стадии гипертрофии приводит к нарушению сбалансированности экосистемы природных водоёмов, негативным результатом которого становится изменение условий жизни гидробионтов, ухудшение качества воды, затруднение водопользования. При этом эффекты антропогенного эвтрофирования ярче проявляются в водоёмах замедленного водообмена — озёрах и водохранилищах [1, 2]. Особенно уязвимы в рассматриваемом аспекте малые водоёмы, находящиеся в густонаселённых регионах — в практическом отношении они менее значимы для человека и поэтому менее изучены по сравнению с крупными озёрами и водохранилищами. Однако, в последние десятилетия исследования, проводящиеся на малых водоёмах такого региона как Поволжье, приобретают всё большее значение в связи с высокой степе-

Оценка и контроль качества воды предполагают комплексный мониторинг, включающий контроль гидробиологических показателей, в котором большое значение имеет отслеживание и анализ характеристик фитопланктона — первичного продуцента, участника процесса самоочищения и индикатора состояния водоёма. При определении трофического статуса водного объекта принимают во внимание уровень биомассы фитопланктона и характер её сезонной динамики наряду с величинами первичной продукции, содержанием хлорофилла *a*, и другими, дополняющими друг друга признаками [6, 7].

На территории Средне-Волжского биосферного резервата (Самарская обл.) были проведены исследования целого ряда разнотипных малых водоёмов [8, 9]. Фитопланктон 23 из них был изучен в ходе комплексных гидробиологических работ — определены особенности его состава и проведена сравнительная оценка количественных и структурных характеристик [10]. Цель настоящей работы — дать характеристику трофического статуса, как одного из критериев оценки состояния этих водоёмов, находящихся вне зоны непосредственного антропогенного воздействия.

*Адрес для корреспонденции: o.gorokhova@yandex.ru

Исследованные 23 водоёма находятся на границе лесостепной и степной зон юго-востока европейской части России в пределах Средне-Волжского комплексного биосферного резервата (СВБР), включающего Жигулёвский государственный заповедник, Национальный парк «Самарская Лука» и ряд охраняемых территорий в переходной зоне резервата [11]. В табл. 1 приведены основные характеристики рассматриваемых водоёмов: они различны по происхождению, положению в ландшафтах и сочетанию гидрологических и гидрохимических параметров.

Все водоёмы замкнутые (кроме пойменного) и относятся к морфометрически малым (табл. 1). Для части озёр характерен неустойчивый водный режим с выраженным обмелением и зарастанием в летнее время (Опкан, Лизинка, Серебрянка, Узилово), вплоть до полного пересыхания в отдельные годы (Ужиное, Опкан, Моховое); высшая водная растительность в большинстве водоёмов хорошо развита. Во всех озёрах с глубиной более 2 м (табл. 1) летом наблюдалась устойчивая термическая стратификация. В большинстве водоёмов вода гидрокарбонатно-кальциевая [12-15], в некоторых (Золотьянка, Гудронное 3, Моховое, Журавлиное) выражено преобладание сульфатного иона в течение всего периода открытой воды или весной (Серебрянка, Лизинка). Для рассматриваемых водоёмов по данным гидрохимических исследований [12-15] установлено высокое содержание общего фосфора в воде (табл. 1), по этому параметру, в соответствии с классификацией Vollenweider–Kerekes [17] они отнесены к эвтрофным и гиперэвтрофным. В работе [15] содержатся сведения о средней за период открытой воды концентрации хлорофилла *a* в этих водоёмах; на основе анализа своих данных автор оценивает их трофическое состояние также как эвтрофное и гиперэвтрофное.

В каждом водоёме сбор проб проводили в период открытой воды в течение двух лет: один год ежемесячно, второй — в основные биологические сезоны (весной, летом, осенью). Пробы фитопланктона отбирали батометром Рутнера в месте наибольших глубин, свободном от макрофитов, в поверхностном горизонте и по глубине через 1 м до дна, сгущали фильтрацией через мембранные фильтры. Сбор и обработка проб проведены в соответствии с методами, принятыми при альгологических исследованиях, биомасса вычислена счётно-объёмным способом [18]. Для оценки трофического состояния водоёмов по уровню биомассы фитопланктона применена шкала трофности предложенная И. С. Трифионовой [7], согласно которой выделяют олиготрофный тип водоёмов (биомасса < 1 мг/л), мезотрофный (1-5 мг/л), эвтрофный (5-10 мг/л), высокоэвтрофный (> 10 мг/л).

Уровень биомассы и состав преобладающих групп водорослей

Для рассматриваемых озёр характерен широкий диапазон изменения количественных показателей фитопланктона. Средняя за период открытой воды численность составляла от 0,5-1,6 млн. кл./л в пересыхающих и макрофитных озёрах (Опкан, Лизинка, Ужиное) до 243,3-520,8 млн. кл./л в водоёмах с продолжительным летним «цветением» воды (Клюквенное, Подгорское). В большинстве водоёмов уровень численности зависел преимущественно от развития двух групп: синезелёных (*Cyanoprokaryota*, *Cyanobacteria*) и зелёных водорослей (в основном порядка *Chlorococcales*), участие диатомовых в планктоне было существенно только для пойменного озера (Шелехметское). В сезонном аспекте максимумы численности фитопланктона в большинстве озёр формировались в летний биологический сезон.

Средние значения биомассы фитопланктона также варьировали. Минимальные были отмечены в пересыхающих и мелководных зарастающих озёрах Опкан, Ужиное, Моховое, Лизинка, а также техногенном водоёме Гудронное 4 (табл. 2). Высоких величин биомасса достигала как в озёрах естественного генезиса — карстовых (М. Карстовое, Бездонное), озере-старице (Клюквенное), так и в водоёмах антропогенного происхождения — запрудном (Подгорское), в техногенных (Стрельное 6, Стрельное 7, Гудронное 2). В одном из водоёмов техногенного происхождения (Гудронное 3) были зарегистрированы наибольшие для 23 рассматриваемых озёр средние и максимальные (до 500,0) мг/л величины биомассы. В табл. 2 приведены средние значения биомассы фитопланктона исследованных водоёмов за период открытой воды.

В суммарной биомассе фитопланктона синезелёные и зелёные водоросли, численно преобладавшие в большинстве рассматриваемых озёр, в целом имели меньший удельный вес и доминировали только в отдельных из них. Например, зелёные (*Chlorococcales*) создавали от 20 до 90% биомассы в водоёмах М. Карстовое (июль-октябрь), Гудронное 1 (май-октябрь), Гудронное 2 (июль-август), а синезелёные полностью определяли уровень и динамику биомассы фитопланктона в оз. Клюквенное в летне-осенний период; преобладание мелкоклеточных представителей хлорококковых водорослей и цианопрокариот по биомассе характерно для высокоэвтрофных вод [19, 20]. Диатомовые водоросли доминировали в пойменном оз. Шелехметское. В остальных водоёмах основная роль в создании суммарной биомассы фитопланктона чаще принадлежала фитофлагеллятам из разных отделов. Как отмечено выше, часть ис-

Таблица 1

Основные гидрологические и гидрохимические характеристики изученных водоемов*

| Водоём | Площадь, га | Глубина, м макс./сред. | Прозрачность, м | Цветность, °Pt | pH | Сумма ионов, мг/л | P _{общ.} , мг/л |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------|-----------------|----------------|-----------|-------------------|--------------------------|
| пойменное озеро (ландшафт волжской поймы), «НП Самарская Лука» | | | | | | | |
| Шелехметское 53°23.689' N 49°83.813' E | 28 | 5,7/3,7 | 0,65-1,25 | 62 | 7,8 (7,7) | 342,2 (370,0) | 0,13 (0,2) |
| озёра в местах староречий (ландшафт надпойменной террасы), «НП Самарская Лука» | | | | | | | |
| Клюквенное 53°24.503' N 49°85.066' E | 2,93 | 1,7/1,2 | 0,2-1,0 | 123 | 8,2 (7,5) | 115,1 (111,4) | 0,23 (0,35) |
| Опкан 53°24.683' N 49°85.750' E | 5,87 | 1,2/0,6 | 0,1-0,3 | 176 | 7,5 | 141,7 | 0,26 |
| Лизинка 53°25.859' N 49°89.985' E | - | 0,9/0,6 | до дна | 344 | 6,7 | 147,5 | 1,21 |
| пруды (ландшафт карстующихся возвышенностей), «НП Самарская Лука» | | | | | | | |
| Подгорское 53°32.810' N 50°09.113' E | 0,31 | 2,6/2,0 | 0,3-1,1 | 64 | 8,8 (8,1) | 336,2 (376,3) | 0,48 (0,73) |
| Верхний 53°26.831' N 49°95.666' E | 0,47 | 1,7/0,8 | 0,35-1,0 | 50 | 7,9 | 385,8 | 0,07 |
| Харовое 53°32.037' N 49°68.123' E | 0,04 | 1,9/1,0 | 0,6-1,5 | 54 | 8,1 | 278,3 | 0,32 |
| карстовые (ландшафт карстующихся возвышенностей), «НП Самарская Лука» | | | | | | | |
| Бездонное 53°30.541' N 49°65.583' E | 0,14 | 7,5/5,9 | 0,2-1,1 | 55 | 8,4 (6,5) | 136,3 (175,0) | 0,46 (0,76) |
| М.Карстовое 53°30.512' N 49°65.694' E | 0,02 | 3,5/2,7 | 0,2-0,4 | 54 | 8,2 (6,9) | 101,3 (123,4) | 2,46 (2,12) |
| Серебрянка 53°33.891' N 49°61.528' E | 0,11 | 0,9/0,7 | 0,5-1,1 | 105 | 6,6 | 36,7 | 0,45 |
| Золотянка 53°34.512' N 49°62.399' E | 0,08 | 5,8/2,6 | 0,6-1,25 | 101 | 6,8 (5,9) | 54,0 (59,5) | 0,40 (0,07) |
| Ужиное 53°31.276' N 49°68.287' E | 0,05 | 1,8/1,1 | до дна | 90 | 7,4 | 39,9 | 0,41 |
| техногенные (ландшафт Жигулёвских гор), Жигулёвский заповедник | | | | | | | |
| Гудронное 1 53°38.686' N 49°76.197' E | 0,14 | 3,7/2,9 | 0,4-1,2 | 23 | 6,3 (5,7) | 44,4 (81,6) | 0,04 (0,52) |
| Гудронное 2 53°38.696' N 49°76.893' E | 0,11 | 3,7/3,5 | 0,7-1,1 | 41 | 7,7 (6,4) | 216,4 (416,5) | 0,16 (1,38) |
| Гудронное 3 53°38.677' N 49°76.990' E | 0,05 | 1,5/0,9 | 0,6-0,8 | 31 | 5,0 (5,0) | 123,7 (129,8) | 0,07 (0,20) |
| Гудронное 4 53°38.592' N 49°76.460' E | 0,05 | 1,5/1,0 | 0,05-0,2 | 285 | 5,3 (5,3) | 128,7 (149,6) | 0,05 (0,05) |
| Стрельное 5 53°42.905' N 49°76.845' E | 0,18 | 4,0/3,6 | 0,75-1,3 | 31 | 7,5 (6,7) | 298,3 (489,6) | 0,03 (0,43) |

| Водоём | Площадь, га | Глубина, м макс./сред. | Прозрачность, м | Цветность, °Pt | pH | Сумма ионов, мг/л | P _{общ.} , мг/л |
|----------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------|-----------------|----------------|-----------|-------------------|--------------------------|
| Стрельное 6 53°42.937' N 49°76.896' E | 0,06 | 1,5/1,3 | 0,5-1,0 | 14 | 7,3 (7,3) | 196,3 (206,5) | 0,01 (0,19) |
| Стрельное 7 53°42.503' N 49°76.785' E | 0,07 | 2,0/1,6 | 0,5-1,1 | 14 | 7,5 (6,7) | 212,8 (228,6) | 0,05 (0,35) |
| Стрельное 8 53°42.416' N 49°76.879' E | 0,16 | 3,7/3,5 | 1,0-1,4 | 15 | 7,5 (6,7) | 208,8 (405,6) | 0,06 (0,23) |
| болотные (ландшафт верховых болот), памятник природы «Рачейский бор» | | | | | | | |
| Узилово 53°38.769' N 47°97.588' E | < 0,3 | 1/0,76 | 0,25-0,6 | 71 | 6,9 (6,1) | 85,4 (77,8) | 0,24 (0,71) |
| Моховое 53°38.735' N 47°99.219' E | < 0,2 | 0,7/0,4 | 0,25-0,5 | 164 | 6,1 | 79,2 | 0,07 |
| Журавлиное 53°40.380' N 48°10.381' E | < 7,0 | 1,5/1,2 | 0,3-0,6 | 197 | 6,2 (6,0) | 88,2 (87,0) | 0,05 (0,08) |

*Примечание: данные по химическому составу воды и содержанию общего фосфора приведены по опубликованным в работах [12-15] средним значениям; цифры в скобках — в придонном горизонте. Глубины и изменения величины прозрачности даны по измерениям на станции отбора проб, площадь водного зеркала — по замерам во время максимального наполнения озера. «Гудронные озёра» появились на месте карьеров после разработок битуминозного песчаника, «Стрельные» — глины. Ландшафтное районирование дано по [16].

следованных нами озёр стратифицирована в летние месяцы. Стратификация с формированием вертикальных градиентов температуры и гидрохимических параметров обеспечивает высокую пространственную неоднородность среды обитания в водоёме, в т.ч. и различие в содержании биогенных элементов. Кроме того, 12 озёр относятся к

Ключевые слова: малые водоёмы, фитопланктон, трофическое состояние

мезо- и полигуменозным (табл. 1), в которых повышенная цветность, приводящая к снижению прозрачности и, следовательно, сужению фотической зоны, может выступать как фактор, контролирующий развитие водорослей. Часть водоёмов постоянно или периодически имеет величины pH менее 6 (Золотянка, Серебрянка, Гудронные 1, 3, 4,

Таблица 2

Средняя биомасса (мг/л) фитопланктона в поверхностном (I) и придонном (II) горизонтах исследованных водоёмов и их трофический статус (III)

| Водоём | I | II | III | | I | II | III |
|--------------|-------------|-------------|-----|-------------|-------------|---------------|-----|
| Шелехметское | 25,7 ± 17,9 | 5,5 ± 3,2 | ВЭ | Гудронное 1 | 22,8 ± 9,1 | 14,3 ± 18,8 | ВЭ |
| Клюквенное | 37,4 ± 23,4 | 38,9 ± 65,9 | ВЭ | Гудронное 2 | 29,9 ± 9,5 | 12,8 ± 7,2 | ВЭ |
| Опкан | 0,5 ± 0,6 | – | О | Гудронное 3 | 16,1 ± 17,6 | 145,5 ± 208,4 | ВЭ |
| Лизинка | 1,4 ± 1,1 | – | М | Гудронное 4 | 1,3 ± 1,1 | 1,2 ± 1,1 | М |
| Подгорское | 57,1 ± 46,9 | 22,1 ± 16,4 | ВЭ | Стрельное 5 | 22,4 ± 12,5 | 6,6 ± 4,4 | ВЭ |
| Верхний | 9,8 ± 8,2 | – | Э | Стрельное 6 | 6,7 ± 7,8 | 46,7 ± 43,3 | ВЭ |
| Харовое | 20,6 ± 24,8 | – | ВЭ | Стрельное 7 | 45,1 ± 35,8 | 47,4 ± 31,5 | ВЭ |
| Бездонное | 40,5 ± 25,4 | 10,1 ± 10,9 | ВЭ | Стрельное 8 | 13,3 ± 7,8 | 16,5 ± 25,2 | ВЭ |
| М.Карстовое | 42,7 ± 46,1 | 4,7 ± 4,7 | ВЭ | Узилово | 16,4 ± 14,3 | 11,9 ± 14,6 | ВЭ |
| Серебрянка | 25,1 ± 19,0 | – | ВЭ | Моховое | 4,8 ± 2,8 | – | М |
| Золотянка | 26,3 ± 36,1 | 4,3 ± 2,9 | ВЭ | Журавлиное | 13,7 ± 5,1 | 10,1 ± 4,2 | ВЭ |
| Ужиное | 1,7 ± 1,6 | – | М | | | | |

Примечание: О - олиготрофный, М – мезотрофный, Э – эвтрофный, ВЭ – высокоэвтрофный; прочерк – нет постоянного отбора проб в придонном горизонте мелеющих и пересыхающих озёр.

болотные); в кислых водах развитие водорослей может быть ограничено низкими значениями рН как непосредственно, так и за счет снижения доступности биогенов. В таких условиях преимущество приобретают подвижные и способные к миксотрофии виды, каковыми являются по современным представлениям большинство фитофлагеллят; они, совершая вертикальные миграции, могут успешно эксплуатировать как световые, так и трофические ресурсы в водоёме [21-26]. Для озёр СВБР установлено преобладание фитофлагеллят по биомассе в водоёмах с кислыми условиями, в мезо-, полигуменных и в стратифицированных; кроме того, отмечена ведущая роль жгутиковых форм в фитопланктоне большинства техногенных водоёмов. Биомасса фитофлагеллят часто достигала десятков мг/л, что приводило к формированию сезонных максимумов суммарной биомассы фитопланктона. Наибольший вклад принадлежал, обычно, динофитовым (виды родов *Peridinium* Ehr., *Gymnodinium* Stein, *Ceratium hirundinella* (O.F. Müller) Schrank), компонентом комплекса доминирующих видов были также эвгленовые водоросли (виды родов *Euglena* Ehr., *Trachelomonas* Ehr.), золотистые (виды рода *Dinobryon* Ehr., *Mallomonas caudata* Iwan.) и криптофитовые (виды рода *Cryptomonas* Ehr.).

Оценка трофического состояния

В фитопланктоне большинства рассматриваемых озёр были отмечены существенные сезонные изменения величин биомассы (на 1-3 порядка). Подобное наблюдается в небольших эвтрофных водоёмах, с быстро происходящей сезонной сукцессией и частой сменой массовых видов, обусловленной изменчивостью условий среды [19, 20, 27]. Принимая это во внимание, для оценки трофического состояния рассматривают уровень средних значений биомассы. Большинство исследованных озёр СВБР по этому показателю следует считать эвтрофными и высокоэвтрофными (табл. 2). Характеристика их трофического статуса по средним величинам биомассы в целом совпадает с этой их оценкой, данной по средним концентрациям хлорофилла *a* [15] и содержанию общего фосфора (табл. 2). Отклонения наблюдались только в озёрах с действием факторов, ограничивающих развитие водорослей. Такое исключение составили мелеющие и сильно зарастающие макрофитами озёра (Лизинка, Опкан), а также озёра в которых период развития водорослей прерывается полным пересыханием (Ужиное, Моховое). В этих водоёмах средняя биомасса фитопланктона не превышала 5, 0 мг/л, что соответствует мезотрофии, в оз. Опкан — олиготрофии (табл. 2). К группе водоёмов с низким уровнем биомассы относился один из техногенных (Гудронное 4), с сочетанием таких неблагоприятных для развития водорослей факторов, как низкие значения рН, высокая цветность

и низкая прозрачность (табл. 2); в его планктоне в небольшом количестве развивались почти исключительно фитофлагелляты. В остальных исследованных озёрах повышенная цветность не являлась фактором, регулирующим количественные показатели фитопланктона (табл. 1, 2). По-видимому, её влияние компенсируется малой глубиной, а разнообразие водоёмов по показателю цветности проявляется, в первую очередь, в особенностях таксономического состава фитопланктона. Влияние глубины, как морфометрического фактора, на развитие фитопланктона для большинства исследованных озёр, вероятно, положительное, что наблюдается в неглубоких водоёмах с благоприятными световыми условиями [28]. Как отмечено выше, максимально высокий уровень биомассы был зарегистрирован в самом кислом из исследованных нами озёр (мезоацидном Гудронное 3). Этот факт подтверждает мнение исследователей, что низкие величины рН не всегда приводят к снижению показателей обилия фитопланктона. На фоне упрощения структуры и обеднения видового состава в кислых водоёмах регистрируют формирование монодоминантных сообществ с уровнем биомассы, соответствующим содержанию биогенов [20, 23, 25, 26].

В некоторых водоёмах наблюдалось «цветение» воды. Вызывали его обычно не те виды, которые являются возбудителями «цветения» в водохранилищах Волжского каскада, хотя и они развиваются в исследованных озёрах. Интенсивное зелёное окрашивание чаще отмечалось за счет зелёных водорослей, реже эвгленовых или синезелёных. Например, в водоёмах Гудронное 1, Стрельное 5, М. Карстовое, Клюквенное зеленоватый цвет воде придавали зелёные водоросли порядка Chlocooccales: *Monoraphidium contortum* (Thur.) Kom.-Legn., *Botryococcus braunii* Kütz., *Dactylosphaerium jurisii* Hind., *Micractinium pusillum* Fres, виды родов *Scenedesmus* Meyen, *Dictyosphaerium* Näg. В мезоацидном водоёме Гудронное 3 к окрашиванию воды привело обильное развитие жгутиковых форм — в один год исследований здесь в массе вегетировал представитель зелёных водорослей из порядка Chlamydomonadales (*Chlamydomonas reinhardtii* Dang.), в другой год — эвгленовые (*Euglena mutabilis* Schmitz и *Euglena* sp.). Биомасса фитопланктона в оба года достигала 480-500 мг/л. При окрашивании воды вклад одного-двух доминирующих видов в биомассу фитопланктона часто составлял 90-99%.

Сезонная динамика биомассы

Особенности динамики биомассы фитопланктона учитывают при оценке трофического статуса водоёма — в целом, при повышении уровня трофии число пиков биомассы увеличивается от одного небольшого весеннего максимума, характерного для олиготрофных вод, до нескольких

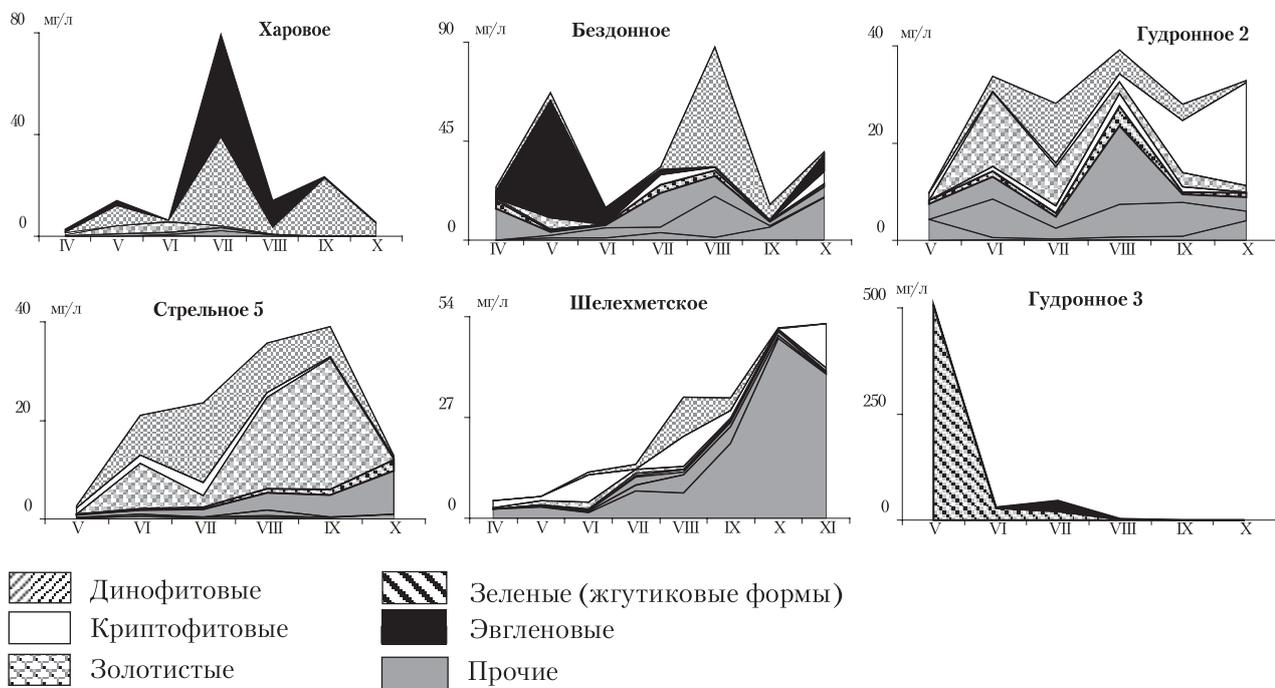


Рис 1. Типы сезонной динамики биомассы фитопланктона в исследованных водоемах

значительных подъёмов, разделённых непродолжительными периодами её снижения с летним максимумом в эвтрофных [19, 20]. Сезонная динамика биомассы фитопланктона в рассматриваемых водоёмах СВБР имеет следующие особенности. Как правило, формировалось несколько подъёмов — весенний, летний и осенний. Первый подъём обычно отмечался ранней весной (апрель-май), затем наблюдалось снижение суммарной биомассы водорослей, которое, помимо вероятного выедания зоопланктоном, было обусловлено сменой массовых видов, происходящей в ходе сезонной сукцессии. Во время этих непродолжительных периодов спада биомассы её значения в поверхностных горизонтах большинства озёр продолжали оставаться на уровне не ниже 5-10 мг/л, а в отдельных (Шелехметское, Стрельное 5, Гудронное 2) наблюдалось почти непрерывное нарастание её величин от весны к осени (рис. 1); всё это указывает на отсутствие биогенного лимитирования. В большинстве озёр наиболее высокие значения биомассы фитопланктона приходились на летний период; в некоторых (М. Карстовое, Серебрянка, Стрельные 6 и 7) отмечалось сопоставимое с ними осеннее (сентябрь-октябрь) увеличение биомассы. Для двух водоёмов (Золотянка и Гудронное 3) было характерно наличие единственного пика биомассы, связанного с существованием

монодоминантных альгоценозов. Наличие одного подъёма биомассы в течение периода открытой воды, нередко являющееся чертой олиготрофных водоёмов [19, 20, 23], а также доминирование фиитофлагеллят свидетельствует, по-видимому, о слабой доступности биогенных элементов для других групп водорослей в этих озёрах, эвтрофных по содержанию общего фосфора (табл. 2). В макрофитных и мелеющих озёрах (Лизинка, Опкан, Ужиное) периодичность развития фитопланктона не имела чётких закономерностей. Типы сезонной динамики биомассы в исследованных водоёмах СВБР приведены на рис. 1.

На озёрах НП «Самарская Лука» — карстовых, пойменном (табл. 1), а также Харовое, Подгорское и Клюквенное — был проведён эпизодический зимний отбор проб. Это позволило установить, что биомасса фитопланктона подо льдом составляла от 0,8 до 108,7 мг/л, а доминирующими группами водорослей были фиитофлагелляты: криптофитовые, эвгленовые и золотистые из числа тех видов, которые были отмечены в планктоне и в период открытой воды. В высокоэвтрофных водах нередко наблюдается круглогодичная вегетация фитопланктона с участием водорослей, способных переходить на гетеротрофный рост [19, 29, 30]. В водоёмах СВБР наиболее высокие значения биомассы зимой были отмечены в планктоне двух карстовых озёр

(сбор проб на них был проведён в декабре, при толщине льда 30 см). В планктоне озера М. Карстовое наблюдалось массовое развитие *Cryptomonas curvata* Ehr., биомасса которого в поверхностном горизонте достигала 108,4 мг/л, на глубине 1 м — 12,3, в придонном горизонте — 7,7 (98-99% от суммарной фитопланктона). В оз. Бездонное доминировал представитель эвгленовых водорослей *Trachelomonas hispida* (Perty) Stein emend. Defl., его биомасса в планктоне составляла 5,5-27,3 мг/л с максимумом на глубине 1 м (доля вида от суммарной биомассы на разных горизонтах — от 69 до 99%). Именно эти два вида в озёрах М. Карстовое и Бездонное формировали затем первые пики биомассы фитопланктона в период открытой воды (в апреле-мае).

Заключение

В результате проведенных исследований были получены характеристики фитопланктона в условиях малых водоёмов, высокоэвтрофных по содержанию общего фосфора:

- ♦ количественные показатели развития водорослей планктона менялись в широком диапазоне значений, однако для большинства озёр был характерен высокий уровень численности и биомассы в среднем за период открытой воды;
- ♦ уровень и динамика численности определялись, преимущественно, развитием синезеленых и зелёных водорослей;
- ♦ основная роль в создании биомассы часто принадлежала фитоплагеллятам, что особенно выражено в озёрах, где условия развития водорослей имели такую специфику как: стратификация, повышенная цветность и низкие значения рН;
- ♦ характер сезонной динамики биомассы, с формированием несколько подъёмов и преобладанием летнего максимума в большинстве озёр, а также наблюдаемое в ряде водоёмов «цветение» воды и развитие фитопланктона в подлёдный период характеризуют условия высокой трофии вод;
- ♦ характеристика трофического статуса озёр по средним величинам биомассы фитопланктона в целом совпадает с этой их оценкой по содержанию общего фосфора
- ♦ полученные данные представляют интерес как фоновые, характеризуя «нормативное» состояние малых эвтрофных водоёмов рассматриваемой территории и могут быть использованы при организации экологического мониторинга водных экосистем в бассейне Волги.

Литература

1. Хендерсон-Селлерс Б. Умирающие озера. Принципы и контроль антропогенного эвтрофирования / Хендерсон-Селлерс Б., Маркленд Х.Р. Л.: Гидрометеоздат, 1990. 280 с.
2. Даценко Ю.С. Эвтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты. М.: ГЕОС, 2007. 252 с.
3. Гелашвили Д.Б. Экологическое состояние водных объектов Нижнего Новгорода / Д.Б. Гелашвили, А.Г. Охачкин, А.И. Доронина, В.И. Колкутин, Е.Ф. Иванов, Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2005. 414 с.
4. Розенберг Г.С. Волжский бассейн: на пути к устойчивому развитию. Тольятти: Изд-во ИЭВБ РАН, 2009. 477 с.
5. Прыткова М.Я. Научные основы и методы восстановления озерных экосистем при разных видах антропогенного воздействия. СПб.: Наука, 2002. 148 с.
6. Михеева Т.М. Оценка величин биомассы фитопланктона в озерах мира // Гидробиол. журн. 1975. Т. 11. № 3. С. 90-104.
7. Трифонова И.С. Экология и сукцессия озерного фитопланктона. Л.: Наука, 1990. 184 с.
8. Голубая книга Самарской области: редкие и охраняемые гидробиоценозы / Под ред. Г.С. Розенберга, С.В. Саксонова. Самара: Изд-во Сам. НИЦ РАН, 2007. 200 с.
9. Ресурсы экосистем Волжского бассейна: в 2 Т. / Отв. ред. Г.С. Розенберг, С.В. Саксонов. Тольятти: Изд-во ИЭВБ РАН «Кассандра», 2008. Т. 1. Водные экосистемы. 286 с.
10. Горохова О.Г. Фитопланктон малых водоёмов Средне-Волжского биосферного резервата. Автореф. дис... канд. биол. наук. Тольятти, 2012. 20 с.
11. Краснобаев Ю.П. Средне-Волжский комплексный биосферный резерват / Ю.П. Краснобаев, Т.Ф. Чап // Степной бюл. 2009. № 26. С. 27-30.
12. Паутова В.Н. Лимнологические исследования в юго-восточной части Самарской Луки. Положение в ландшафте, гидрологические и гидрохимические особенности водоёмов // Изв. Сам.НИЦ. РАН, 2001. Т. 3, № 2. С. 265-273.
13. Розенберг Г.С. Комплексная характеристика некоторых водоёмов юго-восточной части Национального парка «Самарская Лука» / Г.С. Розенберг, В.Н. Паутова, А.П. Поспелов, М.Д. Поспелова, В.И. Номоконова, М.Ю. Горбунов, М.В. Уманская, Е.И. Малиновская, О.Г. Горохова, С.В. Быкова, В.В. Жариков, Е.П. Романова, А.А. Шошин // Бюлл. Самарская Лука, 2006. № 18. С. 38-96.
14. Горохова О.Г. Фитопланктон и условия его развития в болотных озерах юга лесостепного Поволжья (Самарская область) / О.Г. Горохова, В.И. Номоконова // Бюлл. Самарская Лука, 2011. Т. 20. № 2. С. 71-78.

15. Номоконова В.И. Гидрохимический режим и трофическое состояние озер Самарской Луки и сопредельной территории // Изв. Сам. НИЦ РАН, 2009. Т. 11. № 1. С. 155-164.
16. Мельниченко В.Е. Ландшафты Самарской Луки // Бюлл. Самарская Лука. 1991. № 1. С. 45-62.
17. Vollenweider R.A. The loading concept as basis for controlling eutrophication philosophy and preliminary results of the OECD program on eutrophication // Vollenweider R.A., Kerekes I. Progr. Wat. Technol., 1980. V. 12, N.2. P. 5–38.
18. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 240 с.
19. Trifonova I.S. Phytoplankton composition and biomass structure in relation to trophic gradient in some temperate and subarctic lakes of North-western Russia and the Prebaltic // Hydrobiologia, 1998. V. 369-370. P. 99-108.
20. Лаврентьева Г.М. Фитопланктон малых удобряемых озер. М.: Агропромиздат, 1986. 104 с.
21. Гусева К.А. Влияние мутности и цветности на развитие фитопланктона Рыбинского водохранилища // Тез. докл. I съезда ВГБО «Вопросы гидробиологии». М.: Наука, 1965. С. 119.
22. Klug J.L. Positive and negative effects of allochthonous dissolved organic matter and inorganic nutrients on phytoplankton growth // Can. J. Fish. Aquat. Sci., 2002. V. 59. P. 85-95.
23. Корнева Л.Г. Фитопланктон как показатель кислотных условий в небольших лесных озерах // Структура и функционирование экосистем кислотных озер. СПб.: Наука, 1994. С. 65-98.
24. Stewart, A.J. Cryptophytes and other microflagellates as couplers in planktonic community dynamics / Stewart, A.J., Wetzel, R.G. // Arch. Hydrobiol., 1986. V. 106. P. 1–19.
25. Blouin A.C. Patterns of plankton species, pH and associated water chemistry in Nova Scotia lakes // Water, Air, Soil Pollution, 1989. N 46. P. 343-358.
26. Nixdorf B. Potential for remediation of acidic mining lakes evaluated by hydrogeochemical modelling: Case study Grünwalder Lauch (Plessa 117, Lusatia/Germany) / Nixdorf B., Uhlmann W., Lessmann D. // Limnologia, 2010. V. 40. P. 167-174.
27. Охапкин А.Г. Динамика видовой структуры фитопланктона малых водоемов урбанизированных территорий: доминирующие виды и биомасса альгоценозов / А.Г. Охапкин, Н.А. Старцева // Биология внутренних вод, 2004. № 3. С. 38-45.
28. Nixdorf B. Why «very shallow» lakes are more successful opposing reduced nutrient loads / Nixdorf B., Deneke R. // Hydrobiologia, 1997. V. 342-343. P. 269-284.
29. Danilov R.A. Phytoplankton communities at different depths in two eutrophic and two oligotrophic temperate lakes at higher latitude during the period of ice cover / Danilov R.A., Ekelund N.G.A. // Acta Protozoologica, 2001. V. 40. P. 197-201.
30. Бабаназарова О.В. Фитопланктон гипертрофного озера в конце подледной вегетации, многолетняя динамика (оз. Неро, Россия) / О.В. Бабаназарова, С.И. Сиделев, С.В. Шишелева // Тез. докл. междунар. конф. «Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем». СПб.: Любович, 2011. С. 24.

O.G. Gorokhova

CHARACTERISTICS OF TROPHIC STATUS OF SMALL RESERVOIRS IN THE MIDDLE VOLGA BIOSPHERE RESERVE USING PHYTOPLANKTON

The estimation of trophic conditions in small reservoirs located in the protected territories of the Samara region using biomass phytoplankton is given. The parameters of the phytoplankton including season biomass dynamics and taxa of algae dominant groups are characterized.

Key words: small reservoirs, phytoplankton, trophic status

Содержание **ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ** в **ХАРОВЫХ ВОДОРОСЛЯХ** оз. КЕНОН (Забайкальский край)

Приведены результаты анализа содержания 16 металлов в харовых водорослях оз. Кенон Забайкальского края. Показано, что по содержанию Са харовые водоросли являются кальций концентраторами. Наименьший диапазон колебаний значений характерен для металлов группы макроэлементов (Са, К, Mg), а также для Sr, являющегося биоаналогом Са.



