

Название журнала	<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2013	Том		Номер выпуска	12 (65)



	Название статьи	Страницы	Цит.
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>			
	<b>ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ ПЛАВАТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ: СОДЕРЖАНИЕ ВЕЩЕСТВ, ОЦЕНКА ИХ ОПАСНОСТИ И ПУТИ ЭФФЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ</b> Баренбойм Г.М., Добровольская К.И., Изюмов С.В., Сафонова А.С., Чиганова М.А., Щекотов Е.Ю., Щекотов Д.Е.	3-14	0
	<b>ИЗМЕНЧИВОСТЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕЧНЫХ ЗОН УСТЬЕВЫХ ЭКОСИСТЕМ КРУПНЫХ РЕК РОССИИ</b> Брызгалов В.А., Никаноров А.М., Решетняк О.С.	15-21	4
	<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК МЕГАПОЛИСА</b> Крамер Д.А., Тихонова И.О.	22-28	0
<b>МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ</b>			
	<b>ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД НАХОДКИНСКОГО МЕДНО-ПОРФИРОВОГО РУДНОГО ПОЛЯ, ЧУКОТКА</b> Лубкова Т.Н., Яблонская Д.А., Шестакова Т.В., Пухов В.В.	29-34	2
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>			
	<b>ВОЗМОЖНОСТЬ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭФФЕКТА КАВИТАЦИИ</b> Багров В.В., Графов Д.Ю., Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Кутербек К.А., Нурахметов Т.Н., Якушин Р.В.	35-37	2
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>			
	<b>ИЗУЧЕНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ МЕГАПОЛИСОВ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ</b> Щеголькова Н.М., Перцева М.А.	38-45	0
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>			
	<b>ИЗМЕНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СМЕРТНОСТИ ЗООПЛАНКТОНА КУРШСКОГО ЗАЛИВА В УСЛОВИЯХ АНОМАЛЬНО ЖАРКОГО ЛЕТА 2010 Г</b> Семенова А.С.	50-57	0
	<b>НАКОПЛЕНИЕ РТУТИ В МЫШЦАХИ ТЕМПЫ РОСТА ОКУНЯ (PERCA FLUVIATILIS LINNAEUS) ИЗ ОЗЕР ПОЛИСТОВО-ЛОВАТСКОГО ВЕРХОВОГО БОЛОТНОГО МАССИВА</b> Камшилова Т.Б., Комов В.Т., Гремячих В.А.	58-63	0
	<b>ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СООБЩЕСТВ ПЕРИФИТОННЫХ ИНFUЗОРИЙ НА РАЗЛИЧНЫХ СУБСТРАТАХ В ЕСТЕСТВЕННОМ И ИСКУССТВЕННОМ ВОДОТОКАХ</b> Мухин И.А.	64-70	1
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ</b>			
	<b>СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИБРИДНЫХ АДсорбЕНТОВ</b> Мельников И.О., Родионова С.А., Подобедов Р.Е., Сергеева С.Е., Обухова Е.И.	72-78	0
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>			
	<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРОФИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАЧКОВ DAPHNIA MAGNA STRAUS НА ФЛУОРИМЕТРЕ «MEGA-25»</b> Конюхов И.В., Воробьева О.В.	79-83	1
<b>ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>			
	<b>СОрБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЛЕВОГО КОМПОНЕНТА ИЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ОСАДКА</b> Веницианов Е.В., Жуков Д.Ю., Юшманова О.О.	84-88	0