Введение

Харовые водоросли — это единственный сохранившийся до нашего времени класс древних растений [1], количество которых в современном мире насчитывает не более 450 видов; в Байкальской Сибири в настоящее время достоверно известно 19 видов [2, 3]. Сведений о накоплении химических элементов водорослями в природных экосистемах мало [5], для водоемов и водотоков Забайкалья имеются некоторые данные о содержании тяжелых металлов в макрофитных водорослях [5], при этом информации о накоплении металлов харовыми водорослями нет. Согласно исследованиям [6] харовые водоросли обладают способностью к наибольшей аккумуляции техногенных элементов.

В настоящее время становится актуальной проблема загрязнения водных экосистем, в частности, оз. Кенон в Забайкальском крае. Оз. Кенон находится в черте г. Чита и используется в качестве водоема-охладителя Читинской ТЭЦ-1. Доминантом растительности данного озера являются харовые водоросли.

Цель работы — изучить содержание металлов в харовых водорослях оз. Кенон.

Б.Б. Базарова*,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук

Материалы и методы исследований

Оз. Кенон — самый крупный водоем Забайкальского края в бассейне р. Амур. Площадь зеркала озера 16,0 км², площадь бассейна 227 км², максимальная глубина 6,8 м, средняя глубина 4,4 м. Озеро подвержено значительной рекреационной и антропогенной нагрузке. С 1965 г. оно используется как водоем-охладитель ТЭЦ-1. Ежегодно на технологические нужды из объема озера отбирается около 500 млн. м³ и сбрасывается после использования свыше 490 млн. м³ воды с измененными характеристиками [7]. Для восполнения потерь воды из оз. Кенон и для регулирования уровня производится закачка воды из р. Ингоды. Количество химических веществ в результате атмосферных выбросов ТЭЦ-1, оседаемых на акваторию озера, составляет 870,7 т. Инфильтрация воды из гидрозолоотвала, расположенного в 3 км к северо-западу от водоема, в оз. Кенон оценивается в 550 м³/ч (13200 м³/сут.). Часть её перехватывается водопонизительными скважинами и возвращается в оборотный цикл гидрозолоудаления, но нередко сбрасывается напрямую в оз. Кенон. Другая часть дренируется естественным путём в долине р. Кадалинки с образованием наледи в приустьевой части, откуда попадает в озеро [8]. Впадающие в озеро

*Адрес для корреспонденции: balgit@mail.ru

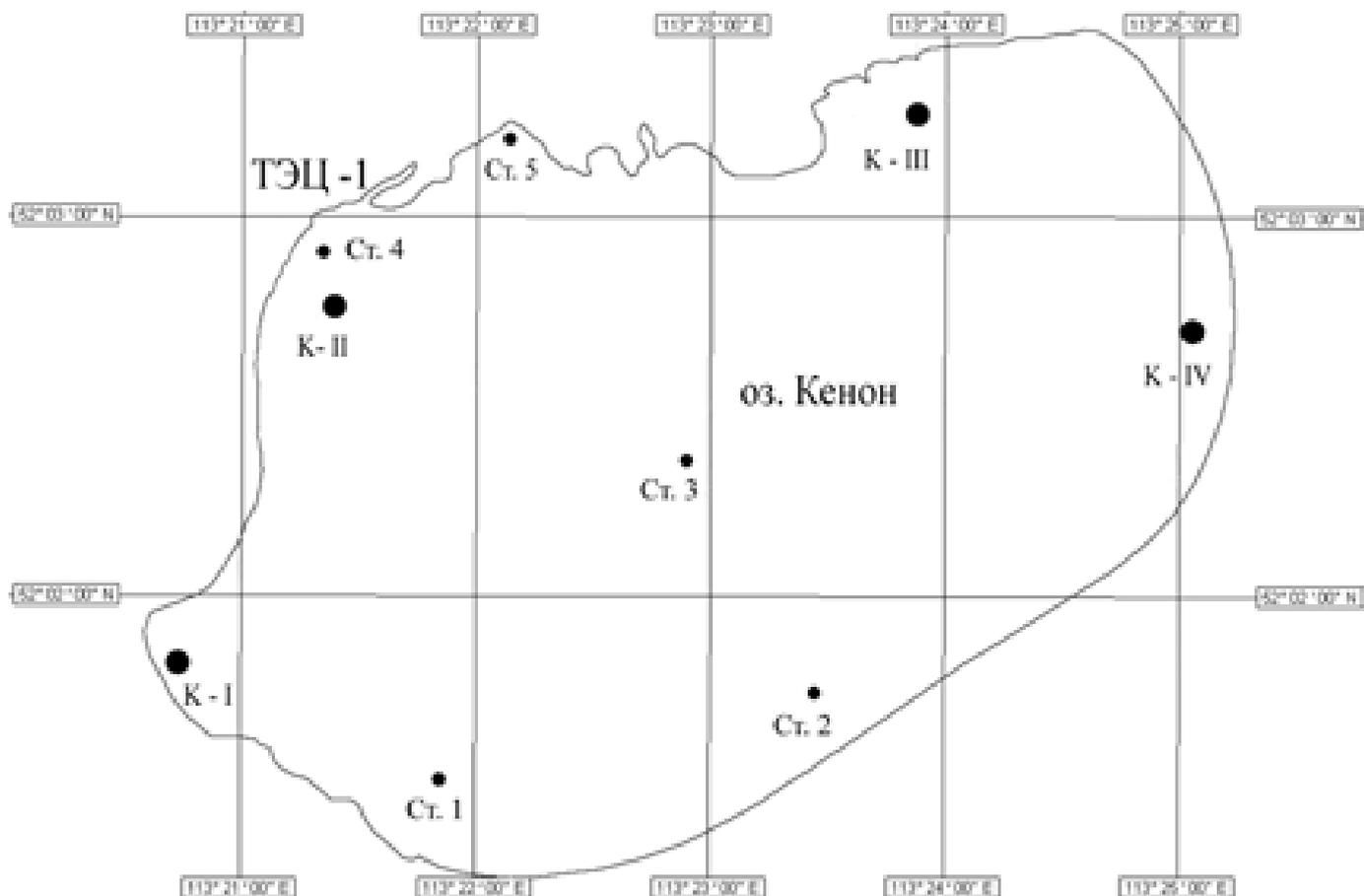


Рис. 1. Карта-схема отбора проб. К-I — IV — постоянные станции; ст. 1 — 4 — дополнительные станции.

ручьи Ивановский, Застебинский (с севера), Кадалинка (с юго-запада) также испытывают антропогенную нагрузку. За период эксплуатации озера изменился состав воды с гидрокарбонатно-натриево-магниевого на гидрокарбонатно-сульфатный трехкомпонентный по катионам с примерно равным соотношением между ними, нередко с преобладанием кальция [7]. С 2011 г. состав воды характеризуется как хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-натриево-магниевый [9].

В 2011 г. нами проведена гидробиологическая съемка растительности оз. Кенон, маршрутным методом, в ходе которой отобраны укусы харовых водорослей на 4 постоянных (К-I, К-II, К-III, К-IV) и на дополнительных станциях (рис. 1). Харовые водоросли собирали дночерпателем Петерсена с площадью захвата 0,025 м². В тексте фитомасса дана в абсолютно-сухом весе.

На постоянных станциях определено содержание химических элементов харовых водорослей. Для этого отобранные расте-

ния очищали от посторонних примесей, высушивали до воздушно-сухого состояния и растирали. Навеску растительного материала 0,1 г помещали в стеклоглеродные тигли, приливали 2 мл концентрированной HNO₃ и 1 мл H₂O₂ и оставляли на сутки. Через сутки раствор выпаривали, в сухой остаток приливали 1 мл концентрированной HNO₃ и 0,5 мл H₂O₂ и снова выпаривали досуха. Затем снова приливали 1 мл концентрированной HNO₃ и 0,5 мл H₂O₂ и выпаривали досуха. К полученному сухому остатку приливали 10 мл 10% HNO₃ и прогревали до полного растворения осадка. Растворы охлаждали до комнатной температуры, переносили в пробирки на 50 мл и доводили до метки 2% HNO₃, закрывали крышками и тщательно перемешивали. Концентрации металлов: Ca, Mg, K, Fe, Sr, Mn, Ti, Zn, Cu, Ni, V, Cr, Pb, Co, Cd, Hg (всего 16 элементов) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) прибор CP-MS Elan

Таблица 1

Средняя фитомасса (г/м²) харовых водорослей оз. Кенон в 2011 г.

| | К-I | К-II | К-III | К-IV | Ст. 1 | Ст. 2 | Ст. 3. | Ст. 4. |
|---------------------------------------------|---------|--------|---------|-------|--------|---------|--------|--------|
| <i>Chara tomentosa</i> | 1711,2 | | | | | | | |
| <i>Nitella flexilis</i> var. <i>fryerin</i> | | 606,36 | | | | | | |
| <i>Chara fragilis</i> | | | 1941,84 | 528,2 | | | | 140,99 |
| <i>Chara</i> sp. | | | | | 189,72 | 1108,56 | 0,1 | |
| Глубина, м | 1,0-2,0 | 3,5 | 2,5 | 3,5 | 2,0 | 3,0 | 4,7 | 2,0 |

Примечание: (незаполненные столбцы – нет других видов)

DRC II PerkinElmer (США) в лаборатории Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина г. Хабаровск.

Харовые водоросли определены в ЦСБС, и ИВЭП СО РАН, г. Новосибирск

Результаты и их обсуждение

Врастительности оз. Кенон доминируют харовые водоросли, представленные 4 видами 2 семейств. На северном (ст. К-III), восточном (ст. К-IV) и южном побережьях озера доминируют сообщества *Chara fragilis* Desv. (рис. 1). Чистые группировки *Chara tomentosa* L. распространены по юго-западному (ст. К-I) и северному участкам озера (ст. 5), от уреза воды до 2,5 м (рис. 2), их фитомасса достигает значительных величин (табл.1). В северо-западной части озера (К-II), на глубинах 3,0–4,0 м, плотные груп-



Рис. 2. *Chara tomentosa* L. на ст. 5 в оз. Кенон (глубина 0,3 м).

пировки образуют сообщества *Nitella flexilis* var. *fryerin* Cr. et B.-W., на глубинах 2,0 м произрастает *Ch fragilis* (табл.1). В центре озера на глубинах 4,0 м встречаются куртины *Chara* sp. и *Nitella* sp. По южному побережью озера (ст. 1 и 2) также преобладают харовые (табл. 1).

Сравнительный анализ наших данных с литературными показывает, что по сравнению с данными 1976 г. (393 г/м²) [10] и 1986 г. (598 г/м²) [11] средняя фитомасса харовых водорослей к 2011 г. увеличилась (893,39 г/м²).

Количественное содержание изученных химических элементов в харовых водорослях оз. Кенон по станциям приведено в табл. 2., из которой видно, что максимальная концентрация наблюдается для Са, довольно высокие значения характерны для К и Mg, минимальные для Cd и Hg.

При этом Са, К, Mg и Sr характеризуются низкой вариабельностью значений между станциями отбора, Са преобладает на ст. К-III; К – на ст. К-I; Mg и Sr – на ст. К-IV. Функция данных элементов в растениях строго специфична. Кальций относится к той группе элементов, которые не реутилизируются, а накапливаются в клетках в течение жизни растений и откладываются в виде карбонатов, как инкрустации на листьях. Согласно [12], харовые водоросли следует считать не кальцефилами, а кальций концентраторами. Калий, в основном, содержится в цитоплазме и вакуолях клеток. Магний является основным химическим элементов в молекулах хлорофилла [13]. Стронций – это элемент, близкий по свойствам Са и включающийся в соответствующие звенья биогеохимической миграции [14].

Среди тяжелых металлов высокие значения выявлены для Fe и Mn. При этом содержание Fe на ст. К-I в 3 раза выше, чем

Таблица 2

Содержание химических элементов (мг/кг сухого веса) в харофитах оз. Кенон в 2011 г.

| | К-I | К-II | К-III | К-IV |
|----|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | <i>Chara tomentosa</i> | <i>Nitella flexilis</i> | <i>Chara fragilis</i> | <i>Chara fragilis</i> |
| Ca | 84 258,31 | 85 400,81 | 99 633,81 | 86 595,81 |
| K | 14 596,5 | 12 557,9 | 8 660,2 | 10 039,9 |
| Mg | 5 271,22 | 6 825,07 | 6 595,02 | 7 213,12 |
| Fe | 3 419,05 | 2 756,93 | 1 656,75 | 1 179,10 |
| Sr | 1 280,29 | 1 559,18 | 1 624,55 | 1 732,93 |
| Mn | 298,20 | 1 675,39 | 525,25 | 421,68 |
| Ti | 250,01 | 538,86 | 37,67 | 21,49 |
| Zn | 43,23 | 45,48 | 45,40 | 31,14 |
| Cu | 17,50 | 18,90 | 18,75 | 12,32 |
| Ni | 11,77 | 14,00 | 10,89 | 8,78 |
| V | 11,79 | 11,63 | 4,93 | 1,79 |
| Cr | 9,10 | 4,59 | 1,94 | 0,85 |
| Pb | 3,99 | 4,91 | 2,42 | 1,47 |
| Co | 2,53 | 4,01 | 1,70 | 1,19 |
| Cd | 0,07 | 0,07 | 0,02 | 0,02 |
| Hg | 0,01 | 0,06 | 0,01 | < 0,001 |

на ст. К–IV, где содержание Fe меньше Sr. По сравнению с концентрацией Fe в харофитах оз. Большое Балбанты (8299-15150 мг/кг) [4] наши значения существенно ниже. Но они сопоставимы с содержанием Fe в рдестах вдхр. Бугач, Красноярский край (1917,7 мг/кг) [15]. Содержание Mn максимально на ст. К-II, оно в 5 раз выше значений по ст. К-I, в 3 раза выше данных по ст. К-III и К-IV. Наши значения вполне укладываются в рамки величин, выявленных для харовых водорослей озер Белоруссии, в которых концентрация Mn колеблется: от следовых до 3180 мг/кг сухого веса [6].

Наибольший диапазон значений отмечен для Ti (табл.2). Так, его концентрация на ст. К-II в 24 и 14 раз выше, чем на ст. К–IV и К–III, соответственно. По сравнению с литературными сведениями данные по оз. Кенон характеризуются более высокими величинами и более широкими пределами колебаний. Для харовых озер Белоруссии максимальное содержание Ti составляет 100-130,0 мг/кг, а среднее фоновое содержание в гидрофитах 8 мг/кг [6, 16]. Содержание Zn и Cu в харовых водорослях на станциях оз. Кенон колеблется в 2 раза. При этом наши значения находятся на уровне данных по оз. Б. Балбанты (Zn 28,84–42,86 мг/кг; Cu

15,04–17,49 мг/кг) [4]. Среднее фоновое содержание Cu в гидрофитах относительно содержание Cu в чистых водоемах Белоруссии составляет 3,5 мг/кг сухого веса и Zn – 1,4 мг/кг сухого веса [6, 16].

Содержание Ni колеблется не значительно и вполне укладывается в рамки литературных данных. Согласно [16], содержание Ni может колебаться от следовых количеств до 41 мг/кг. Концентрация Ni в *N. flexilis* (14 мг/кг) оз. Кенон сравнимо с концентрацией в *Nitella opaca* (11,0 мг/кг) из оз. Б. Балбанты [4].

Довольно широкий диапазон значений концентраций выявлен для Cr и V. Содержание Cr и V на ст. К- I, соответственно, в 10 и 6 раз выше, чем на ст. IV. Среднее фоновое значение V в гидрофитах составляет 3,6 мг/кг, максимально зарегистрированное – около 19 мг/кг [16]. Содержание Cr у водных растений в среднем 0,3 мг/кг, однако у гидрофитов, произрастающих вблизи промышленных городов, зафиксированы высокие концентрации Cr, в 125 раз превышающие средние фоновые значения [4, 16].

Содержание Pb и Co максимально на ст. К-II, по станциям оно колеблется в 3 раза. При этом концентрация Pb в оз. Кенон выше таковой у гидрофитов в относительно чистых водоемах Белоруссии (2,4 мг/кг), но ниже, чем у гидрофитов, произрастающих вблизи промышленных городов (6–56 мг/кг) [16]. Содержание Co укладывается в диапазон значений, полученных для харовых водорослей оз. Б. Балбанты (0,093–11,7 мг/кг) [4], но несколько ниже данных по рдестам вдхр. Бугач (1,5 мг/кг) [15].

Более широкий диапазон колебаний выявлен для Ti – в 24 раза, для V – 10 раз, для Cr и Hg в 6 раз, для Mn в 5 раз, для Fe, Pb и Co в 3 раза, а для Zn и Cu в 2 раза. Концентрация Cd в харовых оз. Кенон ниже литературных данных. Например, в гидрофитах Канады содержание Cd может достигать 3,02 мг/кг [17], в харовых водорослях оз. Б. Балбанты колеблется в пределах 0,45-1,44 мг/кг [17]. Содержание ртути в харовых водорослях оз. Кенон существенно больше, чем в макрофитах озер Алтайского края (0,008 мг/кг) [18].

Таким образом, результаты исследований харовых водорослей оз. Кенон показывают более узкий диапазон колебаний значений для макрокомпонентов Ca, Mg, K, Sr. Более широкий диапазон колебаний выявлен для Ti – в 24 раза, для V – 10 раз, для

Сг и Hg в 6 раз, для Mn в 5 раз, для Fe, Pb и Co в 3 раза, а для Zn и Cu в 2 раза.

Сравнительный анализ содержания тяжелых металлов по станциям отбора показал, что на ст. К-II, наблюдаются максимальные концентрации 9 элементов: Mn, Ti, Zn, Cu, Co, на ст. К-I – V и Сг. Как известно [19, 20], концентрация металлов в одних и тех же видах водных растений может варьировать в водоеме в зависимости от антропогенной нагрузки на участке. В оз. Кенон ст. К-II расположена вблизи сброса сточных вод ТЭЦ-1, ст. К-III – район с максимальной рекреационной нагрузкой, ст. К-I находится в устье р. Кадалинки, куда поступают дренажные воды золошлакоотвала. С другой стороны, высокое накопление элементов может быть связано с физиологическими особенностями видов рода *Nitella*. Для оз. Б. Балбанты, выявлена большая способность к поглощению тяжелых металлов у видов рода *Nitella* по сравнению с видами рода *Chara* [4]. Сравнительный анализ рядов содержания химических элементов в харовых водорослях с данными по *E.canadensis* Michx [21] и *Cladophora fracta* (Mühl. Ex Vahl.) Kütz [5] оз. Кенон показывает общую закономерность в накоплениях элементов. При этом концентрация тяжелых металлов в харовых водорослях и в *E. canadensis* заметно ниже данных по *Cl.fracta* (табл. 3). Исключение составляет для харовых Sr и Hg; в *E. canadensis* отмечены высокие значения Cd. В целом концентрации металлов в растениях оз. Кенон, убывают в следующем порядке. Харовые водоросли:

К-I: Ca > K > Mg > Fe > Sr > Mn > Ti > Zn > Cu > Ni > V > Cr > Pb > Co > Cd > Hg,

К-II: Ca > K > Mg > Fe > Mn > Sr > Ti > Zn > Cu > Ni > V > Pb > Cr > Co > Cd > Hg,

К-III: Ca > K > Mg > Fe > Sr > Mn > Zn > Ti > Cu > Ni > V > Pb > Cr > Co > Cd > Hg,

К-IV: Ca > K > Mg > Sr > Fe > Mn > Zn > Ti > Cu > Ni > V > Pb > Co > Cr > Cd > Hg.

E. canadensis [21]:

К-I: Ca > Mg > K > Fe > Mn > Sr > Ti > Zn > Cu > Ni > V > Cr > Pb > Co > Cd > Hg,

К-I:I Ca > Mg > Fe > Mn > K > Sr > Ti > Zn > Cu > Ni > Cd > V > Co > Pb > Cr > Hg.

Ключевые слова: харовые водоросли, металлы, оз. Кенон

Cladophora fracta [5]:

К-I: Fe > Mn > Sr > Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Co > As > Cd > Mo > Hg,

К- II: Fe > Mn > Sr > Zn > Cu > As > Ni > Cr > Pb > Co > Mo > Cd Hg.

Анализ рядов содержания элементов в растениях оз. Кенон и данных, полученных для других водоемов [4, 6, 19], согласуются с общими закономерностями биоаккумуляции этих элементов растительностью природных водоемов. Например, в *Ch. vulgaris* из оз. Б. Балбанты [4], наблюдается следующий порядок:

Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Co > Cd.

Для 33 видов водных растений озер Белоруссии [6] выявлен следующий ряд:

Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Co > Cr > Ni > Cd.

В растениях водоемов г. Санкт-Петербурга [19] концентрации элементов убывают в следующем порядке: Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Ni > Pb.

Заключение

Результаты исследований показали, что содержание большинства изученных металлов в харовых водорослях оз. Кенон

Таблица 3

Диапазоны содержания тяжелых металлов (мг/кг) в водных растениях оз. Кенон

| | Харовые водоросли | <i>Elodea canadensis</i> [20] | <i>Cladofora fracta</i> [5] |
|----|-------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Fe | 1179,01-3419,05 | 705,31-2394,89 | 4720,0-15170,0 |
| Mn | 298,2-1675,4 | 398,8-1736,74 | 520,0-2 570,0 |
| Sr | 1280,9-1 732,93 | 362,06-375,57 | 135,45-662,25 |
| Zn | 31,14-45,48 | 31,1-34,59 | 76,79-507,94 |
| Cu | 12,32-18,90 | 6,89-16,21 | 10,25-114,17 |
| Ni | 2,91-14,0 | 3,85-10,78 | 6,44-27,99 |
| Cr | 1,04-9,10 | 1,66-3,30 | 2,56-20,30 |
| Pb | 1,39-4,91 | 1,06-3,35 | 2,94-11,42 |
| Co | 1,7-4,01 | 1,04-3,62 | 2,53-9,93 |
| Cd | 0,02-0,13 | 0,20-7,59 | 0,28-0,63 |
| Hg | 0,00-0,06 | 0,003-0,04 | 0,001-0,02 |

не превышает значений, полученных для гидрофитов некоторых российских и зарубежных водоемов. Только по двум металлам (Ti и Ng) отмечено превышение концентраций. По содержанию Са харовые водоросли могут быть отнесены к кальций концентраторам. Наименьший диапазон колебаний значений характерен для металлов группы макроэлементов (Ca, K, Mg), а также для Sr, являющегося биоаналогом Са. Существенное влияние на концентрации тяжелых металлов в харофитах оказывают особенности прилегающей территории. Построенные ряды содержания тяжелых металлов оз. Кенон согласуются с общими закономерностями биоаккумуляции этих элементов растительностью водоемов.

Автор выражает благодарность П.В. Матофонову за помощь в отборе проб, Р.Е. Романову и Л.М. Киприяновой за помощь в определении видов.

Исследования проведены при поддержке гранта РФФИ № 11-04-98064-р_сибирь_а и проекта СО РАН VIII.79.1.2. «Динамика природных и природно-антропогенных систем в условиях изменения климата и антропогенной нагрузки (на примере Забайкалья)».

Литература

1. Голлербах М.М. Определитель пресноводных водорослей СССР. / М.М. Голлербах, Л.К. Красавина. Л: Наука, 1983. 190 с.
2. Романов Р.Е. Харовые водоросли (Charales: Streptophyta) юга Западной Сибирской равнины // Растительный мир Азиатской России. 2009. №1 (3). С. 19–30.
3. Романов Р.Е. Харовые водоросли (*Streptophyta: Charales*) Байкальской Сибири / Р.Е., Романов, В.В. Чепинога, Б.Б.Базарова, В.С. Вишняков, Л.М. Киприянова // Тез. докл. II (X) Международной Ботанической конференции молодых ученых в Санкт-Петербурге. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. С. 38.
4. Патова Е.Н., Содержание тяжелых металлов в воде и их накопление в водорослях макрофитных на примере горно-долинного озера (Приполярный Урал) / Е.Н. Патова, И.Н. Стерлягова // Вода: химия и экология. 2012. №5. С. 114–121.
5. Куклин А.П. Содержание тяжелых металлов в макроводорослях водоемов и водотоков Забайкалья // Минералогия и геохимия ландшафта горных территорий. Современное минералообразование: Труды IV Всерос. симп. и X Всерос. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита: Поиск, 2012. С. 58–60.
6. Гигевич Г.С. Высшие водные растения Беларуси: Эколого-биологическая характеристика, использование и охрана / Г.С. Гигевич, Б.П. Власов, Г.В. Вынаев. Минск: БГУ, 2001. 231 с.
7. Итигилова М.Ц. Экология городского водоема / М.Ц. Итигилова, А.П. Чечель, Л.В. Замана и др. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. 260 с.
8. Замана Л.В. Основные выводы об изменении состояния озера Кенон по результатам гидрохимических исследований / Л.В. Замана, Л.И. Усанова // Аналитическая записка «Анализ результатов исследований по оценке состояния озера Кенон и его водосбора, мероприятия по его охране и рациональному природопользованию». Чита: ИПРЭК СО РАН. 2006. №297. С. 11–18.
9. Усанова Л.И. Современное химико-экологическое состояние оз. Кенон — водоема-охладителя Читинской ТЭЦ-1 // Геохимическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: матер. Всерос. конф. с уч. иностр. учен. Томск: Изд-во НТЛ. 2012. С. 179–181.
10. Владимирова З.Ф. Водная растительность и ее регулирование в водоеме — охладителе Читинской ГРЭС (оз. Кенон) // Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. 1979. С. 113–114.
11. Золотарева Л.Н. Водная растительность озера Кенон и ее динамика (Восточное Забайкалье): Автореф. дис... канд. биол. наук. Улан-Удэ. 1998. 19 с.
12. Свириденко Б.Ф. Флора и растительность водоемов Северного Казахстана.. Омск: Изд-во ОГПУ. 2000. 196 с.
13. Лукина Л.Ф. Физиология высших водных растений / Л.Ф. Лукина, Н.Н. Смирнова. Киев: Наук. думка, 1988. 188 с.
14. Куликов Н.В., Роль пресноводных растений в процессах соосаждения стронция-90 с карбонатом кальция / Н.В. Куликов, С.А. Любимова, Н.А. Тимофеева // Экология. 1970. №4. С. 55–58.
15. Иванова Е.А. Содержание металлов в высших водных растениях в небольшом сибирском водохранилище / Е.А. Иванова, О.В. Анищенко, И.В. Грибовская, Г.К. Зиненко, Н.С. Назаренко, В.Г. Немчинов, И.В. Зуев, А.П. Аврамов // Сибирский экологический журнал. 2012. №4. С. 485–495.
16. Садчиков А.П. Гидробиология: прибрежно-водная растительность: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений / А.П. Садчиков, М.А. Кудряшов. М: Академия, 2005. 240 с.
17. Pip E., Stepaniuk J. Cadmium, copper and lead in sediments and aquatic macrophytes in the Lower Nelson River System, Manitoba, Canada. I Interspecific differences and macrophyte — sediment

relations / E. Pip., J. Stepaniuk // Arch. Hydrobiol. 1992. V. 124. №3. P. 337-355.

18. Леонова Г.А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов / Г.А. Леонова, В.А. Бобров. Новосибирск: Изд-во «Гео», 2012. 314 с.

19. Куриленко В.В. Эколого-биогеохимическая роль макрофитов в водных экосистемах урбанизированных территорий (на примере малых водоемов) Санкт-Петербурга / В.В. Куриленко, Н.Г. Осмоловская // Экология. 2006. №3. С. 163 -167.

20. Гришанцева Е.С. Распределение микроэлементов в высшей водной растительности Ивановского водохранилища / Е.С. Гришанцева, Н.С. Сафронова, Н.В. Кирпичникова, Л.П. Федорова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. №3. С. 223 -231.

21. Базарова Б.Б. Содержание химических элементов в элодее канадской (Забайкалье) / Б.Б. Базарова, З.Б. Бактыбаева // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2012. №4 (21). С. 27-32.

B.B. Bazarova

CHEMICAL ELEMENT CONTENTS IN CHARAPHYTA OF THE KENON LAKE (THE TRANSBAIKAL REGION)

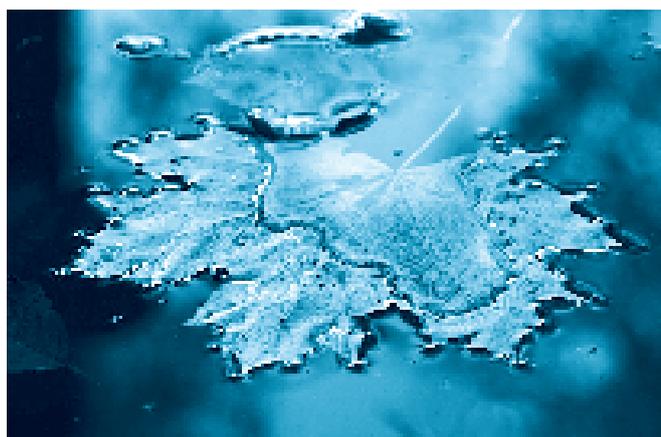
Analysis results of 16 metal contents in Charaphyta of the Kenon Lake of the Transbaikal region are reviewed. It is shown that the algae are calcium-concentrators. It is found that macro-element metals (Ca, K and Mg) and Sr which is bioanalogue of Ca have minimal variation of their content.

Key words: Charaphyta, metals, Kenon Lake



ЗООПЛАНКТОН некоторых ПРИТОКОВ (Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса) СРЕДНЕЙ и НИЖНЕЙ ВОЛГИ

Выявлен видовой состав зоопланктона некоторых рек Самарской области: Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса. Для каждого водоема приведены трофическая структура и количественные показатели гидробионтов. Показан вклад видов-вселенцев. Характеристики трофического статуса позволили отнести исследованные водоемы к мезотрофному (III класс) – гипертрофному (VI класс) типам, что характеризует их воды как умеренно загрязненные – очень загрязненные.



Введение

Реки — наиболее распространенный и многочисленный тип водных объектов на земле. Так, только в Европейской части России насчитывается более 665 тыс. небольших рек, общая длина русел которых превышает 2,3 млн. км. Особенности средних рек во многом определяют своеобразие биоценозов, а также гидрологического и гидрохимического режимов более крупных водных систем, в которые они впадают [1, 2].

Водотоки (реки Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса), где были проведены основные работы, имеют весьма сложную мозаичную структуру с разнообразием биотопов, созданных как гидролого-морфометрическими особенностями самих рек, так и неотъемлемыми элементами биоты — водными и околоводными растениями и животными, а также антропогенными факторами.

На реках отмечаются участки, характеризующиеся различиями в скорости течения. Наблюдается чередование быстро- и

О.В. Мухортова*, кандидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук

медленнотекущих участков, закрытых пологом леса или открытых, зарастающих или не зарастающих макрофитами. Для каждого из этих участков характерны сообщества, отличающиеся специфичным видовым составом, количественным обилием и трофической структурой. Однако закономерности формирования сообществ на этих участках недостаточно изучены.

Население, проживающее на берегах малых водотоков, использует их воды для питьевого, хозяйственно-бытового водоснабжения, туризма, рыбной ловли. Широкое использование рек ставит серьезные вопросы оценки их экологического состояния. Антропогенное воздействие вызывает мощные изменения состояния поверхностных вод и его негативные последствия на малых реках видны раньше и резче, чем на других экосистемах [3]. При этом нарушается естественный режим стока, меняется характер русловых процессов и жизнедеятельности сообществ водных организмов, что ведет к ухудшению качества воды [1].

Цель работы — исследование формирования видовой состава, трофической структуры и распределения сообществ зоопланктона некоторых рек (Самара, Большой

*Адрес для корреспонденции: muhortova-o@mail.ru

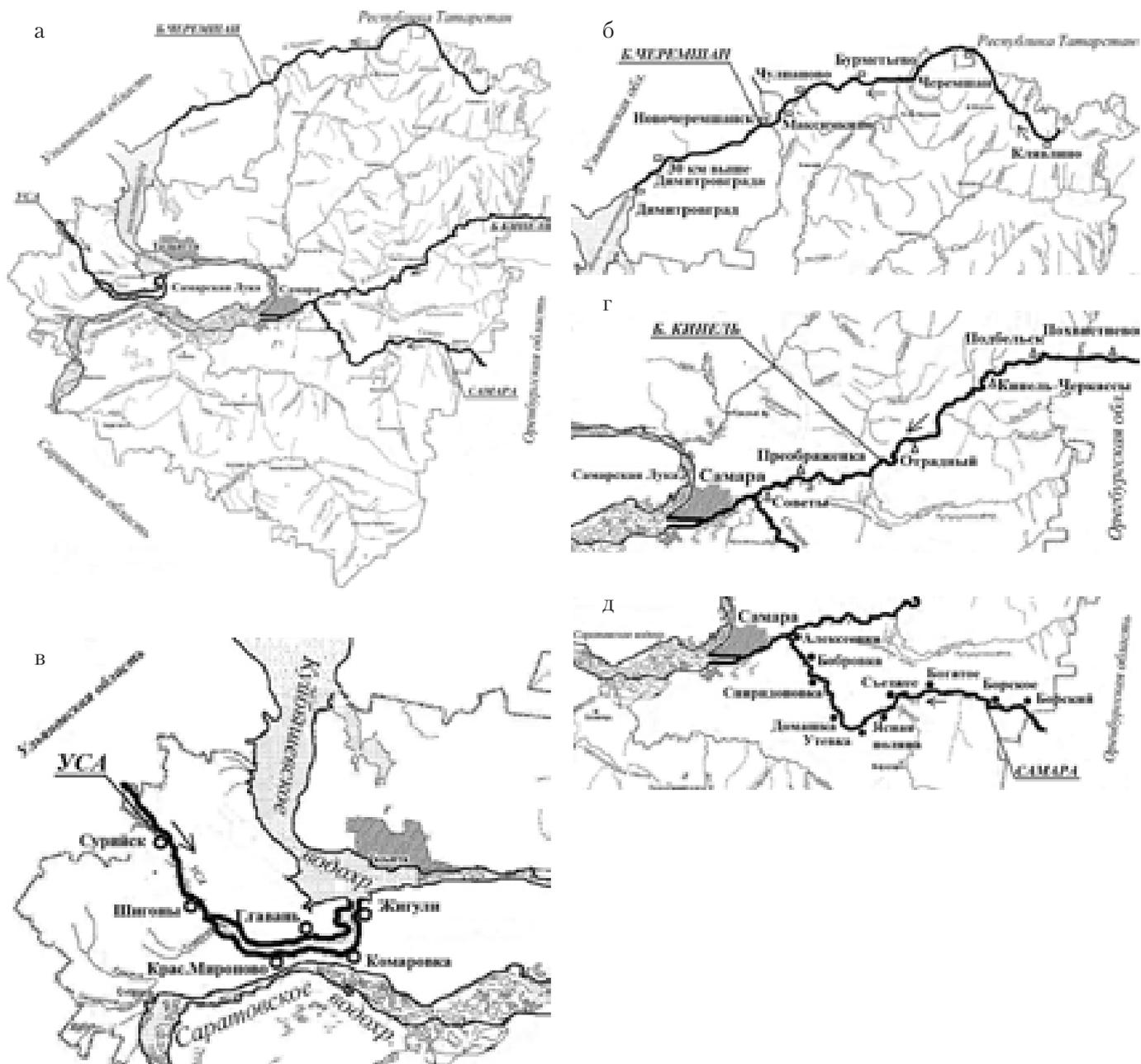


Рис. 1. Карта-схема района исследований и точки отбора проб: а – общий вид; б (□) – р. Большой Черемшан; в (○) – р. Уса; г (Δ) – р. Большой Кинель; г (●) – р. Самара.





Рис. 2. Реки Самара (а), Большой Кинель (б), Большой Черемшан (в), Уса (г).

Кинель, Большой Черемшан, Уса) бассейна Средней и Нижней Волги в изменяющихся условиях среды в результате естественно-гидрологического и антропогенного влияния.

Материалы и методы исследования

Изучение зоопланктона рек Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса проводилось в составе комплексной экспедиции сотрудников ИЭВБ РАН июле и августе 2012 г. (рис. 1, 2).

За все время наблюдений нами было исследовано 30 станций. Всего отобрано и обработано 39 количественных и 10 качественных проб зоопланктона из разнотипных рек и различных биотопов в них, а именно: р. Самара — 10; р. Большой Кинель — 6; р. Большой Черемшан — 8; р. Уса — 15 проб (рис. 2).