<b>ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ</b>		
	<b>ИМИТАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОГРУЖНЫХ ВИХРЕВЫХ РАСХОДОМЕРОВ НА БОЛЬШИЕ ДИАМЕТРЫ ТРУБОПРОВОДА</b> <i>Лурье М.С., Лурье О.М., Фролов А.С.</i>	<b>89-95</b> <b>0</b>
<b>SHORT COMMUNICATION</b>		
	<b>СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) НА НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНИТЕ «ПОЛИСУРЬМИН»</b> <i>Синякова М.А., Огородникова М.К., Блохин А.Н.</i>	<b>96-100</b> <b>0</b>
	<b>МИГРАЦИЯ ГЕРБИЦИДА 2,4-Д В ПОЧВЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДОЖДЯ</b> <i>Галиулин Р.В., Галиулина Р.А., Хоробрых Р.Р.</i>	<b>101-103</b> <b>0</b>
	<b>АДСОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КРАСНОМ ШЛАМЕ</b> <i>Орлов С.Н., Бурков К.А., Скрипкин М.Ю.</i>	<b>104-107</b> <b>0</b>
	<b>БЕЗОПАСНОСТЬ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ Г. БАРНАУЛА</b> <i>Яценко Е.С., Ощепков С.В.</i>	<b>108-112</b> <b>0</b>
	<b>ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ СООРУЖЕНИЙ МАЛЫХ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ ОЧИСТНЫХ СТАНЦИЙ</b> <i>Дзюбо В.В., Алферова Л.И.</i>	<b>113-116</b> <b>0</b>
<b>ПЕРЕДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРАКТИКА ВЕДУЩИХ КОМПАНИЙ</b>		
	<b>К ВОПРОСУ ОБ АНАЛИЗЕ ОБЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПРОБАХ ВОДЫ</b> <i>Ягов Г.В.</i>	<b>117-122</b> <b>0</b>

# ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ ПЛАВАТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ: СОДЕРЖАНИЕ ВЕЩЕСТВ, ОЦЕНКА ИХ ОПАСНОСТИ И ПУТИ ЭФФЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ

**Использование реагентных методов дезинфекции воды плавательных бассейнов приводит к тому, что органические вещества, исходно находящиеся в воде или привносимые человеком, взаимодействуя с дезинфектантом, трансформируются в побочные продукты, разнообразие которых велико, а токсичность, чаще всего, не определена. Для оценки токсичности предлагается применять информационные технологии, основанные как на использовании международных и национальных баз данных по токсичности веществ, так и на расчетном прогнозировании («структура – биологическая активность») опасных свойств, которые действительно были обнаружены у известных компонентов ксенобиотического загрязнения воды бассейна с помощью названных технологий. Снижение концентрации прекурсоров и побочных продуктов дезинфекции может быть успешно достигнуто с помощью технологии эффективных окислительных процессов, в результате которых окисление и деструкция ксенобиотиков проходит за счет радикалов  $\text{OH}^{\bullet}$ .**

## Введение

**Т**ема побочных продуктов дезинфекции (вторичных продуктов реакции дезинфектанта с примесями, присутствующими в исходной воде) активно изучается последние четыре десятилетия. С момента обнаружения в 1974 г. в питьевой воде тригалометанов [1] было проведено большое количество исследований, направленных на изучение механизма формирования побочных продуктов, определение видов и классов вторичных соединений и, наконец, самое главное — оценку

**Г.М. Баренбойм\***,  
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

их возможного влияния на здоровье человека, а также на разработку мер борьбы с нежелательными соединениями. Полученные данные позволили исследователям сделать вывод о неблагоприятном характере воздействия отдельных соединений на организм человека: некоторые из выявленных в питьевой воде веществ обладают мутагенностью и канцерогенностью и способны вызывать неблагоприятные репродуктивные эффекты.

Это, в свою очередь, послужило толчком для новых исследований, направленных на всестороннее изучение побочных продуктов дезинфекции. В последние десятилетия проблема негативного воздействия на организм человека хлорированных вод активно изучается применительно к плавательным бассейнам, но, несмотря на актуальность, эта проблема исследована мало. Соответствующие сведения по питьевой воде не всегда способны внести ясность, т.к. исходные характеристики воды бассейнов, количество и состав присутствующих в ней примесей, а также пути проникновения этих веществ в организм человека существенно различаются.