Исследования гидробионтов проводили по стандартным гидробиологическим методикам [4]. Пробы зоопланктона (пелагиаль 10 л и литораль 27,5 л) концентрировали,

фильтруя воду через газ с размером ячеек 64 мкм. Фиксировали материал 4% раствором формалина. Камеральную обработку проб проводили по стандартной методике. При определении таксономической принадлежности организмов учитывались не только виды, но и морфы. Для видовой идентификации зоопланктона использовались определители [5-27].

Состояние зоопланктона оценивали по численности (N , экз./м³), биомассе (B , мг/м³) и продукции (P , кал/(м³×сут)). Расчеты ансамбля экологических параметров развития зоопланктона выполнены с применением модуля экологического анализа «FW-Zooplankton», разработанного в лаборатории экологии водных беспозвоночных ИБВВ РАН [28].

Как известно, для оценки качества вод используются различные показатели: видовое богатство или число видов в определенных таксономических группах, структурные показатели сообщества, функциональные показатели и собственно биотические индексы [14, 29].

Таблица 1

Видовой состав зоопланктона исследованных автором рек Самарской области

| Номер | Видовой состав зоопланктона | Реки | | | |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------|-----------|-------------|-----|
| | | Самара | Б. Кинель | Б. Черемшан | Уса |
| Коловратки (Rotifera) | | | | | |
| 1 | <i>Brachionus angularis</i> Gosse, 1851 | + | + | | |
| 2 | <i>Brachionus bennini</i> Leissling, 1924 | + | + | | |
| 3 | <i>Brachionus calyciflorus amphiceros</i> (Ehrenberg, 1838) | + | | | |
| 4 | <i>Brachionus calyciflorus anuraeformis</i> (Brehm, 1909) | + | | | |
| 5 | <i>Brachionus calyciflorus calyciflorus</i> Pallas, 1776 | + | + | + | |
| 6 | <i>Brachionus calyciflorus dorcas</i> Gosse, 1851 | + | | | |
| 7 | <i>Brachionus calyciflorus spinosus</i> Wierzejski, 1891 | + | | | |
| 8 | <i>Brachionus diversicornis diversicornis</i> (Daday, 1883) | + | | + | |
| 9 | <i>Brachionus diversicornis homoceros</i> (Wierzejski, 1891) | + | | + | |
| 10 | <i>Brachionus nilsoni</i> Ahlstrom, 1940 | + | | | |
| 11 | <i>Brachionus quadridentatus ancylognathus</i> Schmarda, 1859 | + | | | |
| 12 | <i>Brachionus quadridentatus brevispinus</i> Ehrenberg, 1832 | + | | + | |
| 13 | <i>Brachionus quadridentatus chuniorbicularis</i> (Skorikov, 1894) | + | | + | |
| 14 | <i>Brachionus quadridentatus quadridentatus</i> Hermann, 1783 | + | + | + | |
| 15 | <i>Brachionus urceus</i> (Linnaeus, 1758) | + | | | |
| 16 | <i>Collurela collurus</i> (Ehrenberg, 1830) | + | | | |
| 17 | <i>Dissotrocha aculeata</i> (Ehrenberg, 1832) | + | + | | + |
| 18 | <i>Euchlanis dilatata</i> Ehrenberg, 1832 | + | + | + | + |
| 19 | <i>Euchlanis lyra</i> Hudson, 1886 | | + | | + |
| 20 | <i>Euchlanis meneta</i> Myers, 1930 | + | + | | + |
| 21 | <i>Keratella quadrata frenzeli</i> (Eckstein, 1895) | | | | + |
| 22 | <i>Keratella quadrata quadrata</i> (O.F. Müller, 1786) | | | + | + |
| 23 | <i>Lecane closterocerca</i> (Schmarda, 1859) | | | | + |
| 24 | <i>Lecane quadridentata</i> (Ehrenberg, 1832) | | | | + |
| 25 | <i>Lecane</i> (s. str.) <i>lyna</i> (Müller, 1776) | | | + | + |
| 26 | <i>Mytilina bisulcata</i> (Lucks, 1912) | | | | + |
| 27 | <i>Mytilina mucronata</i> (O.F. Müller, 1773) | + | | + | |
| 28 | <i>Mytilina ventralis ventralis</i> (Ehrenberg, 1832) | | | + | |
| 29 | <i>Philodina acuticornis</i> Murray, 1902 | + | | | |
| 30 | <i>Platylas patulus</i> (O.F. Müller, 1786) | + | | | |
| 31 | <i>Platylas quadricornis</i> (Ehrenberg, 1832) | + | | | |
| 32 | <i>Rotaria neptunia</i> (Ehrenberg, 1832) | + | | | |
| 33 | <i>Rotaria rotatoria</i> (Pallas, 1766) | + | | | |
| 34 | <i>Testudinella parva</i> (Ternetz, 1892) | + | | + | |
| 35 | <i>Testudinella patina patina</i> (Hermann, 1783) | + | | + | |
| 36 | <i>Trichotria pocillum pocillum</i> (O.F. Müller, 1776) | + | | | |
| 37 | <i>Trichocerca</i> (s. str.) <i>elongata</i> (Gosse, 1886) | | | + | |
| Ветвистоусые раки (Cladocera) | | | | | |
| 1 | <i>Acroperus harpae</i> (Baird, 1834) | | + | + | |
| 2 | <i>Alona intermedia</i> Sars, 1862 | + | + | + | + |
| 3 | <i>Alona quadrangularis</i> (O.F. Müller, 1875) | + | | + | |
| 4 | <i>Alonella excisa</i> (Fischer, 1854) | + | | + | |
| 5 | <i>Alonella exigua</i> (Lilljeborg, 1901) | + | | | |

| Номер | Видовой состав зоопланктона | Реки | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------|-----------|-------------|-----|
| | | Самара | Б. Кинель | Б. Черемшан | Уса |
| Ветвистоусые раки (Cladocera) | | | | | |
| 6 | <i>Alonella nana</i> (Baird, 1850) | + | | | |
| 7 | <i>Alonopsis elongatus</i> Sars, 1862 | + | | + | |
| 8 | <i>Bosmina (Bosmina) longirostris</i> (O.F. Müller, 1785) | + | | | + |
| 9 | <i>Bosmina (Eubosmina) coregoni</i> Baird, 1857 | | | | + |
| 10 | <i>Bosmina (Eubosmina) longispina</i> Leydig, 1860 | + | | + | + |
| 11 | <i>Camptocercus rectirostris</i> Sars, 1862 | | + | + | |
| 12 | <i>Ceriodaphnia pulchella</i> Sars, 1862 | | | + | |
| 13 | <i>Ceriodaphnia quadrangula</i> (O.F. Müller, 1785) | | + | | |
| 14 | <i>Chydorus ovalis</i> Kurz, 1875 | + | + | | + |
| 15 | <i>Chydorus sphaericus</i> (O.F. Müller, 1785) | + | + | + | + |
| 16 | <i>Daphnia (Daph.) galeata</i> Sars, 1864 | | | | + |
| 17 | <i>Daphnia (Daph.) hyalina</i> Leydig, 1860 | | | | + |
| 18 | <i>Diaphanosoma brachyurum</i> (Liévin, 1848) | | + | | + |
| 19 | <i>Eurycercus (Eurycercus) lamellatus</i> (O.F. Müller, 1776) | | + | + | |
| 20 | <i>Graptoleberis testudinaria</i> (Fischer, 1851) | | + | | |
| 21 | <i>Kurzia latissima</i> (Kurz, 1875) | | | + | |
| 22 | <i>Leptodora kindtii</i> (Focke, 1844) | | + | | + |
| 23 | <i>Macrothrix hirsuticornis</i> Norman et Brady, 1867 | + | | | |
| 24 | <i>Macrothrix laticornis</i> (Jurine, 1820) | + | + | | |
| 25 | <i>Macrothrix rosea</i> (Liévin, 1848) | + | | | |
| 26 | <i>Pleuroxus aduncus</i> (Jurine, 1820) | + | | + | |
| 27 | <i>Pleuroxus truncatus</i> (O.F. Müller, 1785) | + | + | + | |
| 28 | <i>Pseudochydorus globosus</i> (Baird, 1843) | | + | + | |
| 29 | <i>Scapholeberis mucronata</i> (O.F. Müller, 1776) | + | + | | |
| 30 | <i>Sida crystallina</i> (O.F. Müller, 1776) | | | | + |
| 31 | <i>Simocephalus vetulus</i> (O.F. Müller, 1776) | + | + | + | |
| Веслоногие раки (Copepoda) | | | | | |
| 1 | <i>Acanthocyclops venustus</i> (Norman et Scott, 1906) | + | + | + | |
| 2 | <i>Diacyclops languidoides</i> (Lilljeborg, 1901) | + | | | |
| 3 | <i>Eucyclops macruroides</i> (Lilljeborg, 1901) | + | + | + | + |
| 4 | <i>Eucyclops macrurus</i> (Sars, 1863) | + | + | + | + |
| 5 | <i>Eucyclops serrulatus</i> (Fischer, 1851) | + | | + | |
| 6 | <i>Macrocyclus albidus</i> (Jurine, 1820) | + | + | + | |
| 7 | <i>Metacyclops gracilis</i> (Lilljeborg, 1853) | | | + | + |
| 8 | <i>Mesocyclops leucarti</i> (Claus, 1857) | + | + | + | + |
| 9 | <i>Microcyclops varicans</i> (Sars, 1863) | + | + | + | + |
| 10 | <i>Thermocyclops crassus</i> (Fischer, 1853) | | | | + |
| 11 | <i>Thermocyclops oithonoides</i> (Sars, 1863) | + | + | | + |
| 12 | <i>Eudiaptomus graciloides</i> (Lilljeborg, 1888) | | | | + |
| 13 | <i>Eurytemora lacustris</i> (Poppe, 1887) | | | | + |
| 14 | <i>Eurytemora velox</i> (Lilljeborg, 1853) | + | | | |
| 15 | <i>Hetercope caspia</i> Sars, 1863 | | | | + |
| 16 | Copepodit Calanoida | + | + | + | + |
| 17 | Copepodit Cyclopoida | + | + | + | + |
| 18 | Nauplii Calanoida | + | + | + | + |
| 19 | Nauplii Cyclopoida | + | + | + | + |

Примечание: полужирным шрифтом выделены виды-вселенцы.

Таблица 2

Количественные показатели зоопланктона рек Самарской области

| Параметры | Реки | | | |
|----------------------------------------|--------|----------------|------------------|--------|
| | Самара | Большой Кинель | Большой Черемшан | Уса |
| N _{tot} , экз./м ³ | 42687 | 48503 | 42368 | 19622 |
| B _{tot} , мг/м ³ | 155,18 | 599,77 | 534,28 | 549,96 |
| N _г , экз./м ³ | 21567 | 11636 | 12605 | 1099 |
| N _{cl} , экз./м ³ | 5938 | 21388 | 12932 | 6196 |
| N _{cop} , экз./м ³ | 15182 | 15479 | 16832 | 12327 |
| B _г , мг/м ³ | 46,47 | 34,87 | 11,85 | 1,19 |
| B _{cl} , мг/м ³ | 50,63 | 470,98 | 427,84 | 472,87 |
| B _{cop} , мг/м ³ | 58,06 | 93,91 | 94,59 | 75,89 |

Примечание: N_г – численность коловраток, N_{cl} – численность клadoцep, N_{cop} – численность копепоd, B_г – биомасса коловраток, B_{cl} – биомасса клadoцep, B_{cop} – биомасса копепоd, N_{tot} – общая численность, B_{tot} – общая биомасса.

Таблица 3

Расчитанные индексы развития зоопланктона рек Самарской области

| Параметры | Реки | | | |
|-------------------------------|--------|----------------|------------------|--------|
| | Самара | Большой Кинель | Большой Черемшан | Уса |
| HN | 2,127 | 2,246 | 2,121 | 1,587 |
| HB | 1,780 | 1,688 | 1,284 | 0,982 |
| Berger-Parker index | 0,219 | 0,214 | 0,217 | 0,191 |
| Pielou Index, H'(B) | 0,979 | 0,743 | 0,619 | 0,712 |
| Trophic index | 6,61 | 0,92 | 1,66 | 0,59 |
| Saprobity index | 1,754 | 1,285 | 1,304 | 1,139 |
| Pc, кал/(м ³ ×сут) | 14,179 | 28,257 | 32,546 | 25,781 |

Примечание: HN – индекс Шеннона по численности, HB – индекс Шеннона по биомассе, Berger-Parker index – индекс доминирования Бергера-Паркера, Pielou Index, H'(B) – индекс выровненности Пиелoу, Trophic index – индекс трофности Мяэметса, Saprobity index – индекс сапробности, Pc, кал/(м³×сут) – суточная продукция.

Зоопланктон оценивали по видовому богатству, коэффициенту Серенсена (Sørensen coefficient), индексу Шеннона, рассчитанному по численности (HN) и биомассе (HB), индексу доминирования Бергера-Паркера (Berger-Parker index), индексу выровненности Пиелoу рассчитанному по численности (Pielou Index, H'(B)), коэффициенту трофности (Trophic index), индексу сапробности (Saprobity index) и суточной продукции (Pc). Данные расчеты позволяют охарактеризовать сообщество планктонных гидробионтов и провести первичный анализ экосистем рек [30, 31].

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований на реках в пелагиали и в сообществах, образуемых высшей водной растительностью, выявлено 83 видов и морф зоопланктона. Из них Rotifera – 37 видов (43% от общего числа зарегистрированных видов), Cladocera – 31 (39%), Cyclopoida – 11 (15%), Calanoida – 4 (4%). Кроме того, регулярно встречались велигеры моллюска Dreissena, а также науплии, копепоditные стадии Copepoda Harpacticoida, которые не определялись нами в сумме и без дальнейшей детализации.

Во всех исследуемых биотопах рек наибольшим числом видов отличались Crustacea (46 вид или 58% от их общего числа), а затем следовали Rotifera (34 или 43%). Общая тенденция преобладания ракообразных (Cladocera, Cyclopoida, Calanoida) над коловратками (Rotifera) выявляется при анализе видового состава большинства биотопов. Видовой состав зоопланктона исследованных рек Самарской области представлен в табл. 1.

Сходство состава фауны различных участков рек определяли с помощью коэффициента видового сходства Серенсена (Sørensen coefficient). Видовой состав зоопланктона различных станций отбора проб отличался невысокой (средней) степенью сходства (коэффициент Серенсена составлял от 10 до 60%). Наибольшее видовое сходство установлено между р. Большой Кинель и р. Большой Черемшан (60%), наименьшее – между р. Большой Кинель и р. Уса (10%).

Для оценки изменений, происходящих в озерных экосистемах в связи с загрязнением и эвтрофированием, в настоящее время

широко применяются индикационные показатели зоопланктона [32, 33].

Как видно из *табл. 2*, общие количественные показатели (численности и биомассы) развития зоопланктона имеют невысокие значения и достаточно сходны для большинства исследованных водоемов. Исключениями можно считать р. Самару, в которой отмечался невысокий средний показатель по биомассе и р. Усу, где зарегистрирован самый низкий показатель по численности. Основной вклад в формирование количественных показателей зоопланктона во всех изучаемых биотопах рек вносили крупные ракообразные, науплии, копеподитные стадии I-V Cyclopoidea и Calanoida (*табл. 2*).

Минимальные суммарные показатели зоопланктона зарегистрированы в различных изученных реках (Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса) в различных биотопах (пелагической части и в зарослях высшей водной растительности), что, возможно, связано с наблюдаемым там в это время массовым развитием сине-зеленых водорослей, которые, как известно, угнетающе действуют на зоопланктон [34-36]. Кроме того, преобладание только сине-зеленых водорослей в данный период времени (массовое цветение воды в реках), в свою очередь, подавляет развитие других групп фитопланктона. Вследствие этого отсутствие доступной пищи сказывается на развитии протозойного и метазойного зоопланктона.

Известно, что индекс Шеннона является мерой информации, содержащейся в экологической системе, подобно количеству информации в последовательности битовых сигналов в каналах связи [33]. Аналогия с каналами связи, где каждый очередной бит уменьшает неопределенность H передаваемого сообщения и одновременно увеличивает количество принятой информации I , достаточно поверхностна, ибо никому еще не удалось разложить данные об экосистеме в последовательность взаимообусловленных квантов информации. К тому же, энтропия H не вполне тождественна информации, а, с сугубо гносеологических позиций, является ее антиподом. И, наконец, информация о внутренней организации экосистемы, объективно присутствующая в структурах организмов, потоках между этими структурами, петлях обратной связи и проч., далеко не сводится только к разнообразию. Поэтому этот индекс, как отмечено в [37], скорее всего, несет информационную нагрузку для ис-

Ключевые слова: зоопланктон, численность, биомасса, продукция

следователей, но не для экосистемы. Мы проанализировали индекс Шеннона, который показывает нормальное распределение гидробионтов в данных водоемах (присутствие нескольких доминантных видов, которые дают значительный вклад в численность и биомассу), что подтверждают величины индекса выравненности (индекс выравненности экологических сообществ Пиелу), т.к. индекс Шеннона зависит от равномерности распределения видов по численности и биомассе (*табл. 3*).

Значения индекса сапробности по Пантле-Букку в модификации Сладечека позволяет отнести р. Самару к β -мезосапробной зоне, р. Большой Кинель — к олигосапробной на границе к переходной α -мезосапробной зоне, р. Большой Черемшан — к олигосапробной на границе перехода к α -мезосапробной зоне, р. Усу — к олигосапробной зоне (*табл. 3*).

Фаунистический индекс трофности [29] рассчитанный по данным проведенного в июле и августе 2012 г. исследования, позволяет отнести р. Самару к гипертрофному, р. Большой Кинель — к мезотрофному, р. Большой Черемшан — к эвтрофному, р. Усу — к мезотрофному типам (*табл. 3*).



Продукционные возможности планктонного сообщества определяются скоростью воспроизводства биомассы отдельных видов и групп зоопланктона. Обычно наиболее высокий Р/В-коэффициент характерен для коловраток, по сравнению с ракообразными [38]. Но в наших водоемах, коловраток было немного, поэтому основной вклад давали ракообразные. Величины продукции обусловлены численностью и биомассой доминирующих видов, варьирующих в широких пределах. В целом можно выделить четыре реки с различными показателями продуктивности (табл. 3). Продукция, созданная мирным зоопланктоном (79,156 кал/(м³×сут.) — на примере р. Самара) частично потребляется хищными зоопланктерами (2,339 кал/(м³×сут.)), у которых также большая часть энергии расходуется на прирост биомассы и энергетический обмен.

Таким образом, зоопланктон исследованных рек Самарской области (Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса) характеризуется невысоким разнообразием видового состава и уровнем количественного обилия, а также сменной доминирующих видов на станциях. Характеристики трофического статуса позволили отнести исследованные водоемы к мезотрофному (III класс) — гипертрофному (VI класс) типам, что характеризует их воды как умеренно загрязненные — очень загрязненные.

Вселенцы и их вклад

В ходе исследования было зарегистрировано 3 вида-вселенца: *E. graciloides*, *E. lacustris*, *H. caspia*, найденных только в р. Усе (табл. 1). Их количественные показатели (численности и биомассы) оказа-

лись очень низкими (*E. graciloides* 4000 экз./м³, 78,16 мг/м³; *E. lacustris* 327 экз./м³, 73,28 мг/м³; *H. caspia* 300 экз./м³, 18,51 мг/м³). Данные гидробионты были отмечены только в пелагической части устья р. Усы. Возможно, это связано с тем, что Уса является правым притоком Куйбышевского водохранилища, где указанные виды известны давно [38].

Заключение

Развитие зоопланктона некоторых притоков (Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса) Средней и Нижней Волги отличались невысоким видовым разнообразием; в их состав входят виды рек Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса и некоторые виды Куйбышевского водохранилища. Во всех исследуемых биотопах рек наибольшим числом видов отличались ракообразные, а затем следовали коловратки.

Сообщество зоопланктона отличалось невысокими количественными показателями. Основной вклад в формирование численности, биомассы и продукции зоопланктона во всех изучаемых биотопах рек вносили крупные ракообразные, науплии и копеподитные стадии.

Характеристики трофического статуса позволили отнести исследованные водоемы к мезотрофному (III класс) — гипертрофному (VI класс) типам, что характеризует их воды как умеренно загрязненные — очень загрязненные. Полученные данные по зоопланктону показывают серьезное антропогенное давление на реки Средней и Нижней Волги (Самара, Большой Кинель, Большой Черемшан, Уса).



Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в работе сотрудникам лаборатории простейших и микроорганизмов Института экологии Волжского бассейна РАН к.б.н., с.н.с. Н.Г. Тарасовой и к.б.н., с.н.с. С.В. Быковой, а также аспиранту лаборатории популяционной экологии Р.А. Михайлову.

Литература

1. Крылов А.В. Зоопланктон равнинных малых рек в изменяющихся условиях среды. Автореф. дисс.... д-ра. биол. наук. ИБВВ РАН, п. Борок, 2003. 40 с.
2. Крылов А.В. Зоопланктон равнинных рек. М.: Наука, 2005. 263 с.
3. Вендров С.Л. Проблемы малых рек / С.Л. Вендров, Н.И. Коронкевич, А.И. Субботин // Вопросы географии. 1981. Вып. 118, С. 11-18.
4. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 240 с.
5. Беккер Е.И. Морфология, систематика и филогения ветвистоусых ракообразных рода *Eurycercus* Baird, 1843 (Cladocera: Anomopoda: Eurycercidae) мировой фауны. Автореф. дисс.... канд. биол. наук. МПЭЭ РАН, М., 2012. 21 с.
6. Беккер Е.И. Морфология, систематика и филогения ветвистоусых ракообразных рода *Eurycercus* Baird, 1843 (Cladocera: Anomopoda: Eurycercidae) мировой фауны. Дис.... канд. биол. наук. МПЭЭ РАН, М., 2012. 242 с.
7. Боруцкий Е.В. Определитель Calanoida пресных вод СССР / Е.В. Боруцкий, Л.А. Степанова, М.С. Кос. Л.: Наука, 1991. 504 с.
8. Коровчинский Н.М. Ветвистоусые ракообразные отряда Stenopoda мировой фауны (морфология, систематика, экология, зоогеография). М.: Т-во научных изданий КМК. 2004. 410 с.
9. Кутикова Л.А. Коловратки фауны СССР. Л.: Наука, 1970. 744 с.
10. Определитель зоопланктона и зообентоса пресных вод Европейской России. Т.1. Зоопланктон. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2010. 495 с.
11. Определитель пресноводных беспозвоночных Европейской части СССР (планктон и бентос). Л.: Гидрометиздат, 1977. 477 с.
12. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Т. 2. Ракообразные. С-Пб.: Наука, 1995. 628 с.
13. Рылов В.М. Фауна СССР. Ракообразные. Л.: АН СССР, 1948. 313 с.
14. Смирнов Н.Н. Ветвистоусые ракообразные: систематика и биология / Н.Н. Смирнов, Н.М. Коровчинский, А.В. Крылов // Мат. Всеросс. шк.-конф. ИБВВ РАН. Нижний Новгород: Вектор ТИС. 2007. С. 5-74.
15. Смирнов Н.Н. Chydoridae фауны мира. Фауна СССР. Ракообразные, Т. 1, Вып. 2. Л.: Наука, 1971. 531 с.
16. Смирнов Н.Н. Macrothricidae и Moinidae фауны мира. Фауна СССР. Ракообразные, Т. 1. Вып. 3. Л.: Наука, 1976. 237 с.
17. Bekker E.I. A revision of the subgenus *Eurycercus* (*Eurycercus*) Baird, 1843 emend. nov. (Cladocera: Eurycercidae) in the Holarctic with the description of a new species from Alaska / Bekker E.I., Kotov A.A., Taylor D.J. // Zootaxa 3206. 2012. P. 1-40.
18. Beladjal L. (I). An analysis of the setation pattern of the limbs in Anostraca (Crustacea) using the Algerian species as an example / Beladjal L., Mertens J., Dumont H.J. // Hydrobiologia 298. 1996. P. 183-202.
19. Beladjal L. (II). *Streptocephalus caljoni* n.sp. (Crustacea: Anostraca) from Burundi and analysis of its limb structure / Beladjal L., Mertens J., Dumont H.J. // Hydrobiologia 319. 1996. P. 149-157.
20. Benzie A.H. Cladocera. The genus *Daphnia* (including *Daphniopsis*) (Anomopoda: Daphniidae). John Backhuys Publishers, Leiden, 2005. 383 p.
21. Boikova O.S. Postembryonic development in *Diaphanosoma brachyurum* (Lievin, 1848) (Crustacea: Ctenopoda: Sididae). // Hydrobiology 537 (1-3). 2005. P. 7-14.
22. Dumont H.J. Discovery of groundwater-inhabiting Chydoridae (Crustacea: Cladocera), with the description of two new species. *Hydrobiologia* 106 (2). 1983. P. 97-106.
23. Dumont H.J. A population study of *Scapholeberis rammneri* Dumont & Pensaert. // *Hydrobiologia* 145. 1987. P. 275-284.
24. Dumont H.J. b. Genus *Simocephalus* Schoedler, 1858. Genus *Scapholeberis* Schoedler, 1858. In: Smirnov N.N., Timms B. V. 1983. A revision of the Australian Cladocera (Crustacea). // *Records of the Australian Museum. Suppl.* 1. 1983. P. 97-106.
25. Dumont H.J. Groundwater Cladocera: A synopsis // *Hydrobiologia* 145. 1987. P. 169-173.
26. Kotov A.A. Cladocera: famili Pycroptidae (branchiopoda: Cladocera: Anomopoda), // Backhuys Publishers, Leider, 2006. 23 p.
27. Smirnov N.N. Cladocera: the Chydorinae and Sayciinae (Chydoridae) of the World // SPB Academic Publishing bv. 1996. 204 p.
28. Болотов С.Э. Модуль экологического анализа сообществ пресноводного зоопланктона «FW-Zooplankton» // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Роспатент) №2009617238 от 18.08.2012 г.

29. Мязметс А.Х. Изменения зоопланктона // Антропогенное воздействие на малые озера. Л.: Наука, 1980. С. 54-64.
30. Семенченко В.П. Принципы и системы биоиндикации текучих вод. Минск: Орех, 2004. 125 с.
31. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч.III. Методы биологического анализа вод. Атлас сапробных организмов. М.: Секретариат СЭВ. 1997. 227 с.
32. Андроникова И.Н. Структурно-функциональная организация зоопланктона озерных экосистем разных трофических типов. Спб.: Наука, 1996. 189 с.
33. Маргалеф Р. 1992. Облик сферы. М.: Наука. 1976. 214 с.
34. Зимбалевская Л.Н. Структура и сукцессия литоральных биоценозов днепровских водохранилищ. Киев, 1987. 203 с.
35. Зимбалевская Л.Н. Фитофильные беспозвоночные равнинных рек и водохранилищ: (Экол. очерк). Киев: Наукова думка, 1981. 201 с.
36. Монаков А. В. Питание и пищевые взаимоотношения пресноводных копепод. Л.: Наука, 1976. 170 с.
37. Алимов А.Ф. Определение продукции популяции водных сообществ. Новосибирск: Наука, 2000. 63 с.
38. Тимохина А.Ф. Зоопланктон как компонент экосистемы Куйбышевского водохранилища. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2000.193 с.

O.V. Mukhortova

ZOOPLANKTON OF SOME RIVERS (THE SAMARA, THE BOLSHOI KINEL, THE BOLSHOI CHEREMSHAN AND THE USA) OF THE MIDDLE AND LOWER VOLGA

Zooplankton species composition of some rivers of the Samara region: the Samara, the Bolshoi Kinel, the Bolshoi Cheremshan and the Usa is detected. Hydrobiont trophic structure and quantitative data for each river are presented and role of invading species is shown. Basing on trophic status the rivers were classified to mesotrophic (III class) - hypertrophic (VI class) types and it characterizes their water as moderately - heavily polluted.

Key words: zooplankton, abundance, biomass, production

КВАЛИМЕТРИЧЕСКАЯ оценка КОАГУЛЯНТОВ для ОЧИСТКИ ВОДЫ

Предложены различные модели комплексных показателей качества неорганических коагулянтов для очистки воды и методы их расчета для поддержки принятия решения о качестве; описаны методики расчета комплексного показателя качества. Проведена комплексная оценка уровня качества неорганических коагулянтов для очистки воды по выбранным методикам.

Введение

Кнастоящему времени разработано достаточно большое число коагулянтов для очистки воды:

- Минеральные коагулянты. В их основе лежат наиболее часто используемые соединения, главным образом, соли алюминия или железа [1]. Заряд катиона обусловлен комплексными ионами металлов Fe(III) или Al(III), которые образуются при контакте с водой. Реже используются соединения Si(IV), Ti(IV), Mg(II) и некоторых других элементов [1]. Достоинствами таких коагулянтов является универсальность применения и низкая стоимость.

- Органические коагулянты. Заряд катиона создается функциональной группой, которая представляет собой четвертичный аммоний, присоединенный к длинной полимерной цепи. Основные семейства органических коагулянтов: полиамины; дициандиамидные смолы; меламинаформальдегидные смолы [2]. Преимуществами таких коагулянтов являются небольшие дозы и небольшой объем образующегося осадка. Кроме того, эти коагулянты не влияют на pH воды и результаты титриметрического определения жесткости. Стоимость органических коагулянтов существенно превышает стоимость неорганических.

- Комбинации из минеральных и органических коагулянтов. Иногда используют смеси, позволяющие в одном продукте объединить преимущества как органических, так

А.Ф. Дресвянников*,

доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, начальник научно-исследовательского отделения, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

И.Д. Сорокина, кандидат технических наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, научный сотрудник отдела компьютерной химии, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

и минеральных коагулянтов. В таких смесях в качестве минерального коагулянта чаще всего используют полиоксихлорид алюминия (ПОХА) [2].

Следует заметить, что массово промышленно используемыми в РФ являются реагенты на основе соединений алюминия: сульфат алюминия (СА), оксихлорид алюминия, ПОХА [1]. К недостаткам СА можно отнести нестабильность качества питьевой воды при непостоянных показателях очищаемой воды, низкой температуре, высокой цветности, низкой мутности и малом щелочном резерве [3]. Для достижения необходимой степени очистки воды приходится использовать коагулянты с повышенными дозами, что приводит к увеличению содержания остаточного количества ионов и низкому водородному показателю (pH), а это, в свою очередь, неблагоприятно воздействует на организм человека [4].

В этой связи актуальной проблемой является обоснование выбора коагулянта, учитывающего особенности исходной воды, сезонных изменений ее качества и обусловленного необходимостью получения кондиционной воды, соответствующей нормативным требованиям [5].

Поэтому целью настоящего исследования является выработка подходов к комплексной оценке уровня качества коагулянтов для очистки воды и их апробация на конкретных примерах.

Важная задача комплексной оценки уровня качества (оценки качества) коагулянтов состоит в обработке информации об их свойствах, представлении ее в таком виде, который позволил бы сопоставить итоговые данные для выявления существенных свойств, закономерностей применения коагулянтов, в целях повышения надежности, качества и экономической эффективности.

Проблема заключается в том, чтобы придать коагулянтам те свойства, которые определяются требованиями технологии и потребностью практического применения. В большинстве практических задач речь идет об уровне качества коагулянтов, определяемом относительной характеристикой достигнутых значений свойств в сравнении

*Адрес для корреспонденции: alfedr@kstu.ru,
sd_irena@mail.ru

с базовой (заданной) величиной. В качестве базового показателя могут приниматься соответствующие требования (показатели) стандартов и других видов нормативной документации. Например, ГОСТ 3351-74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности» учитывает показатель «мутность», который используется в нижеприведенных расчетах.

В этой связи появляются вопросы об определении уровня качества реагентов при наличии выборочного множества свойств. Наиболее распространенным приемом решения такой задачи является комплексный подход. Комплексная оценка необходима, когда речь идет об ускорении принятия решения при выборе оптимального варианта. В этих условиях интерпретация результатов исследования требует использования методов квалиметрии [6], в числе которых присутствуют и нормированные математические модели оценки уровня качества.

Материалы и методы исследования

В ходе реализации комплексного подхода и применительно к неорганическим коагулянтам (НК) возможно использование групп показателей качества (ПК): показатели назначения; показатели надежности; показатели экономного использования сырья, материалов, топлива, энергии и трудовых ресурсов (экономичности); эстетические показатели; показатели технологичности; показатели транспортабельности; патентно-правовые показатели; экологические показатели; показатели безопасности.

Пример номенклатуры показателей качества неорганических коагулянтов и характеризующие ими свойства приведен в *табл. 1*.

Рассмотрим основные подходы или модели, которые могут быть использованы при оценке уровня качества коагулянтов.

Комплексная оценка уровня качества s -го объекта представляет собой безразмерное число K_s (комплексный ПК), которое является многомерной функцией оценок единичных показателей

$$K_s = \varphi(q_{1s}, q_{2s}, \dots, q_{ms}) \quad (1)$$

Не существует каких-либо строгих доказательств относительно выбора функции (1). На практике обычно применяют средневзвешенные оценки уровня качества, формируемые одним из указанных способов.

А.Р. Камалиева,
магистрант,
ФГБОУ ВПО
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

а) Средневзвешенная арифметическая оценка комплексного уровня качества

$$K_s = \sum_{j=1}^m \alpha_j q_{js} \text{ при } \sum_{j=1}^m \alpha_j = 1; \quad (2)$$

q_{js} принадлежит $[0;1]$,

где α_j — коэффициент весомости j -го показателя относительно других показателей ($j = 1, 2, \dots, n$); q_{js} — относительный j -ый ПК для s -го объекта.

Данная модель часто адекватна задачам получения наибольшего суммарного эффекта, когда считается допустимым, что низкое значение одного показателя может компенсироваться высокой ценностью другого показателя.

б) Средневзвешенная геометрическая оценка комплексного уровня качества

$$K_s = \prod_{j=1}^m q_{js}^{\alpha_j} \text{ при } \sum_{j=1}^m \alpha_j = 1; \quad (3)$$

Подобная модель соответствует задачам, в которых допускается, что относительное изменение обобщенной оценки равно сумме относительных изменений частных оценок. Следовательно, относительное снижение одного показателя может компенсироваться относительным увеличением другого.

в) Средневзвешенная гармоническая оценка комплексного уровня качества

$$K_s = \left(\sum_{j=1}^m \alpha_j q_{js}^{-1} \right)^{-1} \text{ при } \sum_{j=1}^m \alpha_j = 1; \quad (4)$$

г) Средневзвешенная квадратическая оценка комплексного уровня качества

$$K_s = \left(\sum_{j=1}^m \alpha_j q_{js}^2 \right) \text{ при } \sum_{j=1}^m \alpha_j = 1; \quad (5)$$

д) Модернизированная квадратическая оценка комплексного уровня качества

$$K_s = 1 - \left[\sum_{j=1}^m \alpha_j (1 - q_{js})^2 \right]^{0,5} \text{ при } \sum_{j=1}^m \alpha_j = 1; \quad (6)$$

В данном случае определяется средневзвешенная квадратическая оценка «удаленности» объекта от базового образца («расстояние» от оценки до оценки базового образца, принятого за 1), и далее непосредственно оценка объекта.