Серьезная озабоченность присутствием побочных продуктов дезинфекции в обрабатываемой воде (в т.ч. и в воде плавательных бассейнов) и их потенциальным неблагоприятным воздействием на человека находит отражение в нормативных документах и национальных регламентах развитых стран мира, рекомендациях ВОЗ и профильных организаций. Подавляющее их большинство указывает на необходимость контроля за содержанием побочных соединений в обрабатываемой воде, а также принятия мер по снижению их концентрации, в т.ч. за счет применения альтернативных технологий дезинфекции [2-7].

\*Адрес для корреспонденции: [gbarenboim@gmail.com](mailto:gbarenboim@gmail.com)

Целью данной работы является освещение проблемы присутствия побочных продуктов в воде плавательных бассейнов, обзор результатов последних исследований в этой области, в т.ч. по токсичности, а также оценка эффективности и перспектив использования технологии окислительных процессов для деструкции побочных соединений.

#### *Побочные продукты дезинфекции воды плавательных бассейнов*

**Формирование.** Побочные продукты дезинфекции воды бассейна — это продукты реакции дезинфицирующих средств (хлора, брома или озона) с органическими или неорганическими примесями, привносимыми в воду купальщиками или имеющимися в исходной воде.

Образование побочных продуктов связано с высокой реакционной способностью галогенов (хлора и/или брома), входящих в состав дезинфектантов. Активно вступая в реакции с имеющимися в воде примесями, они образуют вторичные галогенорганические соединения. Это относится и к озону, который также способен формировать вторичные продукты реакции.

В отличие от питьевой воды, где основой для формирования побочных соединений является только органика, присутствующая в исходной воде, в бассейне вода имеет постоянный приток дополнительных органических примесей, которые служат прекурсорами (т.е. «предшественниками») побочных продуктов дезинфекции. Эта дополнительная нагрузка существенно усложняет процесс дезинфекции и обеспечения токсико-

**К.И. Добровольская**, ведущий специалист, Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»

**С.В. Изюмов**, кандидат физико-математических наук, директор по развитию и науке, Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»

**А.С. Сафонова**, инженер по охране окружающей среды, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук, магистрант Российского университета дружбы народов

**М.А. Чиганова**, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

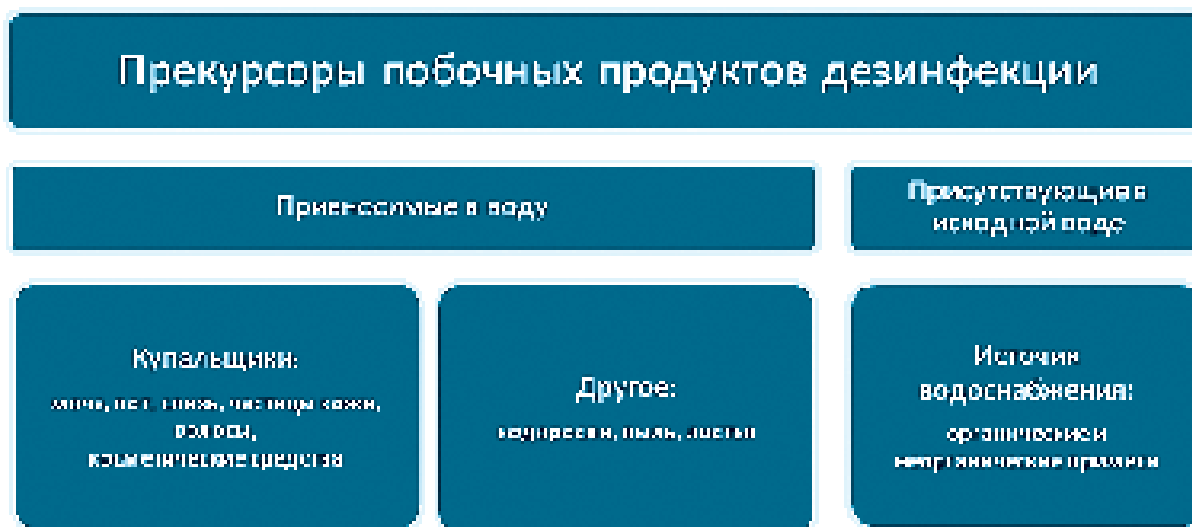
логической безопасности воды бассейна. На *рис. 1* представлены основные источники прекурсоров вторичных продуктов дезинфекции плавательных бассейнов.