Таблица 1

Номенклатура показателей качества неорганических коагулянтов

| Наименование показателя качества | Обозначение показателя качества | Наименование характеризваемого свойства |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Показатели назначения | | |
| 1.1 Классификационные показатели | | |
| 1.1.1 Сортность | – | Соответствие продукции потребительским свойствам |
| 1.2 Функциональные показатели | | |
| 1.2.1 Количественные | | |
| 1.2.1.1 Эффективность очистки | – | Доля остаточного содержания примесей в воде от исходного количества |
| 1.2.1.2 Скорость отстаивания | $V_{отс.}$ | Скорость осаждения взвешенных веществ |
| 1.2.1.3 Диапазон применения по рН | – | Диапазон значений водородного показателя обрабатываемой коагулянтom воды |
| 1.2.1.4 Диапазон применения по температуре | – | Диапазон значений температуры воды, при котором коагулянт функционирует |
| 1.2.2 Качественные | | |
| 1.2.2.1 Агрегатное состояние | – | Твердое или жидкое |
| 1.2.2.2 Форма кристаллов | – | Геометрия кристаллических форм |
| 1.2.2.3 Цвет | – | Интенсивность окраски |
| 1.2.2.4 Запах | – | Воздействие на органы обоняния |
| 1.3 Показатели состава и структуры | | |
| 1.3.1 Содержание основного компонента, % | ω | Химический состав |
| 1.3.2 Содержание примесей, % | $\Omega_{прим.}$ | То же |
| 1.3.3 Содержание балластов, % | $\Omega_{балласт.}$ | То же |
| 1.3.4 Водородный показатель | рН | Характеристика кислотности среды |
| 1.3.5 Плотность | ρ | Физические свойства |
| 1.4 Показатели очищенной воды (регламентируются СанПиН 2.1.4.1074) | | |
| 2. Показатели надежности | | |
| 2.1 Показатели безотказности | | |
| 2.1.1 Ресурс безотказной работы | $T_{б.р.}$ | Суммарная продолжительность безотказного функционирования |
| 2.2 Показатели долговечности | | |
| 2.2.1 Гарантийный срок службы | $T_{гар.}$ | Временной промежуток, в течение которого гарантированы заданные характеристики коагулянтов |
| 2.3 Показатели сохраняемости | | |
| 2.3.1 Восстанавливаемость заданных свойств | – | Способность восстанавливать заданные свойства после различных воздействий: высоких и низких температур, магнитных полей, радиации и т.п. |
| 3. Показатели экономного использования сырья, материалов, топлива, энергии и трудовых ресурсов | | |
| 3.1 Доза неорганического коагулянта, г/л | Д | Расход коагулянта из расчета на 1л очищаемой воды |
| 4. Эстетические показатели | | |
| 4.1 Исполнение упаковки | – | Эстетичность |
| 4.2 Информативность упаковки | – | Наличие необходимой информации на упаковке |

| Наименование показателя качества | Обозначение показателя качества | Наименование характеризующего свойства |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 5. Показатели технологичности | | |
| 5.1 Показатели технологичности при изготовлении | | |
| 5.1.1 Себестоимость производства единицы (кг, л) неорганического коагулянта, руб./кг (л) | C_6 | Затраты на изготовление |
| 5.2 Показатели технологичности при использовании | | |
| 5.2.1 Интенсивность перемешивания | $\Omega_{\text{перем}}$ | Частота вращения перемешивающего устройства |
| 5.2.2 Вязкость коагулянта | η | Сопротивление течению жидких неорганических коагулянтов |
| 5.2.3 Температура замерзания неорганического коагулянта, ° | $t_{\text{зам.}}$ | Температура перехода вещества из жидкого состояния в твердое |
| 5.2.4 Инкубационный период образования хлопьев | τ | Время начала образования хлопьев |
| 6. Показатели транспортабельности | | |
| 6.1 Устойчивость тары к транспортированию | – | Способность материала тары сопротивляться внешним воздействиям |
| 6.2 Габаритные размеры тары | – | Геометрия тары: длина, ширина, высота |
| 6.3 Масса-брутто неорганического коагулянта | M | Суммарная масса коагулянта вместе с тарой |
| 7. Патентно-правовые показатели | | |
| 7.1 Показатель патентной чистоты | $P_{\text{п.ч.}}$ | Защищенность патентами |
| 8. Экологические показатели | | |
| 8.1 Уровень вредного воздействия на окружающую среду | | |
| 8.1.1 Содержание вредных веществ, % | $\Omega_{\text{вред.в.}}$ | Химический состав |
| 8.1.2 Вероятность выбросов вредных частиц, % | $P_{\text{вред.ч.}}$ | Вероятность случайных событий, приводящих к выбросам вредных частиц в атмосферу |
| 8.1.3 Вероятность проливов жидкости при хранении, транспортировке, эксплуатации, % | $P_{\text{пр.}}$ | Вероятность случайных событий, приводящих к проливам жидкости |
| 9. Показатели безопасности | | |
| 9.1 Безопасность при работе с неорганическим коагулянтом | | |
| 9.1.1 Аллергенность | – | Безвредность для живого организма |
| 9.1.2 Токсичность | – | То же |

Таблица 2

Единичные ПК первой группы НК

| НК | Содержание основного компонента, % | Стоимость, руб./кг (л) | Доза, мг/л | рН очищенной воды | Мутность, мг/л | Эффективность очистки, % |
|--------|------------------------------------|------------------------|------------|-------------------|----------------|--------------------------|
| СА | 17,0 | 15 | 30 | 6,81 | 13,2 | 85,4 |
| АА-10 | 10,0 | 37 | 30 | 6,59 | 15,9 | 82,5 |
| АА-18 | 17,0 | 49 | 20 | 6,53 | 8,6 | 90,5 |
| АА-30 | 30,0 | 61 | 30 | 8,25 | 9,9 | 89,1 |
| СЖ | 9,6 | 15 | 24 | 10,82 | 30,6 | 66,3 |
| Ферикс | 19,5 | 25 | 15 | 9,28 | 22,6 | 75,1 |

Таблица 3

Безразмерные единичные ПК первой группы НК

| НК | Содержание основного компонента, % | Стоимость, руб./кг (л) | Доза, мг/л | рН очищенной воды | Мутность, мг/л | Эффективность очистки, % |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------|-------------------|----------------|--------------------------|
| Нумерация для попарного сопоставления | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| СА | 0,17 | 1 | 0,50 | 0,97 | 0,15 | 0,85 |
| АА-10 | 0,10 | 0,41 | 1 | 0,94 | 0,13 | 0,83 |
| АА-18 | 0,17 | 0,31 | 1,5 | 0,93 | 0,23 | 0,91 |
| АА-30 | 0,30 | 0,25 | 1 | 0,85 | 0,20 | 0,89 |
| СЖ | 0,096 | 1 | 1,25 | 0,65 | 0,07 | 0,63 |
| Ферикс | 0,2 | 0,6 | 2 | 0,75 | 0,09 | 0,75 |

Таблица 4

Матрица предпочтений эксперта 1

| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1. | //////// | 2 | 3 | 1 | 1 | 6 |
| 2. | | //////// | 3 | 2 | 2 | 2 |
| 3. | | | //////// | 3 | 3 | 3 |
| 4. | | | | //////// | 5 | 6 |
| 5. | | | | | //////// | 6 |
| 6. | | | | | | //////// |

Таблица 5

Предпочтения экспертов K_{ij}

| ПК | Число предпочтений ПК | | |
|----|-----------------------|-----------|-----------|
| | Эксперт 1 | Эксперт 2 | Эксперт 3 |
| 1 | 2 | 1 | 2 |
| 2 | 4 | 3 | 4 |
| 3 | 5 | 5 | 4 |
| 4 | 0 | 1 | 0 |
| 5 | 1 | 2 | 1 |
| 6 | 3 | 4 | 4 |

Специалисты считают, что предпочтение следует отдать нормированной математической модели уровня качества [7, 8]. Для этого при использовании базового образца принимают $qjб = 1$ и $Kб = 1$, т.е. полагают, что по всем единичным ПК базовый образец является лучшим (в отсутствии реального базового образца принимают значение комплексного ПК, равным 1).

Применение комплексного подхода апробировано на примере наиболее часто применяемых на практике НК. Для отработки методики комплексного оценивания уровня качества коагулянтов измеряли и уточняли единичные показатели: мутность, рН очищенной воды, доза, содержание основного компонента, стоимость и эффективность очистки. При этом руководствовались нормативными документами: ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством воды», ГОСТ Р 51232-98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества», ГОСТ Р 51642-2000 «Коагулянты для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Общие требования и метод определения эффективности», ГОСТ 3351-74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цвет-

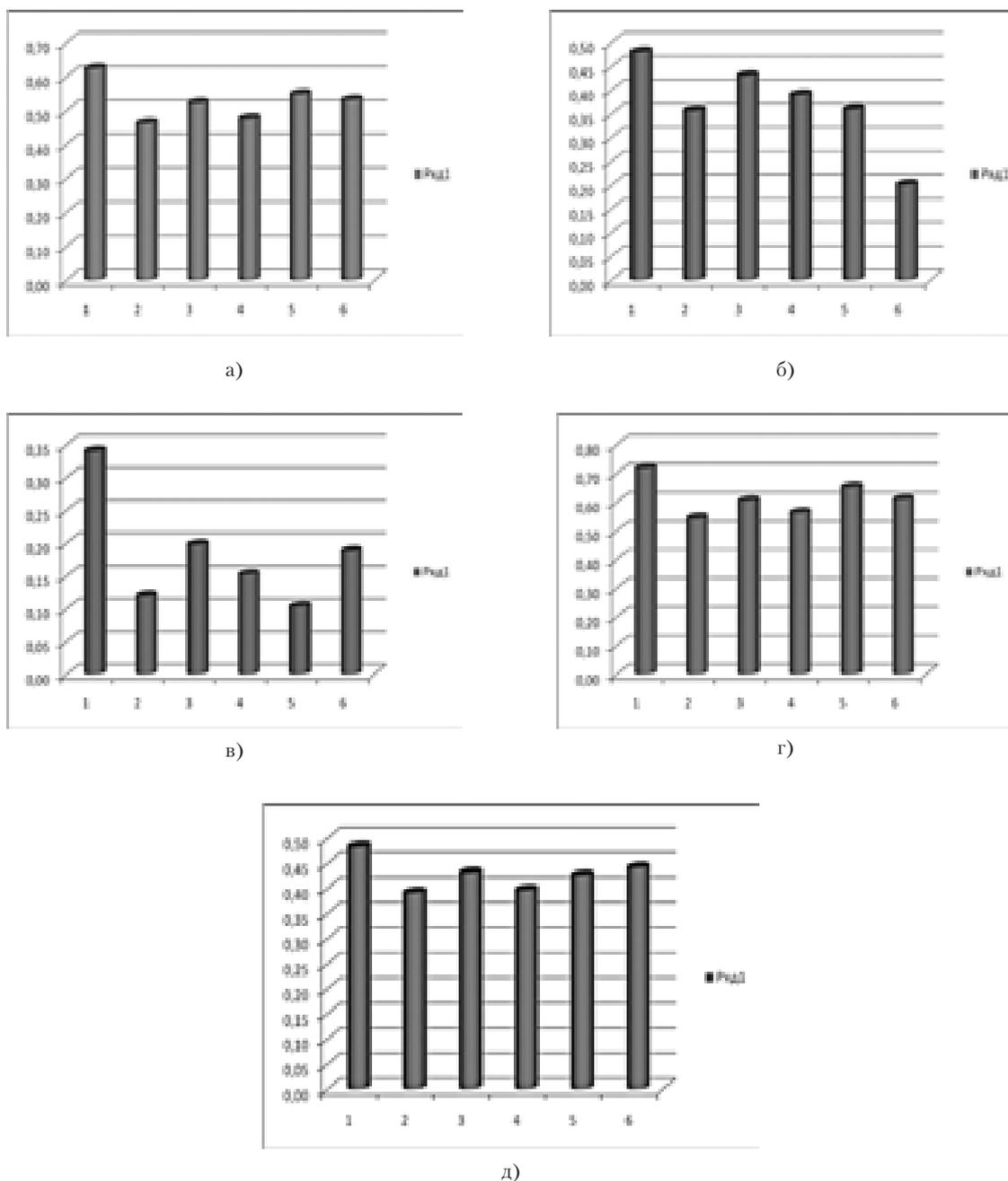


Рис. 1. Результаты оценки уровня качества НК по различным математическим моделям: а) средневзвешенной арифметической; б) средневзвешенной геометрической; в) средневзвешенной гармонической; г) средневзвешенной квадратической; д) модернизированной квадратической: 1 – СА; 2 – АА-10; 3 – АА-18; 4 – АА-30; 5 – СЖ; 6 – Ферикс.

Таблица 6
Коэффициенты весомости α_j ПК

| ПК | Содержание основного компонента, % | Стоимость руб./кг(л) | Доза, мг/л | рН очищенной воды | Мутность, мг/л | Эффективность очистки, % |
|------------|------------------------------------|----------------------|------------|-------------------|----------------|--------------------------|
| α_j | 0,07 | 0,24 | 0,11 | 0,02 | 0,25 | 0,31 |

Таблица 7

Единичные ПК полиоксихлоридных НК

| НК | Содержание основного компонента, % | Стоимость, руб./кг (л) | Доза, мг/л | рН очищенной воды | Мутность, мг/л | Эффективность очистки, % |
|--------|------------------------------------|------------------------|------------|-------------------|----------------|--------------------------|
| АА-105 | 10 | 50 | 10 | 7,02 | 8,8 | 92,5 |
| АА-110 | 10 | 65 | 15 | 6,29 | 14,6 | 92,7 |
| АА-170 | 7,9 | 75 | 15 | 6,36 | 10,6 | 94,7 |
| АА-190 | 7,6 | 85 | 20 | 6,31 | 10,6 | 94,7 |

ности и мутности», ГОСТ 18165-89 «Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия», ГОСТ 4011-72 «Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа».

Квалиметрическая оценка проведена для двух групп НК.

Первая группа содержит коагулянты, существенно отличающиеся химическим составом. Коагулянты, используемые для очистки нефтесодержащих сточных вод (исходная мутность воды для всех рассматриваемых случаев 90,7 мг/л; рН 7,42; проба взята в теплое время года (весна)): сульфат алюминия технический очищенный $Al_2(SO_4)_3$ (СА); ПОХА «Аква-Аурат™ 10» (АА-10); ПОХА «Аква-Аурат™ 18» (АА-18); ПОХА «Аква-Аурат™ 30» (АА-30); купорос железный технический ГОСТ 6981-94 (СЖ); сульфат железа Ferix-3 ($Fe_2(SO_4)_3$, водный раствор, ТУ 2141-002-58318296-2005 (ферикс).

Ко второй группе относятся смешанные коагулянты на основе ПОХА с СА марок «АКВА-АУРАТ™», использовавшиеся для очистки нефтесодержащих сточных вод (исходная мутность воды для всех рассматриваемых случаев 117,4 мг/л; рН 7,22; проба взята в теплое время года (весна)): ПОХА «Аква-Аурат™ 105» (АА-105); ПОХА «Аква-Аурат™ 110» (АА-110); ПОХА «Аква-Аурат™ 170» (АА-170); ПОХА «Аква-Аурат™ 190» (АА-190).

Физико-химические показатели качества продукции, выпускаемой под торговой маркой «АКВА-АУРАТ™», соответствуют ТУ 2163-069-00205067-2007.

Для апробации расчета комплексной оценки уровня качества этих коагулянтов выбрано шесть единичных ПК, а имен-

Ключевые слова: единичный показатель качества, комплексная оценка уровня качества, комплексный показатель качества, неорганические коагулянты, очистка воды

но: содержание основного компонента (%); стоимость единицы коагулянта (руб.); доза коагулянта (мг/л); рН очищенной воды; мутность очищенной воды (мг/л); эффективность очистки воды по мутности (%). Комплексную оценку проводили на основе экспериментальных данных статьи [9].

Результаты и их обсуждение

Данные о показателях качества первой группы исследуемых коагулянтов представлены в *табл. 2*.

Для комплексной оценки уровня качества НК в выбранных условиях значения ПК приводили к безразмерному виду в соответствии с (7) и (8). В качестве базового брали стандартизованное, либо наибольшее или наименьшее значение ПК. Для ПК «эффективность очистки» и «содержание основного компонента» за базовое значение принимали 100%. Результаты значений безразмерных величин единичных ПК коагулянтов первой группы приведены в *табл. 3*.

Коэффициенты весомости ПК определяли методом попарного сопоставления. К этой процедуре было привлечено шесть экспертов. Пример матрицы с предпочтениями эксперта представлен в *табл. 4*.

Пример выборки вариантов предпочтений некоторых экспертов представлен в *табл. 5*.

Таким образом, при количестве объектов экспертизы $m = 6$, число суждений каждого эксперта составляет

$$d = \frac{m(m-1)}{2}, d = 6(6-1)/2=15, \quad (12)$$

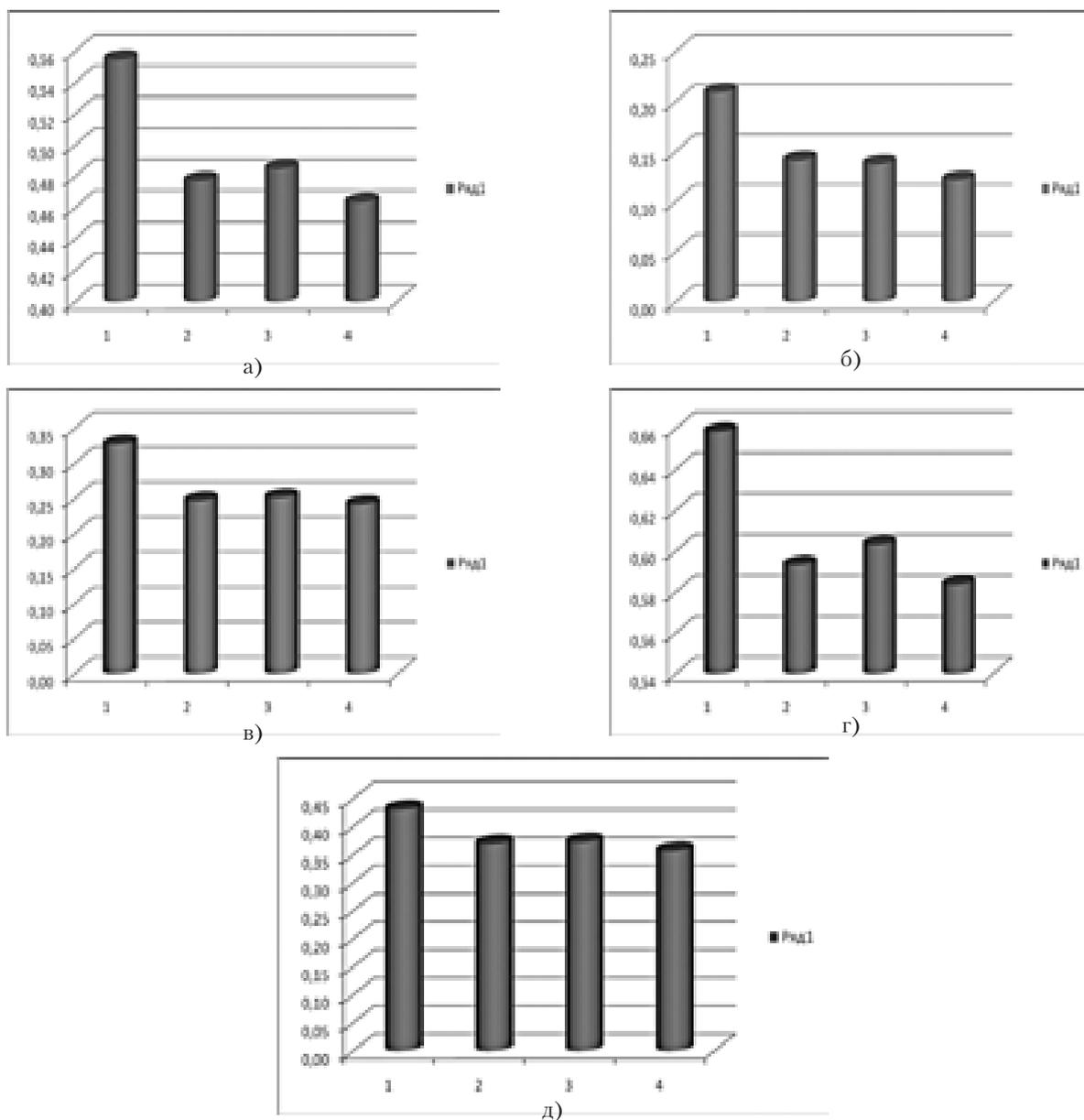
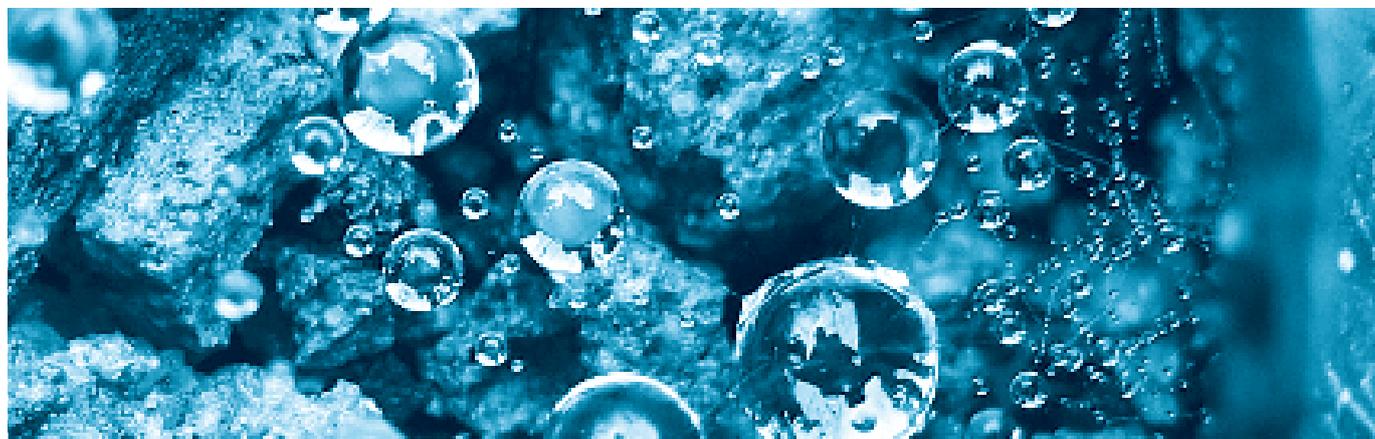


Рис. 2. Результаты оценки уровня качества НК по различным математическим моделям: а) средневзвешенной арифметической; б) средневзвешенной геометрической; в) средневзвешенной гармонической; г) средневзвешенной квадратической; д) модернизированной квадратической: 1 – АА-105; 2 – АА-110; 3 – АА-170; 4 – АА-190.



а частота предпочтений каждого эксперта ПК

$$F_{ij} = \frac{k_{ij}}{d}, \quad (13)$$

где k_{ij} — число предпочтений эксперта i ; d — число суждений каждого эксперта.

Коэффициенты весомости определяются по формуле

$$\alpha_j = \sum_{i=1}^n \frac{F_{ij}}{n}, \quad (14)$$

где α_j — весовой коэффициент j -го показателя; F_{ij} — частота предпочтения экспертом i объекта экспертизы j ; n — количество экспертов.

Результаты расчета коэффициентов весомости для рассматриваемого примера сведены в *табл. 6*.

Далее проводили квалиметрическую оценку уровня качества коагулянтов по формулам (2) — (6), используя данные представленные в *табл. 2* и *6*. Результаты по вариантам комплексных оценок представлены в виде диаграмм распределения на *рис. 1*.

По результатам комплексных оценок уровня качества с помощью различных математических моделей получили практически одинаковый результат: лучшим коагулянтом для заданных условий эксплуатации является СА (*рис. 1*). СА является и наиболее массовым промышленно применяемым коагулянтом как в нашей стране, так и за рубежом [1]. Однако он имеет существенный недостаток — практическое отсутствие коагулирующей способности при низких температурах в зимнее время [1].

Кроме того, проводили сравнение между комплексными ПК для каждого коагулянта, рассчитанными по различным математическим моделям. Для этого в случае каждого коагулянта выбирали наименьшую оценку, полученную по той или иной модели, и делили на данное значение все другие комплексные ПК. В результате сравнения графического отображения данных можно констатировать, что наименьшую оценку НК имеет в случае использования средневзвешенной геометрической модели, а наибольшую — средневзвешенной квадратической модели. В целом оценки, полученные с использованием разных математических моделей по размеру их величины, можно расположить в ряд: средневзвеш. гармоническая < средневзвеш. геометрическая < средневзвеш. арифметическая < модернизирован-

ная квадратическая < средневзвеш. квадратическая.

Предложенную методологию апробировали также на ряде коагулянтов полиоксихлоридного типа, отличающихся содержанием алюминия и соотношением Cl, OH и Al.

Данные о единичных показателях коагулянтов этой группы представлены в *табл. 6*, а данные о коэффициентах весомости — в *табл. 7*.

Результаты квалиметрической оценки уровня качества рассматриваемых НК согласно предлагаемому подходу с использованием рассмотренных выше математических моделей графически представлены на *рис. 2*.

Очевидно, что согласно проведенной оценке уровня качества наиболее оптимальным для данных условий эксплуатации является коагулянт «Аква-Аурат»-105 (АА-105).

Заключение

Таким образом, комплексная оценка уровня качества НК для заданных условий эксплуатации может быть получена с помощью математических моделей, которые позволяют ранжировать используемые вещества с учетом коэффициентов весомости показателей. При формировании комплексной оценки необходимо сформулировать критерии выбора метода расчета математической модели и основных свойств коагулянтов.

Литература

1. Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. М.: ГУП ВИМИ, 2005. 576 с.
2. Шевченко Т.В. Прикладная и коллоидная химия: коагуляция и коагулянты. Кемерово: Изд-во Кемеровского Технол. Ин-та Пищ. Пром-ти, 2007. 144 с.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. — Введ. 2001-09-26. 30 с.
4. Потанина В.А. Эффективность применения алюможелезного коагулянта для очистки сточных вод / В.А. Потанина, А.А. Хачатуров, Л.И. Тонков // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. №3. С. 36-39.

5. Гетманцев С.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В. Гетманцев, И.А. Нечаев, Л.В. Гандурина. М.: АСВ, 2008. 272 с.
6. Розенталь О.М. Применение методов квалиметрии для интерпретации результатов лабораторного анализа // Вода: химия и экология. 2012. №8. С. 39-52
7. Кириллов В.И. Квалиметрическая поддержка многоцелевых задач принятия решений в условиях многофакторности, неопределенности и риска // Метрология и приборостроение. 2008. №1. С. 24-31.
8. Кириллов В.И. Квалиметрия и системный анализ. Учебное пособие. Минск: Изд-во «Новое знание»; М.: ИНФРА-М, 2011. 440 с.
9. Буцева Л.Н. Эффективность очистки производственных сточных вод с применением коагулянтов «Аква-Аурат» / Л.Н. Буцева, С.В. Гетманцев // Водоснабжение и санитарная техника. 2008. №1. С. 33-38.

A.F. Dresvyannikov, I.D. Sorokina, A.R. Kamalievа

QUALIMETRIC ESTIMATION OF COAGULANTS USED FOR WATER TREATMENT

Different models of complex quality indicators of inorganic coagulants and methods of their calculations are proposed for water treatment. Calculation method for complex quality indicator is described. Complex estimation of quality level of inorganic coagulants for water treatment was carried out using selected methods.

Key words: single quality indicator, complex estimation of quality level, complex index of quality, inorganic coagulants, water treatment

ИДЕНТИФИКАЦИЯ и ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ в ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ методом масс-спектрометрии с МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ десорбцией/ионизацией

Разработана новая экспрессная методика идентификации и определения остаточных количеств 30 антибиотиков методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией в питьевой воде. В качестве матрицы использовали наноповерхность стандартных подложек фирмы Bruker Daltonic («Nanosys MSP 96»). Для извлечения антибиотиков из воды использовали ацетонитрил. Пределы обнаружения составили 1–3 нг/л. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,09. Продолжительность анализа составляет 20–30 мин.

Введение

Широкое использование антибиотиков в медицине, ветеринарии и пищевой промышленности приводит к появлению и накоплению их в объектах окружающей среды. О возможности попадания антибиотиков в водные объекты сообщалось еще в 1999 г [1]. Возможные пути загрязнения поверхностных и питьевых вод, как отмечается в работах [2–4] — бытовые сточные воды, сточные воды животноводческих комплексов и рыбохозяйственных предприятий садкового разведения, сточные воды пищевой промышленности, а также технология подготовки тары для питьевой воды. В настоящее время в Российской Федерации отсутствуют нормативные документы о содержании и определении антибиотиков в питьевой воде. Появились работы по определению антибио-

Т.А. Краснова*,
аспирант, ФГБОУ
ВПО Влади-
мирский госу-
дарственный
университет име-
ни Александра
Григорьевича и
Николая Григо-
рьевича Столе-
товых,

тиков в поверхностных и питьевых водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-детектором [2, 3, 5]. Однако данный метод сложен и требует длительной пробоподготовки (твердофазная экстракция).

В настоящее время одним из развивающихся методов исследования органических соединений является масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной диссоциацией/ионизацией (МС МАЛДИ) в сочетании с времяпролетным масс-анализатором. Суть метода заключается в облучении лазерными импульсами образца, представляющего собой твердый раствор исследуемого вещества в органической матрице. Матрица поглощает энергию УФ или ИК лазера и способствует десорбции анализа без разложения. Ионизация образца происходит в приповерхностном факеле путем ион-молекулярных реакций или процессов перезарядки. Образующиеся ионы выталкиваются коротким электрическим импульсом в бесполеовое пространство. При этом ионы с различным отношением массы к заряду (m/z) приобретают различную скорость и достигают детектора в различное время, что обеспечивает регистрацию масс-спектра. Специальный детектор регистрирует время прибытия и интенсивность сигналов групп масс разрешенных ионов. В методе используются как органические, так и неорганические матрицы [6, 7].

Цель данной работы заключалась в разработке экспресс-методики идентификации и определения антибиотиков в питьевой воде методом МС МАЛДИ, демонстрации необходимости контроля содержания антибиотиков и введения нормативов по их содержанию в питьевой воде.

*Адрес для корреспонденции: krasnova-ta@mail.ru

Материалы и методы исследования

Аппаратура. В работе использовали масс-спектрометр МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором Autoflex III smartbeam («Bruker Daltonic», Германия). Использовали режим работы с рефлекторным для положительных и отрицательных ионов, основные параметры анализа: ультрафиолетовый азотный лазер с длиной волны 337 нм, длина импульса 3 нс, мощность лазерного излучения 10^6 – 10^7 Вт/см². Применяли автоматическое подавление сигналов массой до 300 Да. Анализ спектров проводили с использованием программы FlexAnalysis ver. 3.3 («Bruker Daltonic», Германия).

Реактивы. Использовали стандарты антибиотиков CRSO (Corporate Reference Standards Organization) «Eli Lilly and Company» (США): монензин, наразин, авиламицин; «Sigma-Aldrich» (Швейцария): тилмикозин, канамицин, неомицин, стрептомицин, дигидрострептомицин, ласалоцид, лаидломицин, эритромицин, салиномицин, джозамицин, спирамицин, рифабутин, семдурамицин, мадурамицин, тилозин, хлорте-

В.Г. Амелин, доктор химических наук, профессор кафедры химии, ФГБОУ ВПО Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, ведущий научный сотрудник, Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГБУ «ВНИИЗЖ»)

трациклин, окситетрациклин, доксициклин, тетрациклин, метациклин, демеклоциклин; «Dr. Ehrenstorfer» (Германия): спектиномицин, рифампицин, амикацин, полимиксин сульфат, валиномицин, бацитрацин.

Растворы антибиотиков 1 мг/мл готовили растворением соответствующих навесок в ацетонитриле «Prolabo» (Австрия). Рабочие растворы готовили в день использования разбавлением исходных ацетонитрилом.

Пробоподготовка. Отбирали 20 мл анализируемой воды, приливали 10 мл ацетонитрила, перемешивали и вносили 4 г хлорида натрия, перемешивали до расслоения фаз. Верхнюю ацетонитрильную фазу отбирали для анализа методом МС МАЛДИ. Раствор аналита (экстракта, антибиотика или смеси нескольких антибиотиков) смешивали с бидистиллированной водой в объемном соотношении 1:1 и 1 мкл смеси наносили на подложку «Nanosys MSP 96». Добавление воды необходимо для замедления кристаллизации пробы на поверхности подложки. По рекомендации производителя подложек кристаллизация пробы должна происходить в течение 10–15 мин, что обеспечивает связывание аналита, нанесенного на поверхность неорганической матрицы (углеродных нанонитей).

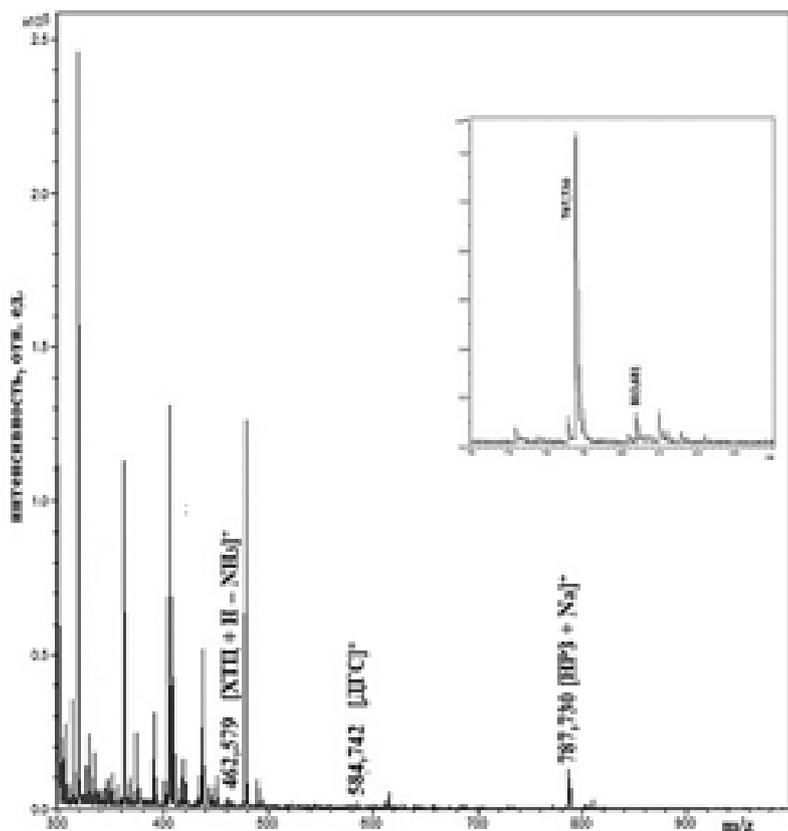


Рис. 1. Масс-спектр МАЛДИ экстракта из воды «Нарзан» (пластиковая тара).

Результаты и их обсуждение

Масс-спектры антибиотиков при регистрации положительных ионов отличаются небольшим количеством хорошо разрешенных пиков, характерных для конкретных ионов соединения – в основном, это протонированные ионы $[M + H]^+$ и аддукты с натрием или калием ($[M + Na]^+$, $[M + K]^+$) (табл. 1). При исследовании макролидов, тетрациклинов и некоторых полипептидов в масс-спектрах наблюдаются пики ионов, связанные с дефрагментацией молекул, особенно это характерно для полипептидов и тетрациклинов – отщепление молекул воды и аммиака – $[M + Na - H_2O]^+$, $[M + K - H_2O]^+$, $[M + K - 3NH_3]^+$, $[M + H - NH_3 - H_2O]^+$, $[M - NH_3]^+$ (табл. 1, 2). Пределы обнаружения антибиотиков были определены по соотношению в их масс-спектрах сигнала и шума равному 4 и составили 1–3 нг/л.

В масс-спектрах ацетонитрильных экстрактов питьевой воды (бутилированной, водопроводной, колодезной) установлено наличие пиков некоторых антибиотиков.

Таблица 1

Характеристические массы для антибиотиков — аминогликозидов, макролидов и полипептидов (в скобках указаны молекулярные массы и класс антибиотика), полученные МС МАЛДИ при регистрации положительных ионов

| № | Антибиотик (мол. масса) (класс) | Ион | m/z |
|----|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Амикацин (585) (аминогликозид) | [AMK+H] ⁺ | 586,483 |
| 2 | Канамицин (484) (аминогликозид) | [KHM+H] ⁺ | 485,478 |
| 3 | Неомицин (614) (аминогликозид) | [HMC+H] ⁺ | 615,465 |
| 4 | Спектиномицин (332) (аминогликозид) | [СПМ+ H] ⁺ [СПМ+ Na] ⁺ | 333,499 356,392 |
| 5 | Стрептомицин (581) (аминогликозид) | [СТМ +H] ⁺ | 582,751 |
| 6 | Дигидрострептомицин (584) (аминогликозид) | [ДГС] ⁺ | 584,635 |
| 7 | Ласалоцид (588) (макролид) | [ЛСЦ + H] ⁺ [ЛСЦ + Na] ⁺ | 589,643 611,634 |
| 8 | Лаидломицин (669) (макролид) | [ЛДМ + Na] ⁺ [ЛДМ + K] ⁺ | 692,678 708,657 |
| 9 | Монезин (670) (макролид) | [MH3 + Na] ⁺ [MH3 + 2Na] ⁺ [MH3 + Na – H ₂ O] ⁺ | 693,636 715,640 675,510 |
| 10 | Эритромицин (733) (макролид) | [ЭРМ+ H] ⁺ [ЭРМ+ Na] ⁺ [ЭРМ + K] ⁺ | 734,786 756,853 771,900 |
| 11 | Салиномицин (751) (макролид) | [СЛМ + H] ⁺ [СЛМ + Na] ⁺ [СЛМ + K] ⁺ | 752,235 774,458 790,35 |
| 12 | Наразин (764) (макролид) | [НРЗ+ Na] ⁺ [НРЗ+ K] ⁺ | 787,775 803,760 |
| 13 | Джозамицин (828) (макролид) | [ДЖМ + H] ⁺ [ДЖМ + K] ⁺ [ДЖМ + Na] ⁺ | 828,767 866,620 850,644 |

| № | Антибиотик (мол. масса) (класс) | Ион | m/z |
|----|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 14 | Рифампицин (823) (макролид) | [РФП + H] ⁺ [РФП + Na] ⁺ [РФП + K] ⁺ | 824,345 846,675 862,445 |
| 15 | Спирамицин (843) (макролид) | [СПМ + H] ⁺ | 843,862 |
| 16 | Рифабутин (846) (макролид) | [РФБ + H] ⁺ [РФБ + Na] ⁺ [РФБ + K] ⁺ | 847,560 870,564 885,625 |
| 17 | Тилмикозин (868) (макролид) | [ТМК + H] ⁺ | 869,794 |
| 18 | Семдурамицин (873) (макролид) | [СДМ + H] ⁺ [СДМ + Na] ⁺ [СДМ + K] ⁺ | 874,437 896,789 912,569 |
| 19 | Мадурамицин (917) (макролид) | [МДМ + H] ⁺ [МДМ + Na] ⁺ [МДМ + K] ⁺ | 918,349 940,568 956,543 |
| 20 | Тилозин (915) (макролид) | [ТЛЗ + H] ⁺ [ТЛЗ + Na] ⁺ | 916,829 938,864 |
| 21 | Авиламицин (1404) (макролид) | [АВМ + K] ⁺ [АВМ + K + 2H] ⁺ | 1444,022 1446,022 |
| 22 | Валиномицин (1111) (полипептид) | [ВЛМ + H] ⁺ [ВЛМ + K] ⁺ | 1112,125 1150,085 |
| 23 | Полимиксин сульфат (1203) (полипептид) | [ПЛМ + H] ⁺ [ПЛМ + K - 3NH ₃] ⁺ | 1204,085 1190,063 |
| 24 | Бацитрацин (1422) (полипептид) | [БЦЦ + H] ⁺ [БЦЦ + K - 3NH ₃] ⁺ | 1423,167 1409,115 |

Таблица 2

Характеристические массы для тетрациклинов, полученные методом МС МАЛДИ (в скобках указаны молекулярные массы), полученные при регистрации положительных ионов

| № | Антибиотик | Ион | m/z |
|---|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Хлортетрациклин (478) | [ХТЦ + H - NH ₃] ⁺ | 462,279 |
| 2 | Окситетрациклин (460) | [ОКЦ + Na - 2H] ⁺ [ОКЦ + H - NH ₃ - H ₂ O] ⁺ [ОКЦ + H] ⁺ | 481,303 426,291 461,263 |
| 3 | Доксициклин (444) | [ДКЦ + H - NH ₃] ⁺ | 428,257 |
| 4 | Тетрациклин (444) | [ТТЦ + H - H ₂ O] ⁺ [ТТЦ + H - NH ₃ - H ₂ O] ⁺ | 427,331 410,388 |
| 5 | Метациклин (442) | [МТЦ - NH ₃] ⁺ | 426,425 |
| 6 | Демеклоциклин (464) | [ДМЦ + H] ⁺ | 465,445 |

Таблица 3

Идентификация антибиотиков в питьевой воде методом МС МАЛДИ

| Проба | Характеристические массы (m/z), Да | Отношение сигнал / шум (S/N) | Высота пика в спектре, отн. ед. | Площадь пика в спектре, отн. ед. | Идентифицированный антибиотик |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Вода «Нарзан» (пластиковая тара) | 584,742 | 6,7 | 2204 | 209 | Дигидрострептомицин |
| | 787,730 | 84,4 | 12802 | 3211 | Наразин |
| | 803,681 | 9,4 | 1436 | 184 | |
| | 462,579 | 7,4 | 3359 | 349 | Хлортетрациклин |
| Вода «Нарзан» (стеклянная тара) | 410,341 | 39,7 | 17729 | 2035 | Тетрациклин |
| | 462,465 | 13,8 | 5818 | 499 | Хлортетрациклин |
| Вода «Я» (пластиковая тара) | 584,798 | 11,6 | 3203 | 362 | Дигидрострептомицин |
| | 333,523 | 114,2 | 95087 | 9289 | Спектиномицин |
| | 356,526 | 6,5 | 5964 | 477 | |
| | 584,726 | 5,3 | 1434 | 136 | Дигидрострептомицин |
| | 462,449 | 4,9 | 1931 | 142 | Хлортетрациклин |
| Вода «Шишкин лес» (пластиковая тара) | 787,749 | 52,3 | 5987 | 705 | Наразин |
| | 584,679 | 4,4 | 2024 | 181 | Дигидрострептомицин |
| | 787,625 | 10,8 | 2153 | 216 | Наразин |
| | 462,378 | 6,5 | 4182 | 322 | Хлортетрациклин |
| | Вода «Суздальские напитки» (пластиковая тара) | Не обнаружено антибиотиков | | | |
| Вода «Липецкий бювет» (пластиковая тара) | 584,708 | 14,4 | 2401 | 204 | Дигидрострептомицин |
| | 787,672 | 10,2 | 892 | 88 | Наразин |
| Вода «Реггег» (стеклянная тара) | 584,573 | 10,4 | 3095 | 280 | Дигидрострепто-мицин |
| | 462,579 | 4,2 | 2205 | 133 | Хлортетрациклин |
| | 787,498 | 10,9 | 1480 | 132 | Наразин |
| Вода «Новлянская» (пластиковая тара) | 584,637 | 5,1 | 1725 | 166 | Дигидрострептомицин |
| | 787,574 | 15,6 | 2037 | 237 | Наразин |
| Вода колодезная (д. Афонино, Владимирской обл.) | Не обнаружено антибиотиков | | | | |
| Водопроводная вода г. Владимир (Фрунзенский район) | 787,718 | 4,5 | 2096 | 292 | Наразин |
| Водопроводная вода г. Владимир (Юго-западный район) | Не обнаружено антибиотиков | | | | |

В пробах воды «Нарзан», «Я», «Шишкин лес», «Суздальские напитки», «Липецкий бювет», «Реггег», «Новлянская», приобретенных в розничной торговой сети г. Владимира, обнаружено присутствие наразина, хлортетрациклина, тетрациклина, дигидрострептомицина, в водопроводной воде обнаружен

наразин. Макролиды практически на всех спектрах проб воды представлены ионами $[M + Na]^+$, $[M + K]^+$, а тетрациклины – ионами $[M + H - NH_3 - H_2O]^+$ (табл. 3, рис. 1).

Возможность количественного анализа изучали на примере наразина (E 765), как наиболее распространенного антибиотика в ветеринарии и наиболее часто встречающегося в пробах исследуемой воды. Для количественного анализа использовали метод внутреннего стандарта. В результате исследований различных антибиотиков из группы макролидов установлено, что оптимальным внутренним стандартом для наразина является джозамицин. При построении градуировочной зависимости сумму площадей пиков основных ионов наразина – $[HPZ + Na]^+$ $m/z = 787.770$ и $[HPZ + K]^+$ $m/z = 803.760$ делили на сумму площадей пиков

Таблица 4

Определение наразина в питьевой воде методом МС МАЛДИ ($n = 3, P = 0,95$)

| Проба воды | Найдено, мкг/л | s_r |
|---------------------------------|----------------|-------|
| «Нарзан» (пластиковая тара) | 0,69 ± 0,07 | 0,04 |
| «Я» (пластиковая тара) | 0,29 ± 0,06 | 0,09 |
| «Новлянская» (пластиковая тара) | 0,11 ± 0,01 | 0,06 |

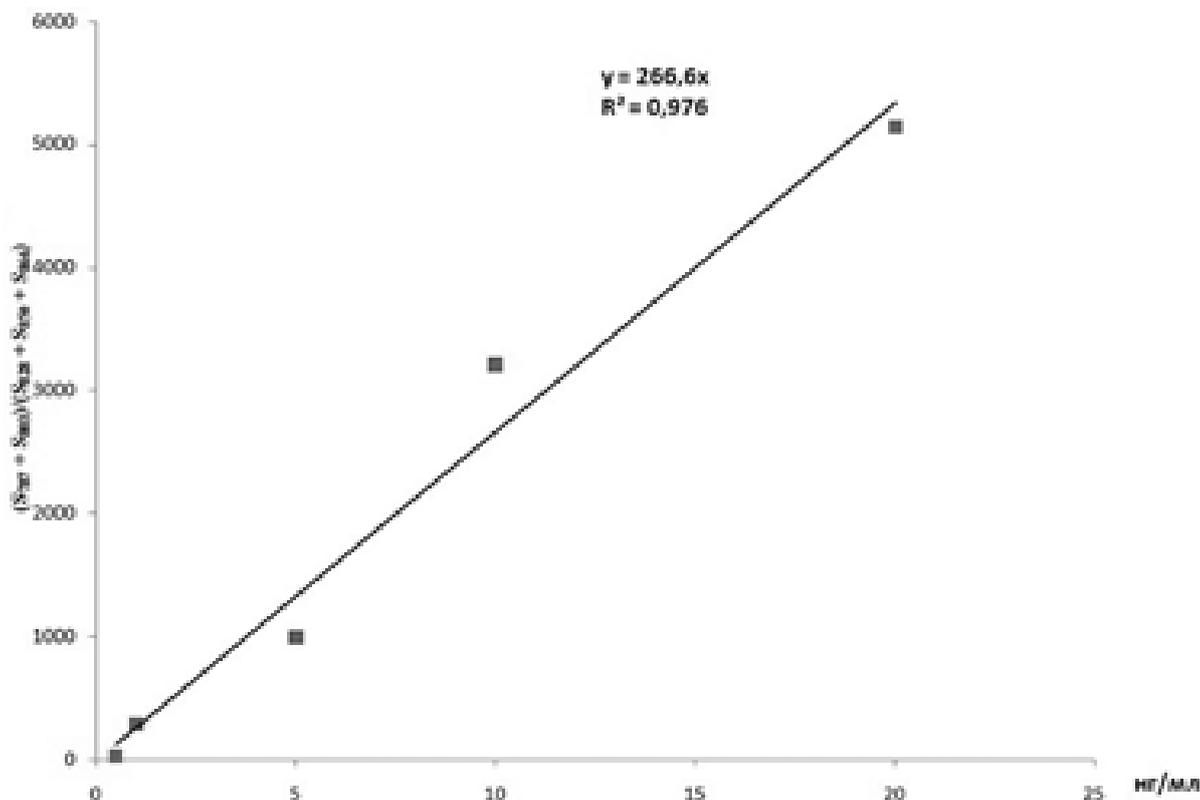


Рис. 2. Градуировочный график для определения наразина.

ионов джозамицина – $[\text{ДЖМ} + \text{H}]^+ m/z = 828.767$, $[\text{ДЖМ} + \text{K}]^+ m/z = 866.620$ и $[\text{ДЖМ} + \text{Na}]^+ m/z = 850.644 - (S_{787} + S_{803}) / (S_{828} + S_{866} + S_{850})$. Градуировочный график линеен в диапазоне 0,5–20 нг/мл при коэффициенте корреляции 0,976 и относительном стандартном отклонении 4–9% (рис. 2).

В табл. 4 представлены результаты определения наразина в питьевой воде. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,09. На рис. 3 показан масс-спектр МАЛДИ экстракта воды «Я» с добавленным внутренним стандартом – джозамицином. О присутствии других антибиотиков и примерном их количестве можно судить по интенсивностям их сигналов в масс-спектрах (табл. 3). С учетом интенсивности и площадей пиков найденных антибиотиков можно предположить, что их концентрация выше предела обнаружения и находится в диапазоне 0,05–0,1 мкг/л.

В настоящее время в РФ отсутствует нормативная документация по нормам и методикам определения антибиотиков в бутилированной и водопроводной воде. В связи с этим в данной работе констатируем только факт присутствия антибиотиков и их количество.

Заключение

Результаты проведенных исследований демонстрируют эффективность метода МС МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором при идентификации и определении антибиотиков различных групп в питьевой воде. Показана возможность как скрининга проб воды на содержание антибиотиков, так и количественное определение наразина.

Литература

1. Hirsch R. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment / Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.-L. // *Sci. Total Environ.* 1999. V. 225. P. 109–118.
2. Kim S.-C. Occurrence of ionophore antibiotics in water and sediments of a mixed-landscape watershed / Kim S.-C., Carlson K. // *Water Res.* 2006. V. 40. P. 2549–2560.
3. Dietze J.E. Occurrence of antibiotics in water from 13 fish hatcheries, 2001–2003 / Dietze J.E., Scribner E.A., Meyer M.T., Koplin D.W. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2005. V. 85. P. 1141–1152.
4. Баренбойм Г.М. Загрязнение поверхностных и сточных вод лекарственными препаратами / Г.М.

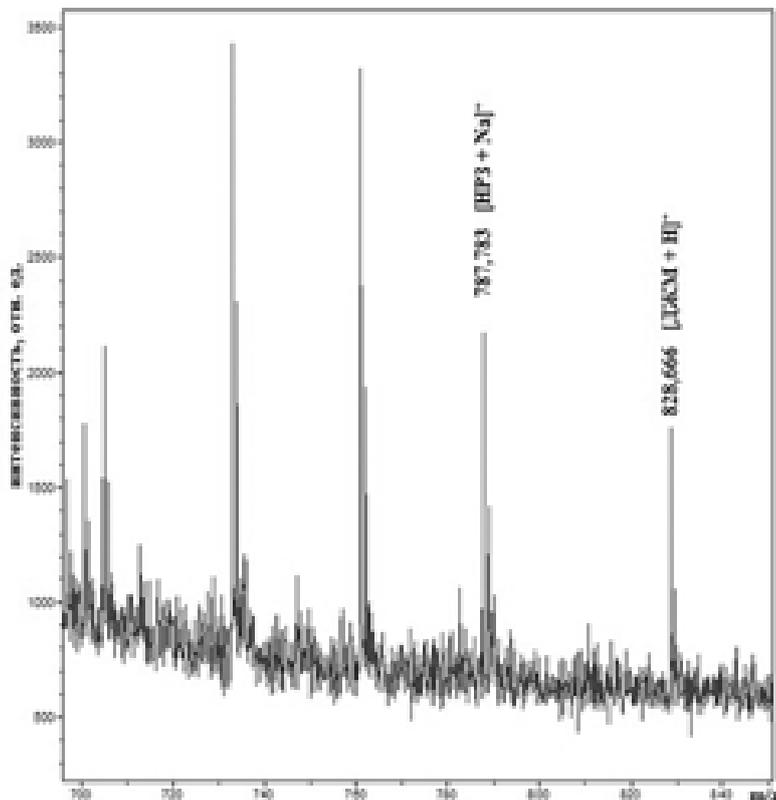


Рис. 3. Масс-спектр МАЛДИ экстракта из воды «Я» с введением внутреннего стандарта — джозамицина.

Баренбойм, М.А. Чиганова // Вода: химия и экология. 2012. №10. С. 40–46.

5. Hirsch R. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry / Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Mehlich A., Ballwanz F., Kratz K.-L // J. Chromatogr. A. 1998. V. 815. P. 213-223.

6. Cohen L. H. Small molecule analysis by MALDI mass spectrometry / Cohen L.H., Gusev A.I. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 373. P. 571–586.

7. Chen K.-Y. Determination of macrolide antibiotics using dispersive liquid-liquid microextraction followed by surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry / Chen K.-Y., Yang T.C., Chang S.Y. // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 2012. V. 23. P. 1157–1160.

T.A. Krasnova, V.G. Amelin

IDENTIFICATION AND DETECTION OF ANTIBIOTICS IN DRINKING WATER USING MASS SPECTROMETRY WITH MATRIX-ASSISTED LASER DESORPTION/IONIZATION

New rapid procedures of identification of 30 residues of antibiotics in drinking water by mass spectrometry with matrix-assisted laser desorption/ionization (MS MALDI) is developed. The nanosurface of standard substrates produced by Bruker Daltonic firm («Nanosys MSP 96») was used as matrixes. Acetonitrile was used to extract antibiotics from water. Detection limits were 1–3 ng/L. Relative standard deviation of the analysis results did not exceed 0.09. Duration of the analysis is 20–30 min.

Key words: antibiotics, water, MS MALDI

Влияние **ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ АНИОНОВ** на ОБРАЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА в ВОДЕ под ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛА

Исследовано влияние биологически значимых анионов в концентрации 1 мМ на процесс образования перекиси водорода и гидроксильных радикалов в воде под действием тепла. Показано, что ряд биологически значимых анионов обладает свойствами слабых восстановителей. Исследованы следующие анионы: сукцинат, ацетат, цитрат, хлорид, бикарбонат, гидроортофосфат, дигидроортофосфат, нитрит и нитрат.

Введение

Среди веществ, присутствующих в любом организме, включая человека, вода составляет наибольшую часть. Причем необходимым является ее постоянное поступление и обновление в организме. Под воздействием различных физических факторов среды в воде образуются активные формы кислорода (АФК), которые играют в организме млекопитающих двоякую роль. С одной стороны, они при концентрациях, превышающих уровень антиоксидантной защиты клеток, вызывают окислительный стресс и приводят к окислительным повреждениям биомолекул, с другой стороны, они являются биологически значимыми продуктами нормального метаболизма и важными сигнально-регуляторными молекулами [1, 2]. Ранее в нашей лаборатории показано, что такие постоянно действующие на организм человека физические факторы, как тепло, видимый свет и инфракрасное излучение также приводят к образованию АФК. Физико-химический механизм образования АФК под действием данных факторов включает следующую совокупность реакций: $O_2 \rightarrow {}^1O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow HO_2 \cdot \rightarrow H_2O_2 \rightarrow OH \cdot$ [3-8]. Ключевым этапом в этом процессе является образование синглетного кислорода и его восстано-

вление до супероксид-анион радикала. Принято считать, что донорами электронов в биологических системах являются преимущественно катионы металлов переменной валентности, такие как железо и медь. В данной работе показано, что в водных растворах в качестве донора электронов могут выступать некоторые биологически значимые анионы.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовали сукцинат натрия, ацетат натрия, цитрат натрия, NaCl, NaHCO₃, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, NaNO₂ и NaNO₃ («Sigma», США). Использовали бидистиллированную воду pH 5,6 с удельной электрической проводимостью 120 мкСм/м, насыщенной воздухом в течение суток. При этом концентрация молекулярного кислорода в воде составляла около 270 мкМ. Образцы объемом до 20 мл в герметично закрывающихся стеклянных флаконах («Beckman», США) прогревали при температурах от 40 до 80 °C (±0,1 °C) в термостате U10 («Prüfgerate-Werk Medingen», Германия) в течение различных промежутков времени.

Для определения содержания H₂O₂ в водных растворах использовали высокочувствительный метод усиленной хемилюминесценции в системе люминол — 4-йодофенол — пероксидаза хрена. Измерение хемилюминесценции осуществляли жидкостным сцинтилляционным счетчиком Бета-1 при работе в режиме счета одиночных фотонов (без схемы совпадений). Метод детально описан в работах [9, 10].

В качестве детектора образования в среде доноров электронов был использован реактив Элмана — 5,5-дителиобис(2-нитробензойная кислота (ДТНБ)) («Sigma», США), восстановленная форма которого — 5-тио-2-нитробензойная кислота (ТНБ) имеет характерный спектр погосе-

С.В. Гудков*, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук
А.В. Черников, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук

*Адрес для корреспонденции: S_makariy@rambler.ru

ния. Оптическую плотность определяли при 412 нм на спектрофотометре Uvikon 923 В («Kontron Instruments», Италия). Концентрацию ТНБ рассчитывали, используя молярный коэффициент поглощения $12000 \text{ M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при 412 нм. Условия эксперимента детально описаны в работе [4, 5].

Определение гидроксильных радикалов осуществляли с помощью реакции с кумарин-3-карбоновой кислотой («Aldrich», США), продукт гидроксирования которой — 7-гидрокси-кумарин-3-карбоновая кислота — является чувствительным флуоресцентным зондом для определения образования этих радикалов [11]. Условия проведения эксперимента детально описаны ранее [12].

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) измеряли с помощью ОВП электрода ЭРП-105, подключенного к прибору Эксперт-001 («Эконикс Эксперт», Россия).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость влияния биологически значимых анионов на процесс образования перекиси водорода под действием тепла. Установлено, что

В.И. Брусков, доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией изотопных исследований, ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук

такие органические анионы как сукцинат-, ацетат-, цитрат- приводят к уменьшению образования перекиси водорода под действием тепла (40°C , 4 ч) примерно в 2-3 раза. Гидроортофосфат-, дигидроортофосфат- и нитрат-анион также снижают образование перекиси водорода при воздействии тепла. Хлорид-анион незначительно усиливает образование перекиси водорода. Бикарбонат- и нитрит-анионы увеличивают продукцию перекиси водорода под действием тепла примерно на 30%. Известно, что бикарбонат-анион способен к одноэлектронному окислению, проявляя свойства восстановителя с образованием бикарбонат-анион радикала [13]. Нитрит-анион также способен окисляться с образованием нитрит радикала, в отличие от нитрата [14]. Данные свойства, вероятно, позволяют этим соединениям быть эффективными донорами электронов в водных растворах.

На рис. 2 представлена зависимость влияния исследованных анионов на процесс образования гидроксильных радикалов в воде под действием тепла (80°C , 2 ч). Установлено, что сукцинат-, ацетат-анионы приводят к уменьшению генерации гидроксильных радикалов под действием тепла примерно на 30-50%. Цитрат-, хлорид- и нитрат-анионы существенно не влияют

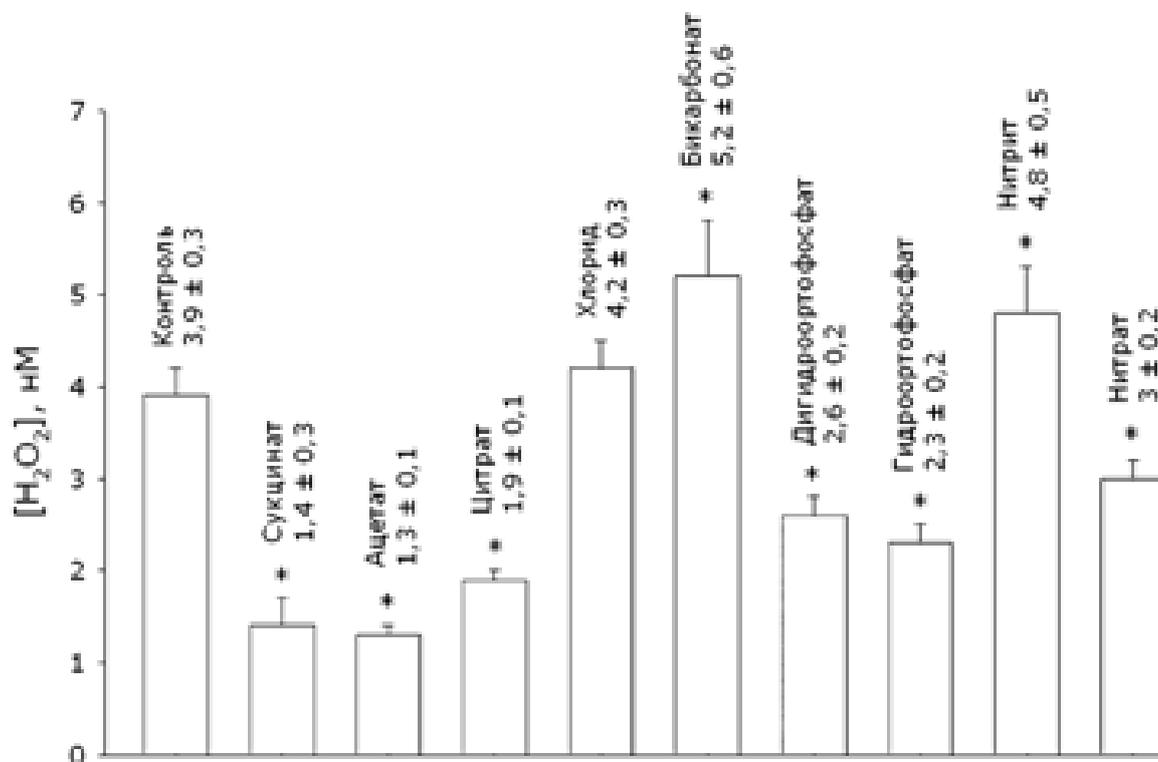


Рис. 1. Влияние биологически значимых анионов в концентрации 1 мМ на процесс образования перекиси водорода в воде под действием тепла (4 ч при 40°C). Приведены усредненные данные 3 независимых опытов и стандартные ошибки. * — отличается от контроля ($P < 0,05$).

на генерацию гидроксильных радикалов. Гидроортофосфат-, дигидроортофосфат-, бикарбонат- и нитрит-анионы увеличивают продукцию гидроксильных радикалов примерно в 1,3–2,5 раза.

Показано, что после воздействия тепла изменяется ОВП солевых растворов. Исходно все исследуемые растворы, кроме бикарбоната, имели ОВП в пределах 250–310 мВ. Растворы бикарбоната имели ОВП 220 ± 10 мВ. После прогрева (40°C , 200 мин) ОВП воды уменьшается на 10%. Сходным образом изменяется ОВП при воздействии тепла на растворы, содержащие 1 мМ сукцинат-, ацетат-, цитрат-, хлорид- и нитрат-анионов. ОВП растворов, содержащих нитрит-анионы, после прогрева уменьшается примерно на 15%. ОВП растворов, содержащих 1 мМ гидроортофосфат-, дигидроортофосфат-, бикарбонат-анионов не изменялся существенным образом. Данные по изменению ОВП после воздействия тепла частично коррелируют с данными по влиянию анионов на процесс генерации гидроксильных радикалов в воде. А именно, гидроортофосфат-, дигидроортофосфат-, бикарбонат- и нитрит-анионы в отличие от остальных исследованных анионов увеличивают продукцию гидроксильных

Ключевые слова: вода, физиологически значимые анионы, перекись водорода, гидроксильный радикал, активные формы кислорода

радикалов под действием тепла. Следует отметить, что это те анионы, которые приводят к изменению ОВП растворов. В качестве сенсора образования в среде донора электронов был использован реактив Элмана (ДТНБ), представляющий собой димер, при восстановлении которого образуются два оптически активных мономера (ТНБ). При прогревании образцов воды, содержащих ДТНБ, в течении 20 мин при температуре 50°C происходит увеличение поглощения растворов в области 412 нм, обусловленное восстановлением ДТНБ в ТНБ. Установлено (рис. 3), что из всех исследованных анионов в концентрации 1 мМ существенную восстановительную активность проявлял бикарбонат-анион, увеличивая восстановление ДТНБ более чем в 2 раза, и несколько меньшую активность проявлял сукцинат. Влияние остальных анионов носило разноразнонаправленный характер, не отличаясь статистически достоверно от контроля.

Известно, что под действием квантов света ряд анионов в воде переходят в возбужденное состояние и затем диссоциируют с образованием сольватированного электрона и анион-радикала ($A_{\text{aq}}^- + h\nu \rightarrow (A_{\text{aq}}^-)^* \rightarrow e_{\text{aq}}^- + A_{\text{aq}}\cdot$) [15]. Показано, что целый ряд анионов,

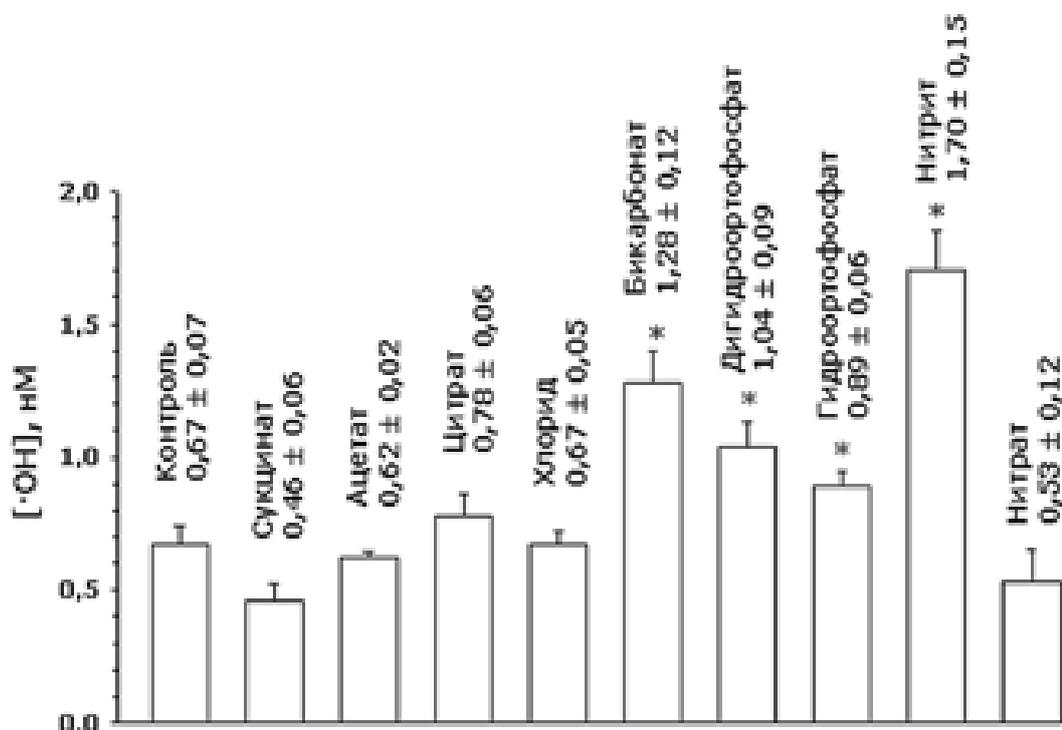


Рис. 2. Влияние биологически значимых анионов в концентрации 1 мМ на процесс генерации гидроксильных радикалов в воде под действием тепла (2 ч при 80°C). Приведены усредненные данные 3 независимых опытов и стандартные ошибки. * — отличается от контроля ($P < 0,05$).

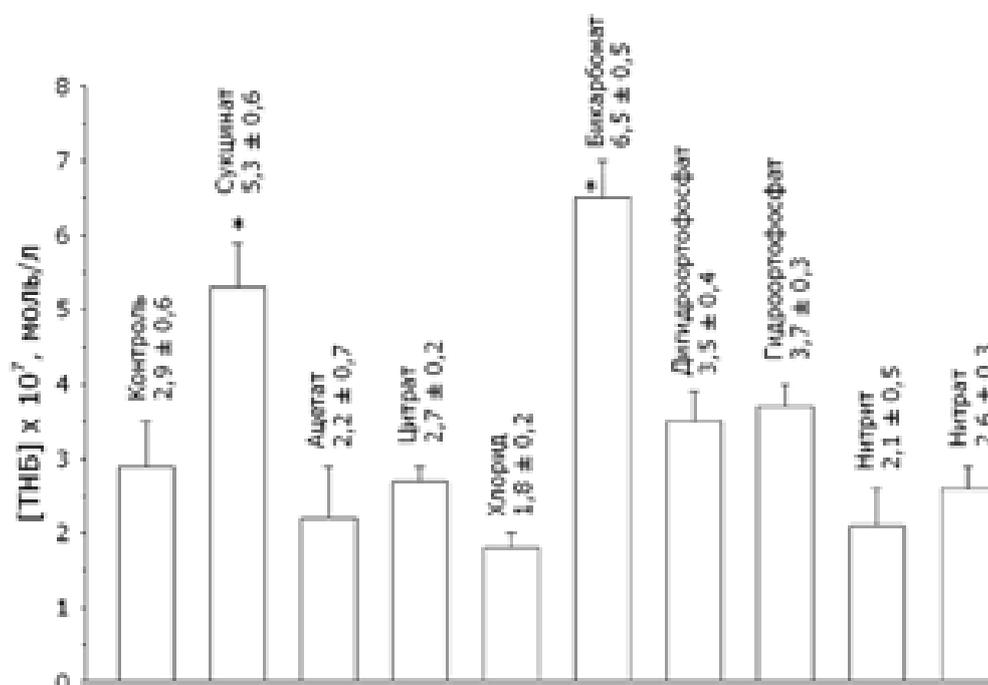


Рис. 3. Влияние биологически значимых анионов в концентрации 1 мМ на процесс восстановления ДТНБ в воде под действием тепла (20 мин при 50 °С). Приведены усредненные данные 3 независимых опытов и стандартные ошибки. * — отличается от контроля ($P < 0,05$).

таких как Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , PO_4^{2-} , CO_3^{2-} продуцируют гидратированный электрон при флеш-фотолизе [16]. Поскольку любое вещество при исследуемых температурах обладает тепловым электромагнитным излучением, аналогичным излучению абсолютно черного тела во всем спектре электромагнитных частот, можно полагать, что тепловое воздействие, подобно квантам света, также приводит к аналогичному процессу: $\text{A}_{\text{aq}}^- + kT \rightarrow (\text{A}_{\text{aq}}^-)^* \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{A}_{\text{aq}}$, где kT означает действие теплового электромагнитного излучения. Более того, ранее показано, что при тепловом воздействии в полосе поглощения молекулярного кислорода ИК-лазером с длиной волны 1264 нм происходит образование АФК [6, 7]. Образовавшиеся радикалы, в свою очередь, рекомбинируют с образованием молекулярных форм: $\text{A}_{\text{aq}}^- + \text{A}_{\text{aq}}^- = \text{A}_2$, или, если присутствует ряд различных радикалов, то с дополнительным образованием их перекрестных форм. Таким образом, анионы могут выступать в роли восстановителя за счет реакции образования электрон-радикальных пар и последующей рекомбинации радикалов. Причем перекрестная рекомбинация радикалов разных анионов может быть причиной синергического сверхаддитивного эффекта, установленного ранее [4].

Возможные биологические последствия тепловой генерации активных форм кислорода и влияние различных анионов на генерацию гидроксильных радикалов и перекиси водорода могут быть существенными и многообразными. Прежде всего, это процессы, обусловленные внутриклеточным окислительным стрессом — повышенной продукцией АФК,

связанные со многими патофизиологическими последствиями для организма, в том числе с процессом старения [3]. Процесс тепловой генерации АФК является новым веским доводом в пользу свободно-радикальной теории старения, поскольку у пойкилотермных организмов температура окружающей среды является наиболее существенным фактором, определяющим продолжительность жизни [17]. Биорегуляторная, биоэнергетическая и информационная роль АФК в ряде биологических процессов, возникновении и эволюции жизни на Земле рассмотрена ранее [1]. В связи с применением в современной медицине тепла при лечении ряда заболеваний с помощью локально созданной гипертермии при различных физиотерапевтических процедурах представляется актуальным дальнейшее исследование влияния анионов на генерацию биологически значимых АФК при различных состояниях организма.

Заключение

Показано, что биологически значимые анионы в концентрации 1 мМ в существенной степени влияют на процесс образования перекиси водорода и гидроксильных радикалов в воде под действием тепла. При этом бикарбонат и нитрит анионы обладают выраженными проокислительными свойствами, в то время как органические анионы (сукцинат, ацетат и, в меньшей степени, цитрат) антиокислительными свойствами.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (13-04-00730-а) и стипендией Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (СП-1277.2012.4).