Стоит также отметить, что на процесс формирования побочных продуктов оказывает влияние огромное количество таких внешних факторов, как концентрация дезинфектанта, температура воды, освещение, pH среды, взаимное влияние разного рода примесей и т.д. Все это дополнительно затрудняет диагностику побочных соединений, оценку их потенциального эффекта на человека, а также определение механизмов их формирования и контроля.

**Состав продуктов дезинфекции вод.** На данный момент в литературе описано более 600 различных побочных продуктов дезинфекции, встречающихся в питьевой воде [9], и более 100 в воде плавательных бассейнов [10].

Наиболее известным и наиболее изученным химическим классом являются тригалометаны. Сообщения о присутствии тригалометанов в воде бассейнов впервые появились в 1980 г. [11], а 1993 г. они были включены в немецкий стандарт DIN 19643 в качестве показателя наличия побочных продуктов в воде бассейна. К этому классу относятся такие соединения как хлороформ, бромформ, бромдихлорметан и т.д.

В 1998 г. американским Агентством по охране окружающей среды (Environmental Protection Agency — EPA) в Национальный стандарт качества питьевой воды в качестве показателя наличия побочных продуктов дезинфекции в воде помимо тригаломе-



*Рис. 1.* Источники прекурсоров вторичных продуктов дезинфекции плавательных бассейнов (по материалам [8]).



танов были включены галогензамещенные уксусные кислоты (англ. Haloacetic acids — HAAAs), которые также регулярно регистрируются в воде плавательных бассейнов.

Следует учитывать, что органические примеси, вносимые купальщиками, имеют в своем составе высокий уровень азота, что приводит к образованию в воде бассейна большого количества нитросоединений [12, 13].

Помимо хлорпроизводных соединений, наличие которых обусловлено дезинфекцией с использованием хлора, имеют место также бром- и йод-производные соединения. Их возникновение может быть связано не только с методом обработки воды (например, при бромировании), но и присутствием естественного брома/йода (в воде подземных источников, в морской воде) или их соединений в исходной воде (такие специально подготовленные воды с обогащенным минеральным составом часто применяются в оздоровительных СПА-ваннах) [14-17]. Поэтому хлорирование воды с высоким содержанием бромидов приводит к наличию в обработанной воде большого количества хлор- и бромсодержащих побочных продуктов.

Как уже было отмечено выше, озон также способен формировать побочные продукты в ходе реакций с органическими примеся-

**Е.Ю. Щекотов,**  
кандидат физико-математических наук, генеральный директор, Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»

**Д.Е. Щекотов,**  
кандидат физико-математических наук, ведущий специалист, Инженерно-технический центр «Комплексные исследования»

ми — это альдегиды, кетоны, карбоксильные кислоты [18, 19]. А в случае присутствия в исходной воде естественного бромидов (или при сочетании двух методов обработки бассейна — бромирования и озонирования) возможно формирование броморганических соединений, а также броматов, являющихся сильнейшими канцерогенными соединениями [20, 21].

В табл. 1 представлены основные виды вторичных продуктов дезинфекции при использовании различных дезинфектантов.

*Проникновение продуктов дезинфекции в организм человека и токсичность (обзорные данные)*

Проблема токсичности и оценка потенциального вреда для здоровья человека (особенно в долгосрочной перспективе) — наиболее важная часть исследований, посвященных изучению побочных продуктов дезинфекции.