Литература

1. Voeikov V. Reactive oxygen species, water, photons, and life // *Rivista Biol.* 2001. V. 94. P. 237-258.
2. Мирошников А.И. Причина активности растворов после электрохимической обработки: роль хлоридов и окислительно-восстановительного потенциала // *Вода: химия и экология.* 2012. №12. С. 104-110.
3. Bruskov V.I. Heat-induced formation of reactive oxygen species and 8-oxoguanine, a biomarker of damage to DNA / V.I. Bruskov, L.V. Malakhova, Z.K. Masalimov, A.V. Chernikov // *Nucleic Acids Res.* 2002. V. 30. №6. P. 1354-1363.
4. Брусков В.И. Активация восстановительных свойств анионов морской воды под действием тепла / В.И. Брусков, А.В. Черников, С.В. Гудков, Ж.К. Масалимов // *Биофизика.* 2003. Т. 48. Вып. 6. С. 1022-1029.
5. Черников А.В. Генерация гидроксильных радикалов и других редокс-активных соединений в морской воде под действием тепла // А.В. Черников, В.И. Брусков // *Биофизика.* 2002. Т. 47. Вып. 5. С. 773-781.
6. Gudkov S.V. Oxygen-dependent auto-oscillations of water luminescence triggered by the 1264 nm radiation / S.V. Gudkov, V.I. Bruskov, M.E. Astashev, A.V. Chernikov, L.S. Yaguzhinsky, S.D. Zakharov // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. №23. P. 7693-7698.
7. Гудков С.В. Образование активных форм кислорода в воде под воздействием видимого и инфракрасного излучения в полосах поглощения молекулярного кислорода / С.В. Гудков, О.Э. Карп, С.А. Гармаш, В.Е. Иванов, А.В. Черников, А.А. Манохин, М.Е. Асташев, Л.С. Ягужинский, В.И. Брусков // *Биофизика.* 2012. Т. 57. Вып. 1 С. 5-13.
8. Гудков С.В. Образование перекиси водорода в воде при воздействии видимого света / С.В. Гудков, В.С. Смирнова, В.И. Брусков // *Вода: химия и экология.* 2010. №8. С. 40-45.
9. Chernikov A.V. Oxygen effect in heat-induced DNA damage / A.V. Chernikov, S.V. Gudkov, I.N. Shtarkman, V.I. Bruskov // *Biophysics.* 2007. V. 52. P. 185-190.
10. Гудков С.В. Гуанозин и инозин как природные антиоксиданты и радиопротекторы для мышей при действии летальных доз γ -облучения / С.В. Гудков, И.Н. Штаркман, В.С. Смирнова, А.В. Черников, В.И. Брусков // *Доклады Академии наук.* 2006. Т. 407. №1. С. 115-118.
11. Asadullina N.R. Antioxidative and radiation modulating properties of guanosine-5'-monophosphate / N.R. Asadullina, A.M. Usacheva, V.S. Smirnova, S.V.Gudkov // *Nucleos. Nucleot. Nucl.* 2010. V. 29. P. 786-799.
12. Shtarkman I.N. Effect of amino acids on X-ray-induced hydrogen peroxide and hydroxyl radical formation in water and 8-oxoguanine in DNA / I.N. Shtarkman, S.V. Gudkov, A.V. Chernikov, V.I. Bruskov // *Biochemistry (Moscow).* 2008. V. 73. P. 470-478.
13. Shafirovich V. The carbonate radical is a site-selective oxidizing agent of guanine in double-stranded oligonucleotides / V. Shafirovich, A. Dourandin, W. Huang, N.E. Geacintov // *J. Biol. Chem.* 2001. V. 276. P. 24621-24626.
14. McIlvin M.R. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater / M.R. McIlvin, M.A. Altabet // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. P. 5589-5595.
15. Shirom M. Excited state chemistry of the ferrocyanide ion in aqueous solution. Formation of the hydrated electron / M.Shirom, G.Stein // *J. Chem.Phys.* 1971. V.55. P.3372-3378.
16. Swenson G.W. Hydrated electron: production and role in photobiology / G.W. Swenson, E.F. Zwicker, L.I. Grossweiner // *Science.* 1963. V. 141. P. 1042-1043.
17. Finkel T. Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing / T. Finkel, N.J. Holbrook // *Nature.* 2000. V. 408. P. 239-247.

S.V. Gudkov, A.V. Chernikov, V.I. Bruskov

INFLUENCE OF PHYSIOLOGICALLY ACTIVE ANIONS ON FORMATION OF REACTIVE OXYGEN SPECIES IN WATER UNDER ACTION OF HEAT

Influence of physiologically active anions at 1 mM concentration on formation of hydrogen peroxide and hydroxyl radicals in water under action of heat was studied. It was shown that some biologically active anions have properties of mild reducing agents. Succinate, acetate, citrate, chloride, bicarbonate, hydroorthophosphate, dihydroorthophosphate, nitrite and nitrate ions were investigated.

Key words: water, physiologically active anions, hydrogen peroxide, hydroxyl radical, reactive oxygen species

ИОННЫЙ состав БУТИЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД КАВКАЗСКОГО РЕГИОНА: ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

Систематизированы результаты многолетних наблюдений за содержанием большого числа ионов, относящихся к матричным компонентам, а также данные аналитического контроля биогенных и токсичных форм элементов в популярных бутилированных минеральных водах Кавказского региона. Оценено влияние антропогенных факторов и эксплуатационной нагрузки источников известных месторождений на качество природной воды, розлитой в потребительскую тару.

Введение

Опубликованные ранее [1-15] результаты анализа анионного и катионного состава бутилированных вод большого числа природных источников Кавказского региона детально не обсуждались. В указанных публикациях методами ионной хроматографии, экстракционной редокс-фотометрии, ионометрии, проточно-инжекционного кондуктометрического и потенциометрического титрования выполнен вещественный анализ бутилированных вод «Эссентуки №2», «Эссентуки №4», «Эссентуки №17», «Кисловодская целебная», «Новотерская целебная», «Славяновская», «Нагутская 26», «Нарзан». Определено содержание макро- (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) и микрокомпонентов (NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , F^- , Br^- , BrO_3^- , I^- , SeO_3^{2-} , Li^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}).

Целью настоящего сообщения является установление особенностей ионного состава популярных бутилированных вод Кавказского региона и оценка экологической ситуации известных месторождений, влияющей на качество воды природных источников.

Е.В. Елипашева*,

кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Е.В. Наянова, аспирант, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Г.М. Сергеев, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической

В настоящее время важное значение имеет контроль содержания ионных форм токсичных и биогенных компонентов в природных водах. Экологический мониторинг необходим, поскольку усиливается антропогенное влияние и повышаются эксплуатационные нагрузки известных месторождений, что приводит к ухудшению качества природных питьевых вод [16-19].

В этой связи известна роль природных, техногенных и смешанных факторов. Если ограничиться неорганическими анионами, а также катионами щелочных, щелочноземельных элементов и аммония, то природные факторы определяют качество воды по содержанию F^- , SO_4^{2-} , Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; смешанные факторы с приоритетом природных — по жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}), минерализации (Na^+ и K^+), смешанные факторы с приоритетом техногенных (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , Br^- и NH_4^+). Техногенные факторы определяют качество воды, в том числе по BrO_3^- , образующегося при обработке озоном природной воды, содержащей бромид-ионы, или вследствие обеззараживания стеклянной (пластиковой) тары растворами дезинфектантов (например, гипохлоритом).

При естественном функционировании природных источников, не испытывающих антропогенных воздействий, важным является установление общих закономерностей распределения микрокомпонентов в зависимости от содержания матричных ионов в подземных питьевых водах различных месторождений [16].

Таким образом, актуальность решения вышеназванных задач обусловлена, с одной стороны, экологическими проблемами водных ресурсов, с другой — вопросами соответствия торговых марок бутилированных минеральных вод заявленному производителем образцу. Последнее объясняется тем, что некоторые бутилированные воды представляют собой имитацию природной воды,

*Адрес для корреспонденции: Shlena@bk.ru

качество которой не удовлетворяет требованиям соответствующих нормативных документов [20, 21].

Условия, способствующие формированию химического состава вод, распределены согласно широтной и вертикальной зональности. Такие процессы являются вероятностно-детерминированными, ограниченные определенным числом геохимических ситуаций, и, следовательно, они прогнозируемые.

Для идентификации природных вод, относящихся к определенному геохимическому типу, можно использовать принцип соподчиненности характерных признаков с применением выборочного коэффициента ранговой корреляции Спирмена (R) [22]:

$$R = 1 - 6 \frac{\sum d_i^2}{n^3 - n}$$

где $d_i = x_i - y_i$ для двух идентификационных признаков (x_i и y_i), расположенных в заданной последовательности (в порядке убывания или возрастания определенного качества); n — объем выборки. Между признаками

химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им.

Н.И. Лобачевского
С.К. Игнатов,
доктор химических наук, профессор кафедры фотохимии и спектроскопии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

существует значимая ранговая корреляционная связь, если $|R| > K_r$. Критическая точка (K_r) рассчитывается по уравнению:

$$K_r = k_t(\alpha, f) \sqrt{\frac{1 - R^2}{n - 2}},$$

здесь $k_t(\alpha, f)$ — критическая точка двухсторонней области распределения Стьюдента (табличная величина); α — уровень значимости (0,95); $f = n - 2$.

Двумя качественными идентификационными признаками могут являться, например, среднее содержание макрокомпонента (компонентов), «задающего» примесный состав природных вод, и «отвечающая» данной гидрогеологической ситуации концентрация примесного токсичного или биогенного иона.

Выявление региональной специфики химического состава вод и установление особенностей естественного функционирования минеральных источников по характерным показателям является важной задачей аналитической химии.

Таблица 1

Результаты анализа макрокомпонентного ионного состава (средние значения, мг/л) некоторых бутилированных минеральных вод; $n = 9$; $P = 0,95$

| Минеральная вода | HCO_3^- | Cl^- | SO_4^{2-} | Na^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|-------------------------|------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------|------------------|------------------|
| «Эссентуки №17» | 5700±300 | 1700±70 | 90±5 | 2900±140 | 4,5±0,2 | 27±3 | 54±5 |
| «Эссентуки №4» | 4400±200 | 1600±60 | 56±3 | 2300±100 | 3,5±0,2 | 17±2 | 45±4 |
| «Нагутская 26» | 3200±200 | 670±30 | 160±8 | 1400±70 | 3,5±0,2 | 8±1 | 24±3 |
| «Эссентуки №2» | 1800±100 | 690±30 | 1110±60 | 670±30 | 13,0±0,6 | 17±2 | 92±8 |
| «Кисловодская целебная» | 1600±80 | 40±2 | 1700±80 | 440±20 | 6,0±0,4 | 124±10 | 150±15 |
| «Новотерская целебная» | 1550±80 | 510±25 | 1100±50 | 850±40 | 27±1 | 25±2 | 155±10 |
| «Нарзан» | 1500±80 | 210±10 | 320±15 | 140±6 | 2,5±0,2 | 50±5 | 275±14 |
| «Славяновская» | 1300±70 | 150±8 | 600±30 | 630±30 | 12,0±0,6 | 17±2 | 180±10 |

Таблица 2

Результаты анализа микрокомпонентного ионного состава (средние значения, мг/л) некоторых бутилированных минеральных вод; $n = 9$; $P = 0,95$

| Минеральная вода | NO_3^- | F^- | HPO_4^{2-} | SeO_3^{2-} | I^- |
|-------------------------|-----------------|--------------|---------------------|---------------------------|--------------|
| «Эссентуки №17» | 1,0±0,2 | 2,3±0,1 | < 0,06 | $(3,3±0,2) \cdot 10^{-2}$ | 1,3±0,1 |
| «Эссентуки №4» | 1,2±0,3 | 2,3±0,1 | 2,0±0,2 | $(4,8±0,2) \cdot 10^{-2}$ | 1,0±0,07 |
| «Нагутская 26» | 1,3±0,3 | 2,4±0,1 | < 0,06 | $(4,6±0,3) \cdot 10^{-2}$ | 0,38±0,04 |
| «Эссентуки №2» | 3,0±0,3 | 2,0±0,1 | 2,0±0,3 | $(4,4±0,4) \cdot 10^{-2}$ | 0,31±0,03 |
| «Кисловодская целебная» | 16,0±0,6 | 1,5±0,2 | < 0,06 | $(3,0±0,6) \cdot 10^{-4}$ | 0,09±0,01 |
| «Новотерская целебная» | 10,0±0,4 | 1,9±0,2 | < 0,06 | $(2,3±0,2) \cdot 10^{-2}$ | 0,21±0,02 |
| «Нарзан» | 2,8±0,3 | 0,9±0,1 | < 0,06 | $(6,3±0,9) \cdot 10^{-3}$ | 0,17±0,02 |
| «Славяновская» | 4,4±0,6 | 1,7±0,1 | 3,0±0,3 | $(2,5±0,2) \cdot 10^{-2}$ | 0,29±0,03 |

Результаты и их обсуждение

Анализ бутилированных минеральных вод: экологическая ситуация

Макро- и микрокомпонентный ионный состав некоторых бутилированных минеральных вод Кавказского региона приведен в табл.1 и 2. Полученные данные представляют результаты контроля (6/год) в период 2006-2011 гг. не менее трех партий воды (каждая из 3 образцов) и экспертизы трех проб каждого образца одного наименования и производителя.

Проверка по F-критерию Фишера и t-критерию Стьюдента [23] не выявила различий в содержании аналитов, которые могли быть обусловлены материалом тары и временем выпуска торговой продукции. Систематизация данных мониторинга дает основание сделать заключение о том, что для исследованных минеральных вод изменение концентраций макро- и микрокомпонентов варьируется в пределах от 5 до 20% от среднего значения и носит случайный характер.

Суммарная относительная погрешность ионохроматографического определения концентраций искомым аналитов и катионов на уровне 0,05-2 мг/л не превышала 15-20%, в диапазоне 10-100 мг/л – 5-10%. Для бромат-ионов (10^{-3} - 10^{-2} мг/л) погрешность анализа 5-7%. Для экстракционно-фотометрического редокс-определения селена и иодид-ионов в области концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ -1 мг/л погрешность составляет 10-25%, предел обнаружения $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Во всех исследуемых минеральных водах концентрация ионов NO_2^- , Br^- , BrO_3^- , Li^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} меньше пределов обнаружения (соответственно, $2 \cdot 10^{-1}$; $2 \cdot 10^{-1}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$; 2,0 и 6,0 мг/л).

Таблица 3

Фторидный и иодидный факторы некоторых минеральных вод

| Фактор «соподчиненности» | Характерный признак (концентрация макрокомпонента) и диапазон содержаний примесного иона (мг/л) | |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Фторидный $R(K_t) = 1(0)$ | $C(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ | F^- |
| | 0,5-45 | 1-2,4 |
| Иодидный $R(K_t) = 1(0)$ | Na^+ | I^- |
| | 140-3000 | (0,1-0,2) – (1,0-1,3) |

Ключевые слова: бутилированные минеральные воды Кавказского региона, ионный состав, экологический мониторинг

Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание токсичных фторид-, нитрат-, нитрит-, бромид-, бромат-ионов, а также нормируемых катионов не превышает предельных значений и удовлетворяет требованиям соответствующих нормативных документов.

Особенности анионного и катионного состава некоторых бутилированных минеральных вод

Фторид-ионы. Воды, содержащие катионы Na^+ и K^+ , в основном, недонасыщены фторидами и способны активно их накапливать. В связи с различной растворимостью фторидов кальция (магния) и катионов щелочных металлов переход анионов F^- из пород в подземные воды, а также их концентрация зависят от величины отношения $C(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$.

Чем больше указанное отношение для природных вод, тем больше фторид-ионов при прочих равных условиях они содержат (табл. 3).

Нитрат-ионы. Поскольку нитраты основных катионов природных вод не образуют осадков, наблюдается симбатность изменения концентрации нитрат-ионов с увеличением общего содержания растворимых солей для вод с минерализацией больше 2 г/л. Кроме минерализации вод концентрация нитратов определяется процессами денитрофикации и нитратредукции ($\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- \leftrightarrow \text{NH}_4^+$), изменяющих миграционные формы и содержание азота. Максимальная концентрация нитратов (не превышающая ПДК) установлена в минеральной воде «Кисловодская целебная» ($16,0 \pm 0,6$) мг/л.

Селенит- и иодид-ионы. Причиной повышенного содержания селена (IV) в Кавказских минеральных водах (по сравнению с селенодефицитными, характерными для центральных областей Европейской части России) является близость залегания водоносных горизонтов и нефтегазоносных геологических структур, обогащенных серой.

Концентрация иодидов в минеральных водах зависит от особенностей геохимических условий формирования состава подземных вод данного месторождения. Отмечена взаимосвязь содержания иодид-ионов и катионов Na^+ (табл. 3).

Принимая во внимание средние значения результатов анализа и погрешности определения иодид-ионов в различных партиях одной и той же торговой марки

бутилированных минеральных вод, представляется возможным идентификация некоторых из них. По этому признаку отличаются «Кисловодская целебная», «Нарзан», «Нагутская 26».

Катионы щелочных и щелочноземельных элементов. Установлено, что в минеральных водах, имеющих рН 5,3-5,8, розлитых в стеклянную тару, концентрация ионов Na^+ выше по сравнению с их содержанием в природном источнике или в пластиковой упаковке. В столовой воде «Кисловодская курортная» концентрация ионов Na^+ составляет: в стеклянной таре — 53 ± 3 мг/л; в пластиковой упаковке — $3,4 \pm 0,2$ мг/л. В лечебно-столовой воде «Ессентуки №2» концентрация Na^+ : в стеклянной таре — 1260 ± 60 мг/л; в пластиковой упаковке — 670 ± 30 мг/л. По-видимому, со временем на гидратированной поверхности стекла происходит вытеснение ионов Na^+ катионами гидроксония. Такие процессы затруднены в случае вод природной «газации» с рН > 6 и относительно большой концентрацией гидрокарбонатов. Следует отметить отсутствие влияния материала тары на содержание ионов K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Природные воды Кавказского региона отличаются повышенной концентрацией ионов Na^+ (140-3000 мг/л); отношение $\text{C}(\text{Na}^+) / \text{C}(\text{K}^+)$ находится в диапазоне 30 -640. Указанные признаки наиболее характерны для минеральных вод «Ессентуки №17» и «Нагутская 26» (соответственно, 2900 ± 140 и 1400 ± 70 мг/л Na^+). В бутилированных природных водах «Нарзан» и «Славяновская» по сравнению с другими водами этого же региона отмечено высокое содержание ионов Ca^{2+} — 275 ± 14 и 180 ± 10 мг/л. Максимальной величиной отношения $\text{C}(\text{Ca}^{2+}) / \text{C}(\text{Mg}^{2+})$ характеризуется вода «Славяновская» (11 ± 1).

Заключение

Основным итогом выполненной работы является описание особенностей ионного состава, оценка экологической ситуации и установление идентификационных признаков некоторых бутилированных минеральных вод Кавказского региона. Установлены особенности анионного и катионного состава некоторых бутилированных минеральных вод Кавказского региона России. Концентрации определяемых токсичных катионов и анионов не превос-

ходят предельных значений и удовлетворяют требованиям нормативных документов. Показано, что фторидный и иодидный факторы являются специфическими для некоторых источников минеральных вод. Указанные ионы могут служить химическими маркерами соответствия бутилированных минеральных вод заявленному производителем типу и наименованию воды.

Литература

1. Сергеев Г.М. Определение иодид-ионов методом экстракционной редокс фотометрии / Г.М. Сергеев, Е.В. Шляпунова, И.В. Макеева // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 49-54.
2. Шляпунова Е.В. Экстракционно-отометрическое редокс-определение Se (IV) в некоторых минеральных водах / Е.В. Шляпунова, О.В. Кирюшкина, Г.М. Сергеев // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 3-4. С. 297-301.
3. Сергеев Г.М. Редокс экстракционно-фотометрическое определение иодидов в минеральных водах / Г.М. Сергеев, Е.В. Шляпунова // Завод. лаб.: Диагност. матер. 2007. Т. 73. № 6. С.15-17.
4. Шляпунова Е.В. Анализ минеральных вод методом анионной хроматографии Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 3. С. 527-533.
5. Шляпунова Е.В. Высококчувствительное редокс-фотометрическое определение селена и иодид-ионов в минеральных водах / Е.В. Шляпунова, В.П. Сергеева, Г.М. Сергеев // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 3. С. 242-246.
6. Шляпунова Е.В. Анионная хроматография и редокс-фотометрия в анализе питьевых вод / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып.5. С. 730-735.
7. Шляпунова Е.В. Применение анионита «ANIEKS-N» для ионохроматографического анализа минеральных вод / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев //Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 1. С. 27-29.
8. Шляпунова Е.В. Мониторинг природных столовых и питьевых минеральных вод: взаимосвязь содержания микро (F^- , NO_3^-) и макро (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) компонентов / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев, М.С. Пискунова // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 1-2. С. 53-60.
9. Шляпунова Е.В. Ионохроматографический контроль содержания катионов щелочных и щелочноземельных элементов в некоторых природных питьевых водах / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // Вестник ННГУ. 2008. № 4. С. 65-70.
10. Шляпунова Е.В. Ионохроматографический анализ питьевых вод на содержание бромат-ио-

нов / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев //Завод. лаб.: Диагност. матер. 2009. Т. 75. № 11. С. 13-17.

11. Шляпунова Е.В. Избирательное определение разновалентных форм селена в питьевых водах / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев //Вестник ННГУ. 2009. № 6. С.82-86.

12. Шляпунова Е.В. Экологический мониторинг: анализ и идентификационные признаки природных питьевых вод / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев //Вестник ННГУ. 2010. № 1. С. 116-121.

13. Елипашева Е.В. Проточно-инжекционный анализ питьевых вод. Кондуктометрическое определение минерализации и гидрокарбонатов / Е.В. Елипашева, П.Н. Куликов, В.П. Сергеева, Г.М. Сергеев //Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С.187-193.

14. Елипашева Е.В. Избирательное определение ионов кальция в природных водах методами проточно-инжекционной кондуктометрии и потенциометрического титрования / Е.В. Елипашева, П.Н. Куликов, А.С. Камашева, Г.М. Сергеев // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 194-201.

15. Сергеев Г.М. Ионометрическое определение хлоридов в питьевых водах различной минерализации / Г.М. Сергеев, Е.В. Елипашева, Д.В. Сладков,

П.Н. Куликов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.2011. Т. 54. № 12. С. 18-21.

16. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. М.: Наука, 2004. 677 с.

17. Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнений. М.: Наука, 1978. 208 с.

18. Зекцер И.С. Подземные воды как компонент окружающей среды. М.: Научный мир, 2001. 328 с.

19. Моисеенко Т.И. Закисление вод: Факторы, механизмы и экологические последствия. М.: Наука, 2003. 276 с.

20. Государственный контроль качества минеральной воды и напитков. Справочник ТК по стандартизации. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 840 с.

21. ГОСТ 13273-88. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. М.: Изд-во стандартов, 1988. 28 с.

22. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов. 9-е изд. М.: Высш. шк., 2003. 479 с.

23. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

E.V. Elipasheva, E.V. Nayanova, G.M.Sergeev, S.K.Ignatov

IONIC COMPOSITION OF BOTTLED MINERAL WATER OF THE CAUCASUS REGION: ENVIRONMENTAL MONITORING

Results of long-term observations of contents of many ions which are matrix components and data of analytical control of biogenic and toxic element forms in popular bottled mineral water of the Caucasus region are systematized. Influence of anthropogenic factors and workload of water sources on quality of bottled natural water is estimated.

Key words: bottled mineral water of the Caucasus region, ionic composition, environmental monitoring

ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ оценка ПРОЦЕССОВ НЕФТЕДОБЫЧИ КАК ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Проведены оценка и выявление особенностей загрязнения подземных вод на нефтедобывающих территориях Республики Башкортостан, а также разработка гигиенических рекомендаций по экологически безопасному водопользованию. По результатам исследований дана оценка качества питьевых вод. Представлена характеристика основных причин, приводящих к загрязнению подземных вод в районах размещения нефтегазодобывающих промыслов. Предложен комплекс гигиенических рекомендаций и управленческих решений по улучшению условий водоснабжения на территориях с развитой нефтедобычей.

Введение

Республика Башкортостан характеризуется как регион с высокоразвитой нефтедобывающей промышленностью. На территориях 18 административных районов находится 202 месторождения нефти и газа с ежегодным объемом добычи порядка 14 млн. т. Вследствие этого, данные территории характеризуются интенсивным техногенным воздействием на окружающую среду в целом и природные воды в частности. В настоящее время значительная часть пресных (зоны активного водообмена) подземных вод на этих территориях не отвечает требованиям к водам хозяйственно-питьевого назначения. Поэтому проблема оценки загрязнения пресных подземных вод с обоснованием эффективных природоохранных мероприятий на территориях нефтедобычи является чрезвычайно актуальной.

Целью наших исследований являлась оценка и выявление особенностей загрязнения пресных подземных вод на нефтедобывающих территориях Республики Башкортостан и разработка гигиенических

Р.А. Сулейманов*,

доктор медицинских наук, заведующий отделом медицинской экологии, ФБУН Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека Роспотребнадзора
Т.К. Валеев,
кандидат биологических наук, научный сотрудник отдела медицинской экологии, ФБУН Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека Роспотребнадзора

рекомендаций по экологически безопасному водопользованию.

Исследования проводились на территориях 3-х нефтедобывающих районов Республики Башкортостан. В качестве базовых территорий выбраны районы, где интенсивная нефтедобыча осуществляется на протяжении многих лет (Туймазинский, Краснокамский, Чекмагушевский р-ны). Многолетние наблюдения показывают, что в районах интенсивной нефтедобычи наблюдается загрязнение пресных подземных вод комплексом токсичных соединений (бор, бром, стронций, нефтепродукты, фенолы, бензол и др.) вследствие увеличивающихся объемов нефтепромысловых сточных вод и коррозии нефтепромыслового оборудования [1].

Как показывает опыт гидрогеологических исследований и материалы экологогигиенических наблюдений, техногенные изменения гидрогеологических систем при разведке и добыче нефти и газа происходят под воздействием как «сверху» с земной поверхности, так и «снизу» — из самого массива горных пород. При строительстве скважин основными источниками загрязнения «сверху» являются буровые и тампонажные растворы, буровые сточные воды, шлам выбуренных пород, продукты испытания скважин.

Отработанные буровые растворы, сточные буровые воды и шлам, а в некоторых случаях и продукты испытания скважины, поступают в шламовый амбар. При недостаточной гидроизоляции дна и стенок, при разрушении обваловки амбаров или при их переполнении происходит растекание жидкостей, загрязнение природных объектов, прежде всего поверхностных водоемов и водотоков, инфильтрация загрязнителей в верхние водоносные горизонты. Неликвидированные после окончания бурения амбары с оставшимся в них раствором

*Адрес для корреспонденции: rafs52@mail.ru

также служат потенциальными загрязнителями водной среды. Основным механизмом проникновения загрязнителей в подземные водоносные горизонты является инфильтрация.

Воздействие объектов нефтяной и газовой промышленности на гидрогеологические системы «снизу» может быть связано со следующими технологическими процессами. При бурении часть промывочной жидкости поступает из ствола скважины в водоносные горизонты, загрязняя их. Особенно опасно поступление раствора в горизонты пресных вод, содержащихся обычно в верхней части геологического разреза, и поэтому подверженных наиболее длительному воздействию буровых растворов в процессе проводки скважин на значительную глубину.

При бурении часть промывочной жидкости поступает из ствола скважины в водоносные горизонты. Особенно опасно поступление раствора в горизонты пресных вод, содержащихся обычно в верхней части геологического разреза, и поэтому подверженных наиболее длительному воздействию буровых растворов в процессе проводки скважин на значительную глубину [2].

Многочисленные причины, приводящие к загрязнению подземных вод в районах размещения нефтегазодобывающих промыслов, можно сгруппировать в следующем виде:

- аварийные проливы нефти при повреждениях резервуаров, нефтепроводов, арматуры скважин, замерных установок в процессе добычи, сбора, подготовки и транспорта нефти и газа;

- утечки нефти при подземном ремонте скважин в результате негерметичности технологического оборудования;

- аварийные сбросы сточных вод, содержащих нефтепродукты и различные химреагенты, при повреждениях водоводов сточных вод и другого оборудования системы ППД;

- сброс стоков и бурового шлама при бурении и освоении скважин, а также складирование нефтешлама в нефтесборных парках в неэкранированные земляные амбары и котлованы;

- фильтрация стоков из аварийных земляных амбаров и прудов-накопителей, куда длительное время производился сброс сточных вод нефтепромыслов;

- перетоки сточных вод, закачиваемых в нагнетательные и поглощающие скважины, в верхние подземные горизонты;

Н.Н. Егорова,
доктор медицинских наук, ведущий научный сотрудник отдела медицинской экологии, ФБУН Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека Роспотребнадзора

- пролив нефти и сточных вод при проведении различных ремонтных работ на скважинах;

Результаты и их обсуждение

Материалы натуральных гигиенических исследований свидетельствуют, что подземные воды, отобранные из скважин, водоразборных колонок и колодцев в населенных пунктах нефтедобывающих районов Республики Башкортостан, характеризуются высокой минерализацией (до 2055 мг/л), чрезвычайно высокой жесткостью (до 27,5 мг-экв./л), высоким содержанием хлоридов (до 603 мг/л), сульфатов (до 1229 мг/л), нитратов (до 214,5 мг/л), железа (до 0,57 мг/л), стронция (до 10,9 мг/л), магния (до 149,6 мг/л). На отдельных участках было выявлено экстремально высокое загрязнение подземных вод нефтепродуктами (до 4,0 мг/л), сероводородом (до 33,8 мг/л). Содержание тяжелых металлов в воде исследуемых створов наблюдения не превышали допустимые гигиенические регламенты.

Учитывая, что одним из альтернативных источников водоснабжения населения является вода родников, были осуществлены исследования по оценке качественного состава воды родников нефтедобывающих районов республики, широко применяющихся для хозяйственно-питьевых целей жителями сельских поселений.

Как показали материалы наших исследований, родниковая вода исследуемых территорий отличается высокой минерализацией (до 1511 мг/л), высокой жесткостью (до 20,8 мг-экв./л), высоким содержанием хлоридов (до 603,5 мг/л), нитратов (до 94,9 мг/л), стронция (до 8,9 мг/л), магния (до 114,6 мг/л). Содержание солей тяжелых металлов, пестицидов, сероводорода, фенолов, нефтепродуктов не превышало допустимых норм. Следует отметить, что технология нефтедобычи практически везде одинаковая, а потому засоление пресных подземных вод характерно не только для месторождений Башкортостана, но и для Республики Татарстан, Удмуртии, Самарской, Оренбургской, Пермской и др. областей.

Результаты проведенных исследований позволили разработать гигиенические рекомендации по экологически безопасному водопользованию. Внедренный комплекс

управленческих решений включает систему различных видов мероприятий:

1. В рамках реализации республиканской программы «Чистая вода» (рассчитанной до 2014 г.) предусмотрены строительство, реконструкция, ремонт водопроводных сооружений, обустройство зон санитарной охраны водозаборов, замена водоводов и водопроводных сетей на территориях нефтедобычи.

2. Реализация программы по ликвидации земляных нефтешламовых амбаров (рассчитана до 2016 г.).

3. Мероприятия по утилизации нефтешламов. С целью утилизации буровой шлам применяют для укладки дорожного полотна на промысловых автодорог 5 категории, на обваловку и/или в тело кустовой площадки.

4. Внедрение эффективных технологий переработки нефтешламов. Производительность технологии переработки составляет 5 тонн нефтешлама в час.

5. Проведение мероприятий по рекультивации земель.

6. В рамках Программы «Родники Башкирии» ОАО «Башнефть» проводит работы по восстановлению запасов подземных вод, благоустройству мест выхода подземных вод на дневную поверхность в виде родников, ключей, тем самым улучшая условия водоснабжения значительной части населения нефтедобывающих районов. За период с 2011 по 2013 гг. предполагается обустроить 67 родников.

Ключевые слова: загрязнение, подземные воды, территории нефтедобычи

7. Мероприятия по совершенствованию системы мониторинга за качеством питьевых вод с учетом техногенной нагрузки процессов нефтедобычи:

- включение приоритетных показателей в план лабораторных исследований питьевой воды в рамках социально-гигиенического мониторинга;

- организация взаимодействия с представителями предприятий по нефтедобыче для получения информации о результатах лабораторных исследований проб воды из водоисточников в районе деятельности предприятий по нефтедобыче;

- систематизация и подготовка материалов по условиям водоснабжения и фактическому уровню загрязнения питьевых вод на сельских территориях для включения в информационно-аналитический бюллетень «Оценка влияния факторов среды обитания на здоровье населения Республики Башкортостан по показателям социально-гигиенического мониторинга».

Литература

1. Сулейманов Р.А. Гигиеническая оценка фосфорорганических комплексонов, как загрязнителей водных ресурсов. Автореф. дисс. канд. мед. наук. Л., 1987. 23 с.

2. Акманов Р.Х. Причины загрязнения пресных подземных вод районов нефтедобычи Башкирии. Уфа: Изд-во БНЦ УрО РАН, 1992. 122 с.

R.A. Suleimanov, T.K. Valeev, N.N. Egorova

ECOLOGICAL-HYGIENIC ESTIMATION OF OIL DEVELOPMENT AS SOURCE OF UNDERGROUND WATER POLLUTION

Estimation and peculiarities detection of underground water pollution in the territories of oil development of the Republic of Bashkortostan were carried out and hygienic recommendations for environmentally-safe water use were proposed. Drinking water quality was estimated and main factors leading to underground water pollution near oil development were characterized. Complex of hygienic recommendations and management decisions for water-use improving were proposed for territories with high oil development.

Key words: pollution, underground water, territories of oil development



ВЛИЯНИЕ **ПАРАМЕТРОВ** плазмообработки на **ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ** С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МАСЛА ОТХОДОМ ВАЛЯЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Исследованы сорбционные характеристики отхода валяльно-войлочного производства (угар) по отношению к индустриальному маслу марки И-20А. Показано, что обработка угара высокочастотной плазмой пониженного давления способствует увеличению маслостойкости и гидрофобности. Найдено, что плазменная обработка не изменяет структуры биополимеров кератина шерсти и целлюлозных составляющих, входящих в состав угара, а лишь изменяет структуру поверхности.

Введение

Наиболее эффективным способом очистки поверхностных вод от разливов нефти и нефтепродуктов является сорбционная очистка. В качестве сорбентов используются материалы природного и искусственного происхождения, обладающие высокой нефтестойкостью [1, 2]. Особый интерес в этом плане представляют альтернативные реагенты из отходов производства. В частности, показано, что высокими сорбционными характеристиками обладают кератинсодержащие отходы переработки шерстяного сырья [3-5].

В связи с вышеизложенным, исследовалась возможность использования в качестве сорбционного материала (**СМ**) угара — отхода валяльно-войлочного производства, который образуется при очистке шерсти, засоренной растительными остатками, для удаления масла марки И-20А из водных сред. Содержание шерсти в угаре составля-

ет 54%, целлюлозных растительных остатков — 46%. Исследованы сорбционные характеристики угара по отношению к маслу марки И-20А, входящего в состав промышленных стоков.

Материалы и методы исследования

Первоначально определялись значения маслостойкости угара в статических и динамических условиях и максимального водопоглощения, которые составили 18,52 г/г; 7,15 г/г и 3,98 г/г, соответственно. Ранее было показано, что одним из действенных способов повышения гидрофобности является плазмообработка [6-9]. С целью увеличения маслостойкости и снижения водопоглощения исследуемого СМ проводилась обработка угара в потоке высокочастотной (**ВЧ**) плазмы пониженного давления. Первоначально в качестве плазмообразующих газов использовались воздух, смеси пропана с бутаном, аргона с воздухом, аргона с пропаном в соотношениях 70:30. Режимы с варьированием параметров, при которых проводилась плазменная обработка, приведены в *табл. 1*. Полученные после плазмообработки образцы угара использовались для определения максимальной маслостойкости по отношению к маслу марки И-20А в статических и динамических условиях. Полученные данные приведены в *табл. 2*, из которых следует, что плазмообработка угара способствует повышению его максимальной маслостойкости по отношению к исследуемому сорбату и снижению водопоглощения.

При попадании в водные объекты в ламинарных условиях масло образует на поверхности воды пленку. При нанесении СМ на эту поверхность вместе с поглоще-

З.Т. Фасхутдинова*, аспирант, ассистент кафедры инженерной экологии, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
И.Г. Шайхиев, доктор технических наук, заведующий кафедрой инженерной экологии, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

*Адрес для корреспонденции: zemka511@yandex.ru

Таблица 1

Режимы обработки угара ВЧ плазмой пониженного давления

| №режима об- работки | Входные параметры обработки | | | | | | |
|------------------------|-----------------------------|-------------|-------|--------------------|---------------------|--------|--------|
| | Газ-носитель | Соотношение | P, Па | I _а , А | U _а , кВ | t, мин | Q, г/с |
| 1 | Пропан-бутан | 70:30 | 26,6 | 0,5 | 7,5 | 1 | 0,06 |
| 2 | Аргон-воздух | 70:30 | | | | | |
| 3 | Аргон-пропан | 70:30 | | | | | |
| 4 | Воздух | | | | | | |
| 5 | Пропан-бутан | 70:30 | 13,3 | 0,5 | 7,5 | 1 | 0,02 |
| 6 | Аргон-воздух | 70:30 | | | | | |
| 7 | Аргон-пропан | 70:30 | | | | | |
| 8 | Воздух | | | | | | |
| 9 | Аргон-воздух | 70:30 | 26,6 | 0,8 | 7,5 | 30 | 0,06 |
| 10 | Аргон-пропан | 70:30 | | | | | |

Примечание: P – давление в рабочей камере, Па; I_а – сила тока на аноде, А; U_а – напряжение на аноде, кВ; Q – расход плазмообразующего газа г/с.

Таблица 2

Значения максимальной маслоскости и водопоглощения плазмообработанных образцов угара в статических и динамических условиях

| Режим плазмообработки | Маслоскость, г/г | | Максимальное водопоглощение, г/г |
|--------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| | Статические условия | Динамические условия | |
| 1 | 20,57 | 8,13 | 1,15 |
| 2 | 19,41 | 8,03 | 1,42 |
| 3 | 19,39 | 8,09 | 1,34 |
| 4 | 19,65 | 7,95 | 1,29 |
| 5 | 20,02 | 7,89 | 1,45 |
| 6 | 20,10 | 7,91 | 1,32 |
| 7 | 20,61 | 8,15 | 1,07 |
| 8 | 19,94 | 8,01 | 1,48 |
| 9 | 19,85 | 7,85 | 1,35 |
| 10 | 19,78 | 7,83 | 1,40 |
| Угар | 18,52 | 7,15 | 3,98 |

Таблица 3

Значения масло- и водопоглощения для плазмообработанных образцов угара в эксперименте с маслом марки И-20А

| Режим | Суммарное значе- ние водо- и масло- поглощения, г/г | Водопоглощение, г/г | Маслопоглощение, г/г | Степень удаления масла, % | Изменение водопоглощения, % |
|-------|-----------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 4,58 | 2,06 | 2,52 | 96,92 | -53,40 |
| 2 | 4,63 | 2,13 | 2,50 | 96,15 | -51,81 |
| 3 | 4,69 | 2,21 | 2,48 | 95,38 | -50,00 |
| 4 | 4,63 | 2,14 | 2,49 | 95,77 | -51,58 |
| 5 | 4,83 | 2,32 | 2,51 | 96,54 | -47,51 |
| 6 | 4,86 | 2,38 | 2,48 | 95,38 | -46,15 |
| 7 | 4,54 | 2,01 | 2,53 | 97,31 | -54,52 |
| 8 | 4,91 | 2,41 | 2,50 | 96,15 | -45,48 |
| 9 | 4,74 | 2,25 | 2,49 | 95,77 | -49,10 |
| 10 | 4,60 | 2,08 | 2,52 | 96,92 | -52,90 |
| Угар | 6,68 | 4,44 | 2,26 | 86,92 | - |

Таблица 4

Режимы проведения плазмообработки угара в атмосфере смеси пропана с бутаном и смеси аргона с пропаном (70:30)

| № режима | Изменяемые параметры плазмообработки | | |
|----------|--------------------------------------|---------------------|--------|
| | I _a , А | U _a , кВ | t, мин |
| 11а | 0,6 | 1,5 | 1 |
| 17а | 0,4 | 2,5 | |
| 17б | 0,4 | 2,5 | |

нием масла происходит также поглощение воды, что уменьшает маслосъемность реагента. Последующие эксперименты посвящены удалению масла с поверхности воды. Для проведения экспериментов к 50 мл воды при 20 °С приливалось 3 мл исследуемого масла и вносился 1 г исследуемого СМ. По окончании контактирования угар с поглощенной водой и маслом удалялся, а остаточное количество масла в воде определялось экстракцией последнего ССl₄, что позволило определить в последующем количество сорбированного масла и воды.

Полученные значения масло- и водопоглощения приведены в *табл. 3*. Очевидно, что наибольшей степенью удаления масла и гидрофобностью обладают образцы угара, обработанные в режимах №1 и 7, т.е. подвергнутые ВЧ плазменной обработке в атмосфере аргона с пропаном и пропана с бутаном.

В связи с вышеизложенным, в дальнейшем проводилась обработка еще 30 об-

И.Ш. Абдуллин,

доктор технических наук, заведующий кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

разцов СМ путем варьирования значений I_a, U_a, и t в атмосфере как смеси пропана с бутаном, так и в смеси аргона с пропаном в соотношениях 70:30, соответственно. Образцам угара, обработанным ВЧ плазмой пониженного давления в атмосфере смеси аргона с пропаном присвоены обозначения 11а-25а, пропана с бутаном – 11б-25б, соответственно. Подвергнутые обработке плазмой образцы СМ исследовались для удаления сорбата в количестве 3 мл с водной поверхности. Условия проведения эксперимента описаны выше. Проведенными экспериментами найдено, что обработка угара в среде смеси газов аргона с пропаном и пропана с бутаном способствует снижению сорбции воды и увеличению поглощения масла, т.е. придает гидрофобные свойства поверхности исследуемого СМ и увеличивает олеофильность. Данное обстоятельство подтверждается снижением значений максимального водопоглощения, полученных в экспериментах с дистиллированной водой. Найдено, что наилучшие гидрофобные показатели достигнуты образцами угара, обработанными ВЧ плазмой пониженного давления в режимах, приведенных в *табл. 4*.

Ввиду того, что степень удаления масла исследуемыми СМ достаточно высока, в последующих экспериментах объем масла марки И-20А на поверхности воды увеличивался до 5 и 7 мл на 50 мл воды. Методика проведения эксперимента соответствовала описанной выше. Время контактирования сорбата с СМ составило 15 мин, дальнейшее увеличение взаимодействия, как пока-

Таблица 5

Значения масло- и водопоглощения для образцов угара в экспериментах с маслом марки И-20А (количество масла 5 и 7 мл)

| № образца | Суммарное поглощение масла и воды, г/г | Маслопоглощение, г/г | Водопоглощение, г/г | Степень удаления масла, % | Изменение водопоглощения, % |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Объем масла на поверхности воды 5 мл (4,34 г) | | | | | |
| Угар | 9,37 | 4,19 | 5,18 | 96,54 | - |
| 11а | 7,82 | 4,28 | 3,54 | 98,62 | -31,66 |
| 17а | 7,79 | 4,29 | 3,50 | 98,85 | -32,43 |
| 17б | 7,70 | 4,29 | 3,41 | 98,85 | -34,17 |
| Объем масла на поверхности воды 7 мл (6,07 г) | | | | | |
| Угар | 8,96 | 5,91 | 3,05 | 97,36 | - |
| 11а | 7,42 | 5,97 | 1,45 | 98,35 | -52,46 |
| 17а | 7,38 | 5,98 | 1,40 | 98,52 | -54,10 |
| 17б | 7,38 | 6,00 | 1,38 | 98,85 | -54,75 |

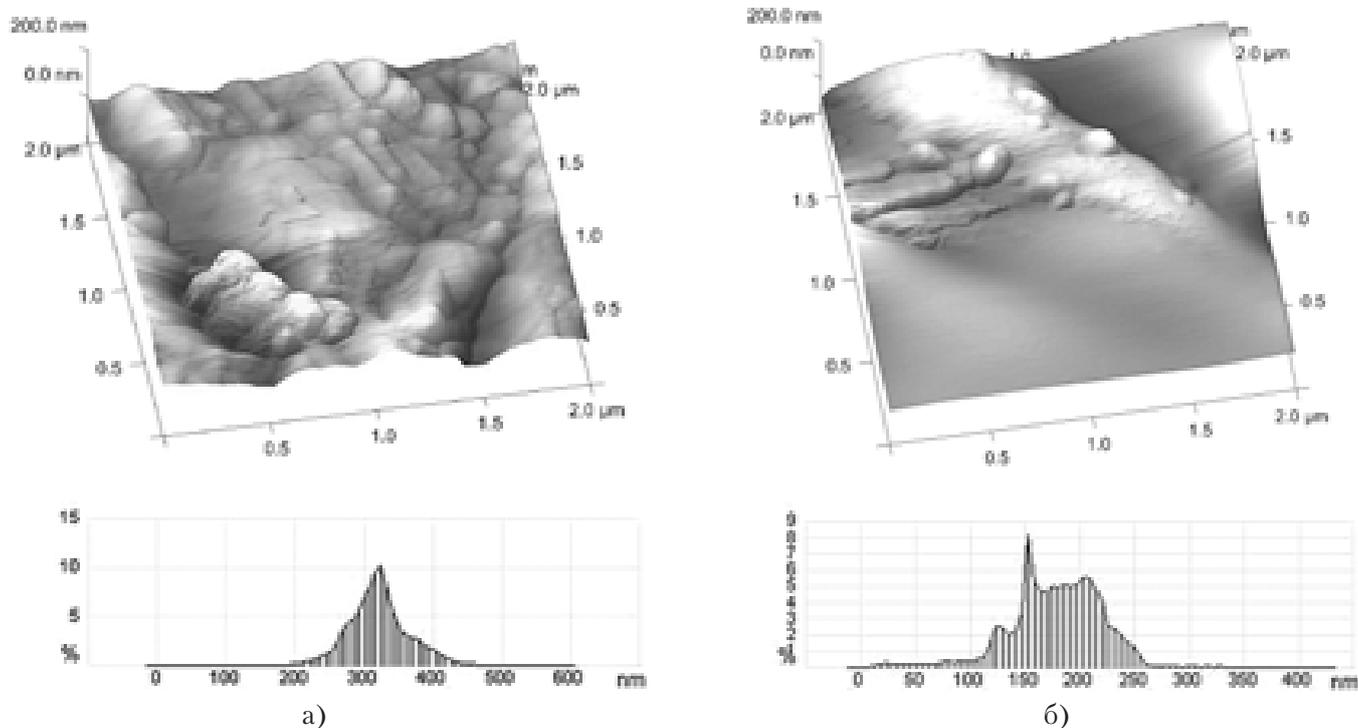


Рис. 1. Микрофотографии поверхности и гистограммы распределения выступающих фрагментов по высоте: а) исходных волокон шерсти угара, б) волокон шерсти угара после обработки плазмой в гидрофобном режиме (увеличение 100000 раз).

зали проведенные эксперименты, не влияло на изменение сорбционных показателей образцов угара. Полученные значения водопоглощения приведены в *табл. 5*.

Как видно из данных *табл. 5*, наибольшая степень очистки от масла марки И-20А и наименьшее водопоглощение наблюдается при использовании угара, обработанного плазмой в атмосфере смеси аргона с пропаном в режиме №17б.

Результаты и их обсуждение

Степень удаления исследуемого масла при использовании плазмообработанных образцов угара превысила 99%. Обработка плазмой способствует уменьшению значения водопоглощения по сравнению с исходным угаром.

Подтверждением вышесказанному служат исследования исходного и плазмообработанного угара и компонентов, входящих в его состав методом рентгеноструктурного анализа, которыми показано, что более кристаллической структурой обладает исследуемый СМ, модифици-

Ключевые слова: масло промышленное, отход валяльно-войлочного производства, маслосъемность, модификация плазмой

рованный в потоке плазмы (режим 17а). Степень кристалличности служит мерой упорядоченности молекулярных цепей [10]. Исходный угар имеет более аморфную структуру. Обработка его плазмой приводит к изменению структуры поверхности СМ. Как видно из *рис. 1* и *2*, при воздействии на поверхность шерстяного волокна и целлюлозных составляющих потока плазмы в гидрофобном режиме происходит сглаживание выступающих чешуек СМ, что подтверждается гистограммами распределения последних по высоте.

Идентичность химического строения биополимеров исходного угара и образцов, обработанных высокочастотной плазмой в гидрофобном режиме в потоке пропана и бутана в соотношении 70:30, подтверждается данными ИК-спектроскопии. Найдено, что плазменная обработка в гидрофобном режиме не отражается на химическом составе волос шерсти и целлюлозных остатков, но изменяется их реакционная способность, что выражается в изменении интенсивности полос поглощения. В частности, увеличение интенсивности пика свидетельствует об увеличении количества межмолекуляр-

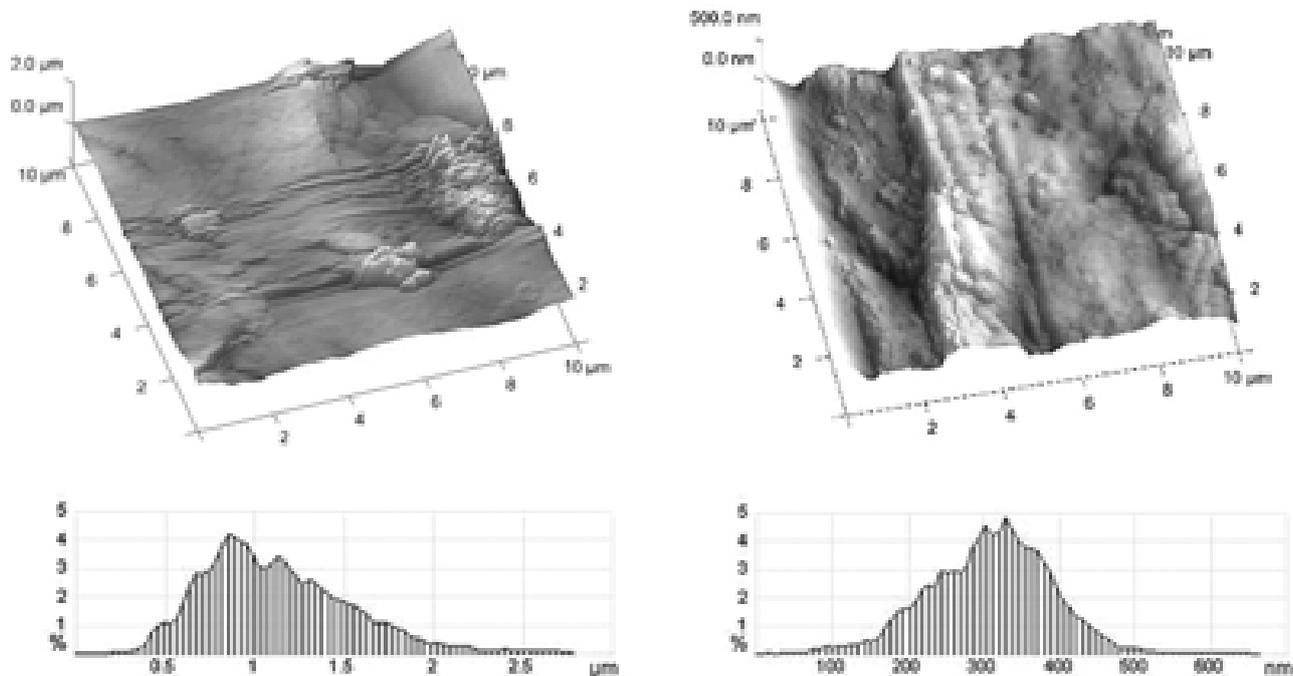


Рис. 2. Микрофотографии поверхности и гистограммы распределения выступающих фрагментов по высоте: а) исходных целлюлозных остатков, б) целлюлозных остатков после обработки плазмой в гидрофобном режиме (увеличение 100000 раз).

ных водородных связей с –ОН-группами, что способствует дополнительному структурированию кератина шерсти и целлюлозных составляющих угара.

Вышеприведенные исследования свойств исходного угара и образцов угара, обработанных высокочастотной плазмой, показали, что, варьируя параметрами плазменной обработки, можно различным образом изменять активность функциональных групп кератина шерсти и целлюлозных составляющих угара, вызывая повышение или понижение их реакционной способности, не приводящих к изменению в их составе.

Заключение

Определены параметры ВЧ плазмы пониженного давления, при обработке которой образцов угара достигаются наибольшая степень удаления масла марки И-20А с водной поверхности и наименьшее водопоглощение: плазмообразующий газ — смесь аргона с пропаном в соотношении 70:30, $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,4$ А, $U_a = 2,5$ кВ, $Q = 0,06$ г/с, $t = 1$ мин.

Литература

1. Ягафарова Г.Г. Новый сорбент для очистки воды от нефтяных загрязнений / Г.Г. Ягафарова, Л.Р. Акчурина, Ю.А. Федорова, И.Р. Ягафаров // Экология и промышленность России. 2011. №12. С. 34-35.
2. Филина Н.А. Исследование сорбционных свойств древесных отходов для сбора нефтепродуктов с последующей утилизацией их в виде топливных брикетов / Н.А. Филина, С.Я. Алибеков // Экология и промышленность России. 2012. №4. С. 56-58.
3. Головтеева А.А. Основные направления использования отходов кожевенного производства / А.А. Головтеева, И.К. Мартынов // Кожевенная промышленность. 1987. №2. С. 49.
4. Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов экстракционной переработки коры лиственницы сибирской / Б.Н. Кузнецов, Ю.Г. Головин, В.В. Головина, А.О. Еремина, В.А. Левданский // Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 57-61.
5. Багровская Н.А. Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок / Н.А. Багровская, Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.А. Лилин // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №1. С. 1-7.

6. Шайхиев И.Г. Модификация альтернативного сорбента для повышения нефтеемкости и гидрофобности / И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, И.Ш. Абдуллин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. №4. С. 24-27.
7. Шайхиев И.Г. Отходы от переработки шерсти для очистки водных акваторий от нефти / И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова // Экспозиция. Нефть. Газ. 2010. №4. С. 11-14.
8. Шайхиев И.Г. Влияние обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на эффективность удаления отходом валяльно-войлочного производства с водной поверхности масла ТП-22 / И.Г. Шайхиев, З.Т. Фазуллина, И.Ш. Абдуллин, И.Г. Гафаров // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. №19. С. 42-48.
9. Шайхиев И.Г. Влияние обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на эффективность удаления с водной поверхности масла КС-19 отходом валяльно-войлочного производства / И.Г. Шайхиев, З.Т. Фазуллина, И.Ш. Абдуллин, И.Г. Гафаров // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. №4. С. 126-128.
10. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 605 с.

Z.T. Faskhutdinova, I.G. Shaikhiev, I.Sh. Abdullin

INFLUENCE OF PARAMETERS OF PLASMA TREATMENT ON EFFECTIVENESS OF OIL REMOVAL FROM WATER SURFACE BY WASTE OF FELT PRODUCTION

Sorption properties of felt production waste for removal of industrial oil I-20A were studied. It was shown that treatment of the waste by radio-frequency plasma with reduced pressure increases oil-adsorption and hydrophobic properties of the waste. It was found that plasma treatment does not change biopolymer structure of wool keratin and cellulose-components but modifies their surface structure.

Key words: industrial oil, waste of felt production, oil-adsorption, modification by plasma

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ проблемы ПРИРОДНЫХ ВОД ЮЖНОГО ДАГЕСТАНА (р. Самур) и ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Рассматриваются геоэкологические проблемы загрязнения природных вод бассейна р. Самур, природа происхождения этих процессов и возможности для улучшения геоэкологической ситуации бассейна р. Самур.

Введение

Одной из острых проблем современного мира является обеспечение населения хозяйственно-питьевым водоснабжением. Однако качество водных ресурсов с каждым годом вызывает все большую тревогу из-за загрязнения пресных подземных и поверхностных вод ионами тяжелых металлов, органическими веществами и другими канцерогенными элементами.

В статье использованы материалы, представленные по результатам выполненных работ, с использованием данных по ведению государственного и объективного мониторинга другими организациями.

Государственный мониторинг состояния недр представляют собой систему регулярных наблюдений, сбора, накопления, обработки, анализа и обобщения информации с целью оценки состояния геологической среды и прогноза ее изменений под влиянием природных факторов, недропользования и других видов хозяйственной деятельности.

Для водоснабжения городов, населенных пунктов и курортной зоны Южного Дагестана крупными потенциальными источниками являются гидрогеологические резервуары — мелкие артезианские бассейны, относительно крупные бассейны подрусовых подземных вод, предгорные конуса выноса, в которых могут быть аккумуля-

рованы достаточные запасы природных вод (рис. 1).

Подземные воды играют существенную роль в водоснабжении практически всех населенных пунктов республики. Как источники водоснабжения они имеют ряд преимуществ перед поверхностными. Это, прежде всего, их защищенность от источников загрязнения, стабильность состава во времени, возможность использования в зависимости от сезонных и прочих потребностей.

Использование для питьевых целей речных вод, повсеместно аккумулирующих канализационные стоки, сегодня практически невозможно. За последние годы в республике были зафиксированы вспышки кишечных инфекционных заболеваний, связанных с водным фактором.

Поверхностные воды используются, главным образом, для орошения и водоснабжения сельскохозяйственных и промышленных районов Азербайджана и Дагестана.

Подземные воды являются составным элементом водных ресурсов бассейна р. Самур. Распределение подземных вод предопределено геолого-структурными закономерностями региона и особенностями строения гидrolитосистемы.

Подземные подрусовые воды являются основным источником улучшения водоснабжения населения, проживающего в приморской зоне Южного Дагестана. Самурские воды (поверхностные и подземные) используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения городов Сумгаит, Баку. На Самур-Вельвельчайском месторождении пресных подземных вод функционируют азербайджанские водозаборы «Шолларский», «Хачмасский», «Кубинский» и др. В ближайшей перспективе планируется их значительное расширение.

Ресурсы поверхностных и подземных вод бассейна р. Самур представляют собой

Ш.Г. Самедов*,
научный сотрудник
лаборатории
гидрогеологии
и геоэкологии,
ФГБУН Институт
геологии Дагестанского
научного центра
Российской академии
наук

Т.И. Ибрагимова,
старший лаборант
лаборатории гидрогеологии
и геоэкологии,
ФГБУН Институт
геологии Дагестанского
научного центра
Российской академии
наук

*Адрес для корреспонденции: tamila-ibragimowa@yandex.ru

активно взаимосвязанный водохозяйственный комплекс — основу формирования уникальной экосистемы с Самурским реликтовым лесом, нерестилищами осетровых рыб и разнообразием редкой, в том числе ископаемой, флоры и фауны. По заключению экспертов Самурский лес начал интенсивно высыхать, а экосистема деградировать с начала 1960-х гг., что напрямую связано со строительством Самурского гидроузла в 1957 г. и отбором 2/3 части регулируемого стока Самур-Дивичинским каналом.

Многолетними исследованиями геологов Дагестана и Северного Кавказа в 1960-1980 гг. в горно-складчатом Дагестане выявлено 3 рудных района: Хнов-Борчинский, Самурский и Аварский. Кроме того, в последние десятилетия открыта новая

Ключевые слова: природные воды, бассейн р. Самур, минералы, техногенный фактор, канцерогенные вещества, аллювиальные отложения, водообмен, минерализация, месторождение

Андиийско-Аргунская провинция углекислых вод, которая весьма перспективна и в рудно-металлогеническом плане.

Из перечисленных 4 рудных районов горно-складчатого Дагестана наиболее изученным, в том числе с проходкой поисково-разведочных шурфов, штолен и бурением поисково-разведочных скважин глубиной свыше 600 м, является Хнов-Борчинский рудный район, в составе которого выявлено, оконтурено и детально разведано с оценкой запасов по промышленным категориям медно-колчеданное месторождение Кизил-Дере и множество рудопроявлений, в том числе полиметаллических.

На пути промышленного освоения месторождения Кизил-Дере стоит ряд серьезных экологических и научно-технических проблем.



Рис. 1. Административная карта-схема Южного Дагестана.

Таблица 1

Соотношение поверхностного и подземного стока основных рек бассейна р. Самур

| № № п/п | Наименование рек и гидрологических постов | Площадь водосбора, км ² | Средний многолетний расход, м ³ /сек | Средний многолетний модуль стока, л/сек/км ² | Минимальный расход наиболее маловодных 10 дней зимней межени, м ³ /сек | Модуль подземного стока в реки, л/сек/км ² | Доля подземного стока в % от речного |
|------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | Самур, с. Лучек | 926 | 27,1 | 29,2 | 7,3 | 7,9 | 26,9 |
| 2 | Кара-Самур, с. Лучек | 482 | 7,5 | 15,6 | 1,6 | 3,3 | 21,3 |
| 3 | Самур, с. Ахты | 2206 | 43,4 | 19,7 | 10,6 | 4,8 | 24,4 |
| 4 | Ахты-чай, с. Ахты | 963 | 16,0 | 16,6 | 5,9 | 6,1 | 36,9 |
| 5 | Самур, с. Усухчай | 3620 | 64,8 | 17,9 | 20,3 | 5,6 | 31,3 |
| 6 | Усухчай, с. Усухчай | 272 | 4,2 | 15,4 | 1,0 | 3,7 | 23,8 |
| 7 | Самур, с. Цахул | 3783 | 61,2 | 16,2 | 19,0 | 5,0 | 31,0 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 8 | Чирагчай, с. Ашага-Цинит | 837 | 3,6 | 4,3 | 0,6 | 0,7 | 16,7 |
| 9 | Курах, с. Касумкент | 1050 | 4,8 | 4,6 | 1,7 | 1,6 | 35,4 |
| 10 | Гюльгеры- чай, с. Советское | 2340 | 8,6 | 3,7 | 2,4 | 1,0 | 27,9 |

Месторождение разведано Дагестанской геологоразведочной экспедицией при активном участии научных сотрудников Института геологии РАН.

Месторождение Кизил-Дере сосредоточено в бассейне р. Кизил-Дере (на обоих берегах), которая впадает в р. Ахты-чай, а последняя является главным притоком р. Самур. Таким образом, месторождение расположено в области питания р. Самур, воды которой являются источником водоснабжения Ахтынского, Магарамкентского, Дербентского районов Дагестана, ряда районов и г. Баку Азербайджана.

Основными минералами месторождения являются сульфиды меди, железа, цинка, свинца и особенно пирротин, составляющий 50-65% руды, которые при соприкосновении с водой, кислородом и влагой воздуха интенсивно окисляются, выделяя серу, образующую при соединении с водой серную

кислоту. Последняя может существенно изменить состав воды, сделав ее более активным и агрессивным растворителем.

В химических анализах рек Ахтычай и Самур по данным отдельных лабораторий обнаружены в концентрации, многократно превышающей нормативные, чрезвычайно канцерогенные элементы бериллий и кадмий. Это, а также содержание повышенных концентраций других тяжелых металлов в водах Самура ряд исследователей связывают с последствиями геологоразведочных работ, т.е. некачественно ликвидированными штольнями, скважинами, шурфами, из которых дренируется ржавая вода.

Не менее серьезной является проблема обезвреживания рудничных подземных вод, которые необходимо откачивать из закрытого рудника в процессе его разработки и добычи из него медно-колчеданной и полиметаллической руды. Уже сегодня видно,

что рудничные воды содержат опасные концентрации канцерогенных элементов, тяжелых металлов, серных соединений, которые могут оказать пагубное влияние на химический состав вод Самура, если не будут предварительно очищены. Судя по гидрогеологическим условиям, ресурсы рудничных вод могут быть весьма значительными, но предварительно необходимо оценить их прогнозные, естественные и эксплуатационные запасы.

Путь загрязнения подземных вод — инфильтрационный, как через загрязнение поверхностных вод, питающих подрусловый поток, так и просачивание стоков через проницаемые грунты зоны аэрации. При этом необходимо иметь в виду, что наиболее уязвимыми местами являются современные русла и низкие поймы рек и ручьев.

Основным техногенным фактором гидрогеологических изменений на Самур-Гюльгерычайской аллювиально-пролювиальной равнине является водохозяйственная деятельность. Уменьшение ресурсного потенциала этой структуры обусловлено изъятием части речного стока р. Самур с водозабора Самур-Апшеронского гидроузла. В отдельные месяцы поверхностный сток в нижнем бьефе гидроузла полностью отсутствует.

Учитывая уникальность Самурского заповедника, необходимо рассмотреть также возможность использования альтернативных источников водоснабжения. В частности, месторождения пресных подземных вод Магарамкентского р-на, где прогнозные эксплуатационные ресурсы подземных вод составляют 240 тыс. м³/сут.

Баланс подземных вод, приходные статьи которого на 60-65% формируются за счет инфильтрации речных вод, именно в дельтовой (ниже гидроузла) части реки нарушен. Систематическая маловодность территории на протяжении десятилетий (Самур-Апшеронский гидроузел введен в эксплуатацию с середины 50-х годов) привела к значительной деформации структуры подземного потока и гидродинамического режима. На большей части территории уровни грунтовых вод снизились, расход родников уменьшился.

Максимального значения (до 30 л/сек/км²) модуль речного стока достигает в высокогорной части р. Самур, снижаясь постепенно к северо-востоку (табл. 1). Подземное питание основных рек бассейна р. Самур определено по средним многолетним значениям стока наиболее маловодного 10-дневного периода зимней межени. При этом оказалось, что подземный сток составляет 21–37% от общего стока рек, а модули подземного стока изменяются от 0,7 до 7,9 л/сек/км².

Влияние поверхностных вод на подземные наиболее четко проявляется в периоды половодья и паводков, когда при подъеме уровня воды в реках возникает подпор подземных вод и происходит фильтрация поверхностных вод в водоносные горизонты.

Влияние поверхностных вод на подземные осуществляется также и в периоды межени, поскольку уровень рек и водоемов является базисом дренирования водоносных горизонтов. Поэтому интенсивность и величина спада уровня поверхностных вод



в межень будет оказывать влияние на величину подземного стока.

Химический состав речных вод на некоторых участках свидетельствует об участии в питании рек минеральных источников. Взаимосвязь грунтовых вод с поверхностными подтверждается аналогичным химическим составом.

Общая минерализация р. Самур повышается сверху вниз к устью, по-видимому, за счет более длительного контакта воды с породами русла, а также подтока более минерализованных инфильтрационных вод. Так, если её общая минерализация у с. Рутул (среднее течение) составляла 121,3 мг/л, то у с. Хрюк она уже была равна 175,7 мг/л, у с. Усухчай — 264,3 мг/л, а вблизи устья составляла 270 мг/л. Наряду с этим отмечается, что зимние пробы имеют более высокую минерализацию, чем летние.

Высокая минерализация зимних проб связано с повышением роли подземного питания минерализованными грунтовыми водами, когда таяние снегов и выпадение атмосферных осадков понижено или прекращается. Повышение минерализации в зимний период, по-видимому, происходит, в основном, за счет хлоридов.

Высокое содержание сульфата в воде р. Ахтычай, достигающее в межень 107,8 мг/л, связано с поступлением в реку сульфатных вод Хновских и Курукальских горячих источников.

Для водного баланса бассейна р. Самур вертикальный водообмен как установившийся процесс (величина инфильтрации атмосферных осадков примерно равна суммарному дебиту минеральных источников) сказывается лишь на химическом составе речных вод. Однако нет уверенности в том, что районы атмосферного питания подземных вод совпадают с районами их разгрузки в виде минеральных источников. А если это так, то в водном балансе отдельных районов бассейна р. Самур должен наблюдаться дефицит или избыток атмосферного питания по сравнению с речным стоком. На современном уровне гидрологической и гидрогеологической изученности бассейна р. Самур приближенно оценить эту составляющую водного баланса можно лишь в результате проведения гидрохимических исследований для определения содержания в различных водах — атмосферных, грунтовых и минеральных — таких компонентов, как радон и гелий.

Исследования должны охватить и прилегающие равнины, что позволит более пра-

вильно подойти к оценке естественных ресурсов подземных вод.

Результаты исследований по изучению поверхностных и подземных вод бассейна р. Самур были рассмотрены в научно-практических конференциях, проводимых Институтом геологии ДНЦ РАН, опубликованные в сборниках научных трудов института. Также имеются отчеты о проведенных научно-исследовательских работах, выполненные сотрудниками лаборатории гидрогеологии и геоэкологии Института геологии ДНЦ РАН.

Следует отметить, что необходима постановка специализированных исследований по изучению природы, масштабов и механизма миграций элементов-загрязнителей в бассейнах рек Восточного Предкавказья и разработке мероприятий по защите водных ресурсов и земель Южной территории России от загрязнения.

Бассейн р. Самур располагает неисчерпаемыми ресурсами подземных вод, рациональное использование их позволит обеспечить потребности в воде для хозяйственно-питьевого и сельскохозяйственно-водоснабжения.

Литература

1. Бунин Г.Г. Рудоносность и основные черты металлогении Горного Дагестана. Махачкала, 1961.
2. Гецеу В.В. Речные воды Дагестана. Махачкала «Дагкнигоиздат». 1982.
3. Гюль К.К., Власова С.В., Кисин И.М., Тертеров А.А. Реки Дагестанской АССР. Махачкала, Дагиздат. 1961. 368 с.
4. Ковалевский В.С., Леви Л.З., Семенова — Ерофеева С.М. Изучение взаимосвязи поверхностных и подземных вод на основе анализа их режима. Изд-во «Наука», «Водные ресурсы», №2, 1976, С. 93-100.
5. Колчеданные месторождения Большого Кавказа. Мингеология СССР, СКТГУ, п/р В.С. Смирнова. изд. «Недра», Москва, 1973.
6. Курбанов М.К. «Ресурсы подземных вод Дагестана и попытка их эколого-экономической оценки на пороге XXI века». В кн.: «Достижения и современные проблемы развития науки в Дагестане», Махачкала, 1999.
7. Листенгартен В.А. Формирование ресурсов подземных вод аллювиально-пролювиальных равнин. Баку, ЭЛМ, 1987.- 168.
8. Листенгартен В.А. Формирование ресурсов подземных вод аллювиально-пролювиальных равнин. Баку, «ЭЛМ», 1987. 13. Пособие по про-

ектированию сооружений для забора подземных вод (к СНиП 2.04.02-84), М., 1989.

9. Листенгартен В.А., Сулейманов Т.Т. Отчет о гидрогеологических условиях северной части Самур-Вельвеличайского месторождения подземных вод (в пределах Дагестана). Махачкала, фонды ДГРЭ.

10. Минкин Е.Л. Взаимосвязь подземных и поверхностных вод и ее значение при решении некоторых гидрогеологических и водохозяйственных задач. М., «Стройиздат», 1973.

11. Самедов Ш.Г. Отчет о предварительной разведке пресных подземных вод для водоснабжения населенных пунктов Магарамкентского и Сулейман-Стальского районов Республики Дагестан в 1989-1991 гг. Махачкала, фонды АО «Дагестангеология», 1992.

12. Самедов Ш.Г. Ресурсы пресных подземных вод бассейна р. Самур. //Сборник научных трудов Института геологии ДНЦ РАН «Геоэкологические проблемы освоения и охрана ресурсов подземных вод Восточного Предкавказья». Махачкала, 2003 г. №49. С. 25-27

13. Самедов Ш.Г., Ибрагимова Т.И. Изучение взаимосвязи поверхностных и подземных вод бассейна р. Самур на основе анализа водного баланса и гидрохимического режима. // Сборник научных трудов Института геологии ДНЦ РАН «Геология и полезные ископаемые Кавказа». Махачкала, 2011 г., №57. С. 258-2641.

14. Шевченко Г.В., Котляров Ю.М. Схема комплексного использования и охраны водных ресурсов бассейна р.Самур. IV 14 ЗАО ПО «Совинтервод», Москва, 2000.

Sh. G. Samedov, T.I. Ibragimova

GEO-ECOLOGICAL PROBLEMS OF NATURAL WATER OF THE SOUTH DAGESTAN (THE SAMUR RIVER) AND THEIR SOLUTIONS

Geo-ecological problems of natural water pollution in the basin of the Samur River, reasons of its origin and possibilities for geo-ecological improving are reviewed.

Key words: natural water, basin of the Samur River, minerals, technogenic factor, carcinogens, alluvial sediments, water exchange, mineralization, deposit

ВОЗРАСТАЮЩЕЕ значение РОДНИКОВ как ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ВОД ПИТЬЕВОГО и МИНЕРАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Рассмотрены основные закономерности формирования и размещения родников в Волгоградской области. Дана характеристика основных геохимических и генетических типов родников, рассмотрен их генезис. Приведен химический состав и рассмотрена возможность использования их в питьевых и бальнеологических целях.

Введение

Родники — это естественные сосредоточенные выходы подземных вод на поверхность земли. Родниковые воды с содержанием солей до 1 г/дм^3 пресные, свыше 1 г/дм^3 — минеральные [1]. Родники с минеральной водой с повышенным содержанием и биологически активными компонентами, могут обладать лечебным действием.

Родниковые воды являются одной из важных составляющих минерально-сырьевой базы России. Особое значение имеют питьевые подземные воды, представляющие стратегический резерв XXI века.

Результаты и их обсуждение

Родники с пресной водой (до 1 г/дм^3) в основном гидрокарбонатные, гидрокарбонатно-сульфатные, гидрокарбонатно-хлоридные, находятся в сфере интенсивного водообмена. Газовый состав гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-сульфатных вод отвечает окислительной обстановке: N_2 30-50; CO_2 5-35; O_2 до 15 мг/л. Газонасыщенность обычно составляет $20-100 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, pH 6,8-8, $T = 3-14 \text{ }^\circ\text{C}$. Родники располагаются обычно до уровня врезов долин основных рек Волго-Донского бассейна. Питание подземных вод

осуществляется, в основном, за счет инфильтрации атмосферных осадков.

На территории Волгоградской области насчитывается более 600 родников. Большая часть их расположена на правом берегу р. Волги по долинам рек и балок Волго-Донского междуречья. Дебиты родников изменяются от 0,05 до 3-5 л/с. Большинство родников несут воду пресную питьевого качества, но также минеральную лечебно-столовую и бальнеологическую (родники Эльтонского и Баскунчакского природных парков). По северу и северо-западу области родники каптируют воды юрских, в основном меловых и палеогеновых, отложений. Эти воды по величине минерализации и качеству удовлетворяют требованиям ГОСТ на питьевые воды.

Все родники Волгоградской обл. относятся, в основном, к нисходящим, дренирующим воды первых от поверхности водоносных горизонтов. Формирование их солевого состава происходит на участках инфильтрации атмосферных осадков, непосредственно прилегающих к зонам дренирования. Режим родников взаимосвязан с климатическими факторами.

Геохимическая характеристика родников пресных и минеральных вод Волгоградской обл. представлена в *табл. 1*.

Родники с пресной водой встречаются повсеместно. Наиболее полезными являются пресные воды с минерализацией до $1,0 \text{ г/дм}^3$ (по данным ВОЗ 1994 г. — $0,15-0,6 \text{ г/дм}^3$), в которых общая жесткость не превышает 7 мг-экв/дм^3 (по данным ВОЗ — $2,5-5 \text{ мг-экв/дм}^3$).

Особое внимание в городской черте привлекают Шенбрунские родники, которые расположены на восточном склоне Ергенинской возвышенности в юж-

Н.Г. Мязина*,

кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии геолого-географического факультета, ГОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»

Таблица 1

Геохимическая характеристика родников пресных и минеральных вод Волгоградской обл.

| №. | Название и местонахождение родников | Абсол. отметка м/ дебит | Литология и индекс возраста водовмещающих пород | Т °С | Минерализация г/дм ³ | Катионы и анионы, мг/дм ³ | | | | | Формула химического состава | | |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------|---------------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | | | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ +K ⁺ | рН | Аналог по ГОСТ 13273-88 |
| Пресные воды | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | Михайловский р-н, 0,3 км в хут. Сухой, б. Карповка | 110/0,1 | Песок, J ₂ b | 13 | 0,35 | 189,20 3,10 | 50,2 1,05 | 60,27 1,7 | 66,1 3,30 | 6,68 0,55 | 48,5 2,11 | 6,9 | HCO ₃ 52 Cl28 SO ₄ 18 Ca55 Na35 Mg10 |
| 2 | Жирновский р-н, 6 км ЮЗ с. Песковка | 220/0,8 | Песок, J ₂ b | 12 | 0,4 | 238 3,9 | 43,6 0,91 | 14,2 0,4 | 47,1 2,35 | 12,2 1,0 | 43,7 1,90 | 8,0 | HCO ₃ 75 SO ₄ 17 Cl 8 Ca45(K+Na)36 Mg19 |
| 3 | Калачевский р-н, хут. Липо-Логовской | | Мергель K ₂ st | | 0,59 | 256 4,19 | 115,5 2,4 | 64,1 1,8 | 38,8 1,9 | 37,4 3,1 | 78,6 3,4 | 6,9 | HCO ₃ 50 SO ₄ 28 Cl22 Na40 Mg37 Ca23 |
| 4 | Жирновский р-н, с.Александровка, правый берег Медведицы | | Песок, J ₂ b | | 0,38 | 183 3,0 | 91,3 1,9 | 9,1 0,25 | 58,6 2,9 | 13,6 1,1 | 25,7 1,1 | 7,0 | HCO ₃ 58 SO ₄ 37 Cl5 Ca57 Na22 Mg21 |
| 5 | Даниловский р-н, с. Лопуховка, правый берег Медведицы | | Мергель K ₂ st | | 0,96 | 207,4 3,4 | 355 7,4 | 136 3,8 | 168 8,4 | 60 1,9 | 29,9 1,3 | 7,5 | HCO ₃ 23SO ₄ 51 Cl26 Ca57 Mg34 Na9 |
| 6 | Калачевский р-н, хут. Голубая Род. 6033. | | Песок, K _{1,2} al-s | | 0,28 | 189,1 3,1 | 13,9 0,3 | 6,5 0,2 | 52 2,6 | 1,8 0,4 | 13,1 0,6 | 6,9 | HCO ₃ 87SO ₄ Cl5 Ca72 Mg11 Na17 |
| 7 | Жирновский р-н, верховье р. Бурлук | 0,1-0,3 | Песок, K ₁ g-a | | 0,72 | 104 1,7 | 371 7,7 | 25 0,7 | 90 4,5 | 25 2,1 | 82 3,6 | 6,8 | SO ₄ 76 HCO ₃ 17 Cl17 Ca44 Na35 Mg21 |
| 8 | Род. 6034. Жирновский р-н, верховье р. Бурлук | 0,1-0,3 | Песок, K ₁ g-a | - | 0,32 | 195 3,2 | 16 0,3 | 7 0,2 | 50 2,5 | 8 0,7 | 13 0,6 | 6,9 | HCO ₃ 85 SO ₄ 9 Cl5 NO ₃ 1 Ca66 Mg 18 Na16 |
| Минеральные воды без «специфических» компонентов и свойств | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | Фроловский р-н, 8,1 км СЗ с. Гулявка | 150/0,01 | Пески N ₂ eg | 18 | 1,84 | 298,98 3,96 | 995,8 20,7 | 106,4 3,0 | 296,6 14,8 | 94,2 7,75 | 140,1 6,09 | 7,0 | SO ₄ 72 HCO ₃ 17 Cl11 Ca52 Mg27(K+Na)21 Кишиневский |
| 2 | Жирновский р-н, 2,6 км СВ г. Жирновска | 135/0,8 | Песок, J ₂ b | 12 | 7,6 | 506,3 8,30 | 546 11 | 503,5 104,9 | 503 25,1 | 784,9 64,6 | 734,8 31,95 | 7,6 | Cl85 SO ₄ 9HCO ₃ 6 Mg53(Na+K)26Ca21 Старорусский 1 |
| 3 | Жирновский р-н, 3,3 км в р.л. Линево, на левом бер. Медведицы | 150/ | Песок, J ₂ b | 14 | 1,9 | 463,7 7,60 | 714,24 14,88 | 322,6 9,1 | 269,5 13,45 | 6,08 0,5 | 197,5 8,59 | 7,9 | Cl60 HCO ₃ 28 SO ₄ 2 Na84 Ca12 Mg7 Айвазовский |
| 4 | Михайловский р-н, 2,2 км ЮЗ ст. Арчединская | 98/0,05 | Песок, N ₂ eg | 12 | 1,56 | 591,87 9,7 | 528,4 11,01 | 180,8 5,1 | 111,2 5,6 | 41,3 3,4 | 387,6 16,9 | 7,3 | SO ₄ 42 HCO ₃ 38 Cl20 Na65 Ca22Mg13 Кишиневский |

| №. | Название и местонахождение родников | Абсол. отметка м/дебит | Литология и индекс возраста водовмещающих пород | Т °С | Минерализация г/дм ³ | Катионы и анионы, мг/дм ³ | | | | | Формула химического состава | | |
|----|----------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------|---------------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | | | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ +K ⁺ | рН | Аналог по ГОСТ 13273-88 |
| 15 | Камышинский р-н, ССЗ с. Водно-Буерачного | - | Песчаник трещ. К ₂ п | 12 | 3,12 | 409 6,7 | 1271 26,47 | 475 13,4 | 311 15,5 | 97 8,0 | 532 23,15 | 7,2 | SO ₄ 57 Cl ₂ 9 HCO ₃ 14 Na ₂ 50 Ca ₃ 33 Mg ₁ 7 Угличский |
| 6 | Род. 31, Калачевский р-н, в 8,0 км ЮЗ с. Бузиновка | | Алеврит К ₂ кп | - | 12,2 | 342 5,6 | 5364 111,7 | 2694 76 | 549 27,4 | 510 42,0 | 2551 124 | 7,2 | SO ₄ 58 Cl ₂ 39 HCO ₃ 3 Na ₆ 4 Mg ₂ 22 Ca ₁ 4 Лысогорский |
| 57 | Род. 10, Светлогорский р-н, 2,0 км СВ п. Солянка | 50/0,2- | Песок, N ₂ ег | 11 | 4,0 | 415 6,8 | 1924 40,09 | 482 13,6 | 304 15,15 | 259 21,35 | 568 24,69 | 8,2 | SO ₄ 66 Cl ₂ 23 HCO ₃ 11 Na ₄ 0 Mg ₃ 5 Ca ₂ 5 Ижевский |
| 18 | Сморгодинский источник | | Песок, Q ₁ лз-N ₂ ар | - | 8,1 | 708 11,6 | 1511 31,5 | 3122 87,93 | 291 14,5 | 268 22 | 2176 94,6 | 7,5 | Cl ₁ 67 SO ₄ 24 HCO ₃ 9 (Na+K) 72 Mg ₁ 7 Ca ₁ 1 Каспийский, Чартаковский |

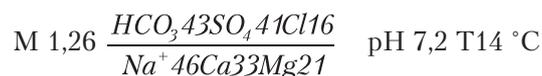
ной части Волгограда в Красноармейском районе. Водовмещающими породами являются ергенинские пески (N₂ег). Дебит родников составляет 0,1-0,2 л/сек. Вода источника пресная с минерализацией 0,22 г/дм³. По химическому составу это сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатные магниевые кальциевые воды.

Родники в городской черте, такие как истоки р. Царицы, родники: Уваровский-2 в Городище, Гремячий в г. Дубовка и многие другие подвержены нитратному загрязнению.

Родники с минеральными водами без «специфических» компонентов и свойств встречаются повсеместно. В этой группе наиболее широко представлены кислородно-азотные воды. Большое разнообразие типов отмечается в сульфатно-хлоридном и хлоридно-сульфатном классе минеральных питьевых вод. Здесь установлены близкие аналоги Чартаковского, Каспийского, Угличского, Ижевского типов и. т.д. Типы хлоридных соленых вод представлены Старорусским 1 типом воды.

Рассмотрим источник у хут. Аржановского, Нехаевского района с оригинальным составом. Воды этого родника являются близким аналогом Варницкого типа. Водовмещающими породами являются пески палеогенового возраста (P₁₋₂).

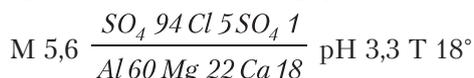
Воды родника с минерализацией 1,26 г/дм³ маломинерализованные, по составу сульфатно-гидрокарбонатные кальциевонариевые. Химический состав воды родника представлен следующей формулой:



Солевой состав следующий (%): Ca(HCO₃)₂ – 33, Mg(HCO₃)₂ – 10, MgSO₄ – 11, Na₂SO₄ – 30, NaCl – 16. По генезису воды инфильтрационные.

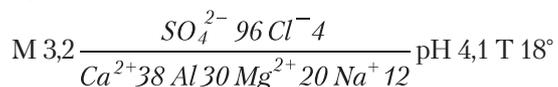
Родники с полиметалльными водами обнаружены на южном склоне Донского выступа в полосе выходов средне-юрских песчаных глин с включением пирита. Они отмечены выходами малобитных родников у ст-цы Сиротинской и хут. Дубового [2]. Это кислые воды IV типа по классификации [3], по газовому составу кислородно-азотные, по ионному составу – чисто сульфатные, сложного катионного состава с преобладанием тяжелых металлов. Минерализация вод 3,2-5,6 г/дм³ с низкой величиной рН 3,3-4,1 и температурой 18 °С. По химическому составу воды сульфатные магниевые-алюми-

ниевые, алюминиево-кальциевые, что видно из представленных ниже формул:

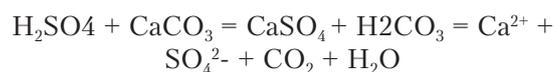
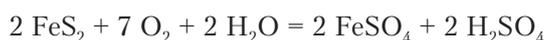


Помимо кальция (до 360 мг/дм³) и магния (до 240 мг/дм³) присутствует алюминий (131÷ 497 мг/дм³).

Химический состав родника ст-цы Сиротинской представлен следующей формулой:



Эти родники формируются в зоне выветривания за счет процессов окисления пирита. Источниками алюминия служат продукты гидролиза различных алюмосиликатов. Образование вод происходит под влиянием серной кислоты, образующейся при окислении сульфидных минералов (пирита и др.). В результате образуются сульфатные, кислые воды, обогащенные тяжелыми металлами:



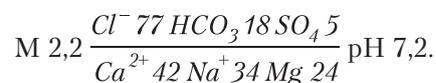
Российского научного центра медицинской реабилитации и курортологии» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБУ «РНИЦ МРиК» Минздрава России)

К югу от Красноармейского района г. Волгограда вдоль Ергенинского уступа в родниках установлены многочисленные выходы вод хлоркальциевого типа (ШБ по [3]). Эти источники с хлоридной кальциево-натриевой водой с минерализацией до 10 г/дм³, которые можно использовать в бальнеологических целях. Формируются воды за счет поступления вод хлоркальциевого типа из более глубоких горизонтов в тектонически нарушенной прибортовой зоне Прикаспийской синеклизы.

Источники с хлоридными натриево-кальциевыми водами расположены в 13 км северо-западнее г. Елани [2]. В сводовой части Бабинкинской структуры из нижней части туронского мела выходят восходящие родники с дебитом 1 и 2 л/сек. Это единственный участок открытой разгрузки хлоридных кальциево-натриевых вод. При существенном разбавлении в верхних горизонтах воды родников сохранили черты

Ключевые слова: родник, пресные воды, минеральные воды, химический состав, минерализация

глубинной обстановки формирования. При минерализации воды 2,2 г/дм³ в ней содержится 949 мг/дм³ хлора, 270 мг/дм³ натрия и 295 мг/дм³ кальция. По составу эта вода несопоставима с другими родниковыми водами Поволжья, она является близким аналогом Старорусского-1 типа [4]. Химический состав родника представлен формулой:



В солевом составе присутствуют следующие соли (%): Ca(HCO₃)₂ – 18, CaSO₄ – 5, CaCl₂ – 19, MgCl₂ – 24, NaCl – 34. Геохимический тип воды III б. Наличие хлорида кальция является показателем глубинной обстановки формирования вод родников.

Многочисленные родники в долине р. Волги являются местными очагами разгрузки меловых и палеогеновых водоносных горизонтов. Дебит родников до 1 л/сек с минерализацией от 0,5 до 3 г/дм³; воды соленые, в основном минеральные.

Естественные источники минеральных вод в Волгоградской обл. практически не используются в лечебных целях, кроме Сморогдинского источника в санатории «Эльгон».

Большинство родников Правобережья Волги, в особенности Иловлино-Медведицкого междуречья, Донского и Хоперского правобережья, каптирует воды выходящих на поверхность меловых и палеогеновых отложений. По составу воды преимущественно гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые, пресные, удовлетворяющие требованиям ГОСТ на питьевые воды.

В настоящее время возрос интерес к экологически чистой питьевой воде, как основе жизнедеятельности человека. В Волгоградской обл. промышленного розлива пресной родниковой воды в настоящее время не существует. Нет родника или группы родников, для которых были бы подсчитаны эксплуатационные запасы. Производительность родника при соответствующем каптаже может быть доведена до 3-5 л/с, это 300 тыс. л/сут или 260-430 м³/сут родниковой воды. Все население области (2,3 млн. человек) можно обеспечить суточной нормой воды, эксплуатируя группу родников (3-5), увеличивая запасы за счет сезонного восполнения. Используя свойства родников – сезонное восполнение запасов, можно создать крупнотоннажный

розлив пресных вод питьевого качества. Реализация принесла бы весомый вклад в экономику области и оказала благотворное влияние на здоровье населения.

Перспективным экологически чистыми районами для поиска родниковой воды являются правобережные районы р. Дона (на север от г. Калача-на-Дону), северные районы Волгоградской обл. Например, верховья р. Бурлук (левобережный приток р. Медведицы) являются экологически чистым районом, где имеются множественные выходы родников с гидрокарбонатной сульфатно-гидрокарбонатной, сульфатной, кальциевой и смешанного катионного состава водой с минерализацией до 1 г/дм³ (табл. 1, №7, 8). На базе этих родников можно создать розлив пресных вод высшего питьевого качества.

Заключение

Необходимо провести инвентаризацию родников с пресной водой категорий обычного питьевого и высшего питьево-

го качества и наиболее значимых родников с минеральной водой. Необходимо создать зоны санитарной охраны на тех родниках, которые широко используются местным населением и туристами без проведения санитарно-бактериологических исследований и включения наиболее значимых по качественным и количественным показателям в кадастр родников охраняемых природных объектов как содержащие запасы ценного минерального сырья, природной воды питьевого качества.

Литература

1. ГОСТ 30813-2002 «Вода и водоподготовка». М.: Издательство стандартов, 2004, 14 с.
2. Афанасьев Т.П. Подземные воды Среднего Поволжья и Прикамья и их гидрохимическая зональность. М.: Изд. АН СССР, 1956. 263 с.
3. Посохов Е.В. Общая гидрогеохимия. Л.: Недра, 1975. 208 с.
4. ГОСТ 13273-88 «Воды минеральные питьевые, лечебные и лечебно-столовые». М.: Издательство стандартов, 1988, 29 с.

N.G. Myazina

INCREASING IMPORTANCE OF SPRINGS AS ECOLOGICALLY CLEAN WATER SOURCES FOR DRINKING AND MINERAL PURPOSES IN THE VOLGOGRAD REGION

Main regularities of spring formation and distribution in the Volgograd region are reviewed. Basic geochemical and genetic types of springs and their genesis are characterized. Chemical composition is given and applicability for drinking and balneological purposes is presented.

Key words: spring, fresh water, mineral water, chemical composition, mineralization

AQUA CONTROL PACK – современный ответ КРИЗИСУ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

В статье рассматривается система комплексных решений автоматизации и оптимизации технологических процессов подъема, очистки, транспортировки, распределения воды и водоотведения, получившая название AQUA CONTROL PACK. Целью создания такой системы стала необходимость грамотного решения задачи оптимизации водных процессов и объединения всего задействованного оборудования в единые автоматизированные комплексы.

Введение

В современных условиях глобального изменения климата, турбулентности на финансовых рынках и борьбы за энергоносители незаметно, но достаточно уверенно назревает кризис водных ресурсов. В России, несмотря на значительные успехи нашей страны в модернизации устаревшей инфраструктуры водоснабжения, также существуют проблемы с водоснабжением отдельных населенных пунктов и даже небольших городов.

Становится очевидным, что необходимо заблаговременно быть готовым к резкому увеличению водопотребления и, следовательно, либо наращивать мощности соответствующих предприятий, либо оптимизировать водоснабжение и снижать потери воды.

Как правило, на многих водоканалах увеличение мощности требует значительных затрат средств и времени, а видимые резервы по оптимизации и снижению потерь уже исчерпаны. В этих случаях возникает насущная потребность повышения эффективности уже существующего оборудования.

Основой для повышения эффективности любого процесса, безусловно, является автоматизация. К сожалению, относительно автоматизации водоснабжения бытует мнение, что технологические процессы в этой

О.А. Вечканова*,
координатор по развитию бизнеса Департамента промышленной автоматизации Mitsubishi Electric Europe B.V., филиал г. Москва

отрасли достаточно простые, безопасные, автоматизировать их под силу даже студенту и вроде бы нет смысла изобретать велосипед. Подобные рассуждения привели к тому, что сейчас многие водоканалы имеют кусочно-лоскутную автоматизацию из разнородного оборудования, подсистем, не связанных между собой, а значительная часть механизмов управляется вручную. Суть проблемы заключается в том, что отсутствие комплексного взаимодействия в системах водоснабжения и водоотведения делает невозможной оптимизацию процессов, несмотря на проведенную автоматизацию.

Результаты и обсуждение

Компания Mitsubishi Electric разработала систему комплексных решений автоматизации и оптимизации технологических процессов подъема, очистки, транспортировки, распределения воды и водоотведения, получившую название *Aqua Control Pack*, целью которой стало решение задачи оптимизации вышеназванных процессов и объединения всего задействованного оборудования в единые автоматизированные комплексы. Также при разработке системы были применены уникальные алгоритмы оптимизации компании Mitsubishi Electric. *Aqua Control Pack* успешно работает на предприятиях водоснабжения и водоотведения Германии, Великобритании, Польши, Италии (в этих странах таких комплексов больше всего), в государствах Азиатско-Тихоокеанского региона, также система адаптирована к условиям СНГ и уже реализуется на его рынках.

В основе решений *Aqua Control Pack* лежат следующие общие принципы, которые выделяют их среди других систем автоматизации.

1. Комплексный подход

Процессы водоподготовки, водоснабжения и водоотведения связаны между собой, протекают непрерывно и распределены в пространстве (в границах населенного

*Адрес для корреспонденции: Automation@mer.mee.com

пункта). Очевидно, что подсистемы автоматизации должны работать в единой связке, без потерь информации и в реальном времени. *Aqua Control Pack* охватывает весь цикл подготовки, транспортировки и распределения воды, очистки сточных вод. Для решения данной задачи были разработаны серии типовых изделий Автоматизированных Систем Управления Технологическими Процессами (АСУТП) — шкафы, панели управления, устройства телемеханики (RTU), видеосистемы, автоматизированные рабочие места дежурного персонала с пультами управления и Источниками Бесперебойного Питания.

Дежурный персонал получает возможность контролировать основные и вспомогательные технологические процессы (тепло- и электроснабжение, поддержание климата и др.), оказывать управляющие воздействия или квитировать автоматические команды управления. Система может функционировать в полностью автоматическом режиме, что позволяет обходиться без оперативного персонала, например в ночное время. В аварийных ситуациях предусмотрена возможность передачи аварийных сообщений — СМС, оповещений по электронной почте, сообщений на удаленные рабочие места пользователей.

2. Масштабируемость

Автоматизацию производства нельзя закончить, ее лишь можно прерывать. Соответственно, в противовес большинству находящихся в эксплуатации систем от разных производителей, построенных без соблюдения единых условий и зачастую закрытых для последующей модернизации, архитектура *Aqua Control Pack* позволяет беспрепятственно наращивать, модернизировать систему и без ущерба переходить на новое программное обеспечение. Принципы построения системы ориентированы на построение открытых и масштабируемых систем управления, что в свою очередь значительно расширяет возможности эксплуатирующей организации в выборе обслуживающих компаний.

3. Бесшовная интеграция

Применение системы автоматизации Mitsubishi Electric позволяет интегрировать разнородное оборудование при помощи стандартных и нестандартных протоколов обмена информацией. Нестандартные протоколы обмена информацией реализуются специальными перепрограммируемыми модулями, позволяющими побитно управлять

Ключевые слова: АСУ, оптимизация, Aqua Control Pack, Mitsubishi Electric, водная индустрия

потоком данных по различным физическим интерфейсам.

4. Максимальная оптимизация

В рамках решений *Aqua Control Pack* были реализованы уникальные алгоритмы управления оборудованием водоснабжения и водоотведения, что позволило добиться значительного снижения потерь энергии и воды даже в тех случаях, когда казалось, что резервов для оптимизации уже нет. С помощью *Aqua Control Pack* удалось снизить технологические потери за счет оптимизации режимов работы технологического оборудования. В полуавтоматическом или автоматическом режимах *Aqua Control Pack* получает информацию о состоянии оборудования и режимах его работы в реальном времени, обрабатывает полученную информацию по заранее описанным математическим моделям и выдает либо подсказки оператору, либо управляющие команды в локальные системы в темпе протекания процесса. При этом в расчет принимаются все текущие параметры работы оборудования, режимные ограничения, реальное состояние, топология сетей и многое другое. Так, например, на Минском водоканале за счет оптимизации работы оборудования удалось снизить технологические потери на 21%.

Применение *Aqua Control Pack* для управления станциями аэрации позволяет также оптимизировать энергозатраты благодаря возможности реализации алгоритмов нечеткой логики. Общая идея заключается в том, чтобы поддерживать заданный уровень кислорода в сточных водах за счет регулирования задвижками на всасывающем трубопроводе компрессоров. Повышенный уровень кислорода приводит к неоправданному увеличению количества энергии, потребляемой компрессорами. Следствием пониженного уровня кислорода становится существенное ухудшение процесса очистки. Объектом управления в данном случае являются аэротенки, в которых поддерживается заданный уровень растворенного в воде кислорода, необходимого для жизнедеятельности бактерий, осуществляющих разложение загрязняющих сточные воды примесей. Поскольку система в целом является инерционным объектом, на жизнедеятельность бактерий оказывают влияние множество факторов: содержание в воде кислорода, температура воздуха, степень загрязненности, расход сточных вод и другие параметры.

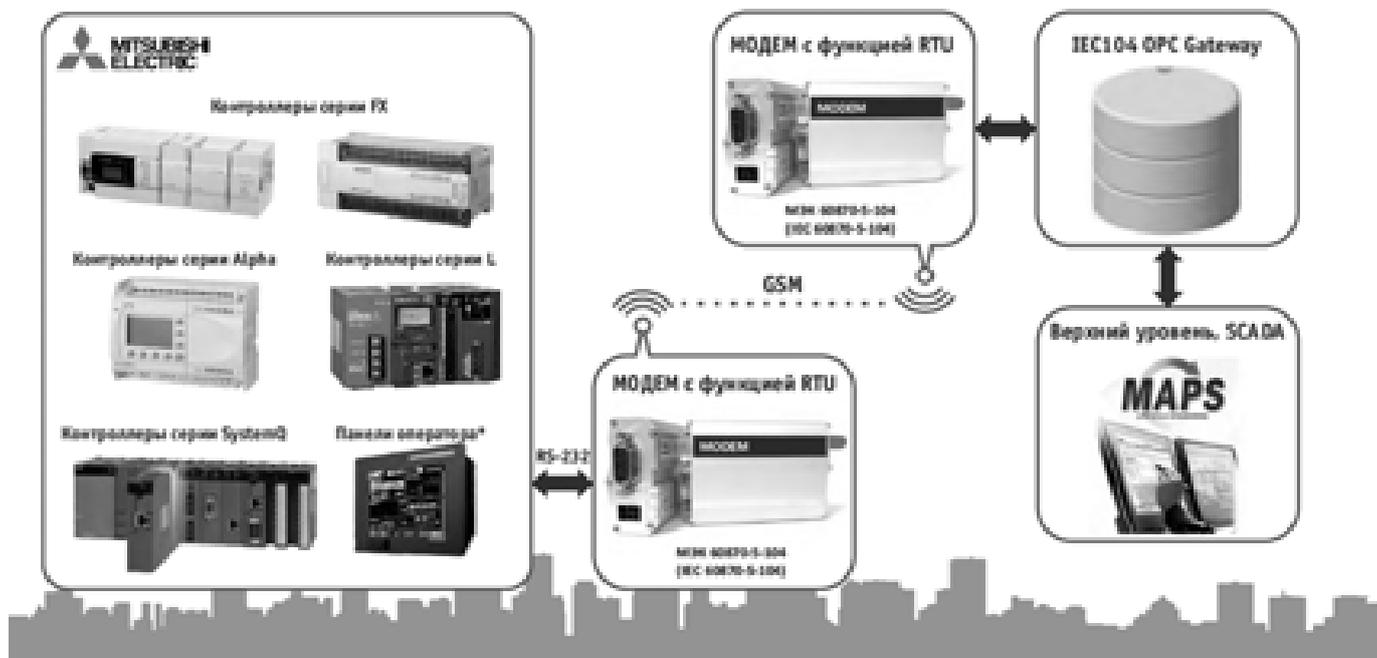


Рис. 1. Концепция построения систем глобального управления.

Подобный объект управления является чрезвычайно сложным с точки зрения требований к алгоритмам управления по следующим причинам:

1. Объект содержит биологическую систему — активные бактерии ила, поведение которых неоднозначно и зависит от большого числа факторов: количества подаваемого кислорода, температуры окружающей среды, степени загрязненности сточных вод. В общем случае описание подобных систем не укладывается в традиционные математические модели теории автоматического управления.

2. Объект обладает большой инерцией из-за значительного количества сточных вод, одновременно находящихся в секциях аэротенков, большой протяженности воздуховодов, наличия биологической системы.

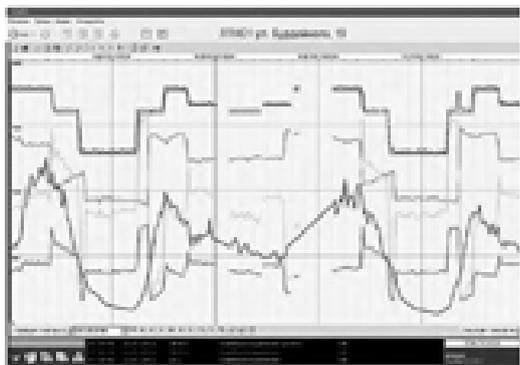
3. На параметры объекта существенное влияние оказывает весомое количество случайных факторов, учет которых прогнозировать невозможно. Например, плотность и сжимаемость воздуха существенно зависят от температуры. Это приводит к тому, что контуры регулирования подачи воздуха необходимо перестраивать в зависимости от условий окружающей среды.

В связи с вышеизложенным классические алгоритмы управления на основе ПИД-регулирования на данном объекте неприменимы. Поэтому в данной системе управления использованы алгоритмы на

основе нечеткой логики (fuzzy-logic). Они позволяют управлять объектами сложной структуры, реализуя в том числе адаптивное управление. Применение алгоритмов нечеткой логики обеспечивает адаптивное управление станциями аэрации, что в свою очередь позволяет снизить расходы на электроэнергию.

5. Надежность

При реализации алгоритмов *Aqua Control Pack* и их адаптации к рынку стран СНГ партнер Mitsubishi Electric компания «Техникон» сумела решить задачу надежной доставки информации посредством GPRS/GSM-каналов (рис. 1). Основная проблема при использовании сетей операторов сотовой связи — частые разрывы соединения и, как следствие, невозможность получения непрерывных данных о режимах работы удаленного оборудования. Использовать полученные «рваные» графики (в худшие времена терялось до 30% информации) для принятия решения было достаточно рискованно. Чтобы этого избежать, фирма «Техникон» реализовала функционал дорогостоящей RTU-системы в модеме, который подключается к любому общепромышленному контроллеру из линейки Mitsubishi Electric по интерфейсу RS-232 интерфейсу. Также были разработаны специальные алгоритмы приема/передачи информации на базе международного протокола МЭК 60870-5-104 (IEC 60870-5-104) на оборудовании Mitsubishi Electric, что



Данные с ПНС
по протоколу Modbus

Данные по протоколу
МЭК 60870-5-104

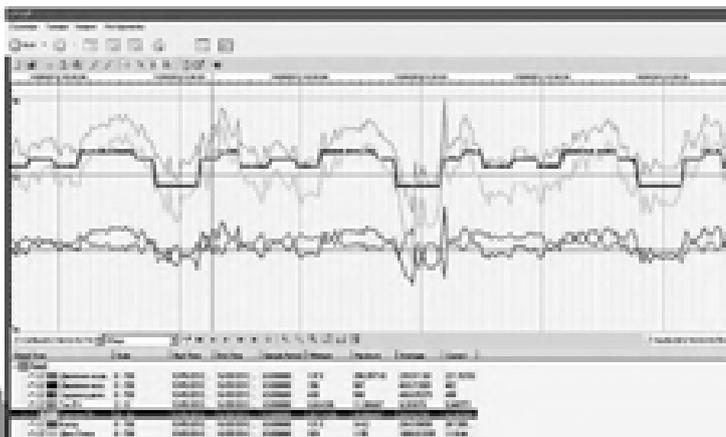


Рис. 2. Пример передачи данных по протоколу МЭК 60870-5-104 (IEC 60870-5-104).

позволило осуществлять передачу данных без потерь. Кроме того, в модеме реализована функция буферизации, которая позволяет сохранять данные на внутренней памяти модема (или на карте памяти). В результате адаптации появилось надежное решение по диспетчеризации удаленных объектов на недорогих контроллерах. В случае обрыва связи информация с метками времени накапливается в буфере и при возобновлении связи передается вновь.

6. Простота в обслуживании и модернизации

Оборудование автоматизации Mitsubishi Electric разработано с учетом последних требований. В том числе для поддержания системы в рабочем состоянии или ее модернизации не требуются специалисты экстра-класса. Все программные пакеты оснащены предустановленными графическими библиотеками, благодаря которым программисты могут быстро освоиться. Некоторые программы этого ПО включают имитаторы, позволяющие протестировать работу системы перед загрузкой программы в панель оператора или промышленный компьютер. Любой инженер, имеющий навыки работы с оборудованием АСУТП, может программировать и наладивать систему, пройдя краткосрочные курсы обучения.

Добавление нового оборудования или подсистемы происходит в режиме Plug & Play. Достаточно выбрать необходимый мо-

дуль программного обеспечения и добавить его в конфигурацию системы. Вместо рутинного процесса программирования применяется параметрирование системы, что значительно ускоряет сроки ввода в эксплуатацию нового оборудования (рис. 2).

Кроме того, архитектура *Aqua Control Pack* была специально разработана для предприятий водоснабжения — муниципальных или бюджетных организаций, ограниченных в возможности приобретения большого количества единиц оборудования АСУТП и содержания значительного штата обслуживающего персонала. Именно поэтому в составе технологических телеграмм, передаваемых с удаленных объектов, предусмотрена возможность передачи результатов диагностирования основного оборудования (например, электродвигателей и насосов), осциллограмм (от устройств релейной защиты), а также результатов самодиагностики программно-технического комплекса (ПТК) АСУТП. Своевременное получение таких данных позволяет заблаговременно прогнозировать ремонты и замену оборудования, а в случае аварии — экономить время на поиск и обнаружение неисправности, а также удаленно перенастраивать ПТК АСУТП.

Бесспорным преимуществом *Aqua Control Pack* ввиду гибкости способов внедрения является возможность применения этой системы на любых предприятиях во-

доснабжения с любым уровнем автоматизации и в широком диапазоне бюджетных планов — как хозспособом на базе типовых изделий, так и комплексно, под ключ, в зависимости от бюджета организации и заложенных в плане средств.

В свою очередь, от степени готовности водоканала к увеличению водопотребления и, как следствие, к повышенным нагрузкам на оборудование зависит бесперебойное снабжение водой населения, а экономия водных ресурсов и оптимизация их использования носит глобальный характер.

Заключение

Так как главной отличительной особенностью предприятий ЖКХ, с точки зрения автоматизации процессов, является большое количество взаимосвязанных объ-

ектов, распределенных по большой территории, эффективное управление такой структурой становится возможным только при наличии гибкого и многофункционального решения, базовым блоком которого является качественная связь между этими объектами. Правильно организованная система передачи данных, позволяющая своевременно получать достоверную информацию о технологических процессах и управлять ими, — один из ключевых моментов построения систем управления в данной области. Благодаря развитию информационных технологий в последние годы, организация качественной связи стала не только возможной, но и полностью экономически оправданной. Поэтому решения *Aqua Control Pack* компании Mitsubishi Electric без преувеличения можно назвать ответом на современные вызовы, которые бросают нам природа и развитие цивилизации.

О.А. Vechkanova

AQUA CONTROL PACK IS MODERN RESPONSE TO WATER RESOURCE PROBLEMS

The article reviews complex solutions system of automatization and optimization of water raise, purification, transportation, distribution and disposal. The system is named Aqua Control Pack. The goal of its formation was the need for water process optimization and association of affected equipment in integral automatized complexes.

Key words: optimization, Aqua Control Pack, Mitsubishi Electric, water industry