Исследования в этой области выявили, что побочные продукты могут быть обнаружены в крови, плазме и легких купальщиков [22], а также обслуживающего персонала закрытых бассейнов [23]. Так как многие побочные соединения, присутствующие в воде бассейнов, крайне летучи и легко испаряются из воды, именно вдыхание и проникновение через кожу — основные пути их попадания в организм человека. Причем

**Таблица 1**

Виды побочных продуктов дезинфекции при использовании хлора, брома и озона [3]

Дезинфектант	Побочные продукты дезинфекции (плавательные бассейны) (основные классы соединений)
<b>Хлор</b> (и препараты на его основе)	Тригалометаны Галогензамещенные уксусные кислоты Галоацетонитрилы Галокетоны Трихлорацетальдегид (хлоральгидрат) Трихлорнитрометан (хлорпикрин) Хлорциан Хлораты Хлорамины
<b>Бром</b> (и препараты на его основе)	Тригалометаны Галогензамещенные уксусные кислоты Хлораты Бромальгидрат Броматы Бромамины
<b>Озон</b>	Альдегиды Кетоны Кетоновые кислоты Карбоксильные кислоты В случае присутствия бромидов в исходной воде или сочетания с бромированием: Бромформ Броматы

Таблица 2

Классификация возможных побочных продуктов дезинфекции воды плавательных бассейнов [10]

Химическая классификация обнаруженных веществ	Химическая классификация обнаруженных веществ
<b>Галогеналканы:</b> <i>Хлороформ*</i>	<b>Галогензамещенные уксусные кислоты:</b> <i>Хлоруксусная</i>
Бромдихлорметан	Бромуксусная
Дибромхлорметан	Дихлоруксусная
<i>Бромформ</i>	Бромхлоруксусная
Дибромметан	Дибромуксусная
Бромтрихлорметан	Трихлоруксусная
Дибромдихлорметан	Бромдихлоруксусная
1,1,2-трихлорэтан	Дибромхлоруксусная
<b>Другие галогенкислоты:</b> Бромпропионовая	Трибромуксусная
2,2-дихлорпропионовая	<b>Дикислоты:</b> Цис-бромбутеновая
3,3-дихлорпропионовая	Транс-бромбутеновая
Цис-2,3-бромхлорпропионовая	Цис-дихлорбутеновая
Транс-2,3-бромхлорпропионовая	Транс-дихлорбутеновая
2,3-дибромпропановая	Цис-бромхлорбутеновая
Цис-2,3-дибромпропановая	Транс-бромхлорбутеновая
Транс-2,3-дибромпропановая	Цис-дибромхлорбутеновая
3,3-дибропропионовая	(Е)-2-хлор-3-метилбутеновая
Трихлорпропионовая	(Е)-2-бром-3-метилбутеновая
<i>2,2,3-трихлорпропионовая кислота</i>	<b>Галогенальдегиды:</b> Дихлорацетальдегид
2-бром-3,3-дихлорпропионовая	Бромхлорацетальдегид
(Е)-3-бром-2,3-дихлорпропионовая	Дибромацетальдегид
(Z)-3-бром-2,3-дихлорпропионовая	<i>Трихлорацетальдегид (хлоргидрат)</i>
2,2-дихлорбутановая	Бромдихлорацетальдегид
Цис-бромбутеновая	Дибромхлорацетальдегид
Транс-бромбутеновая	Трибромацетальдегид
2,2-дихлорбутеновая	3-бром-4-метилоксибензальдегид
2,3-дибромбутеновая	<b>Галогеннитрилы:</b> Бромацетонитрил
2-хлор-3-метилбутановая	Дихлорацетонитрил
Хлорфенилуксусная	Бромхлорацетонитрил
3,5-дибромбензойная	Дибромацетонитрил
Трибромпропеновая	Трихлорацетонитрил
<b>Галогенамиды:</b> Дихлорацетамид	<b>Галогеннитрометановые:</b> Дибромнитрометан
Бромхлорацетамид	<b>Галогенкетоны:</b> Бромпропанон
Дибромацетамид	1,1-дихлорпропанон
Бромдихлорацетамид	1-бром-1-хлорпропанон
Дибромхлорацетамид	1,1-дибромпропанон
Трибромацетамид	1,3-дибромпропанон
<b>Другие галогензамещенные продукты:</b> 3-хлорбензол-ацетонитрил	1,1,1-трихлорпропанон
2,6-дихлор-4-метилфенол	1,1,3-трихлорпропанон
2-бром-4-хлорфенол	1-бром-1,1-дихлорпропанон
<i>Трихлорфенол (1-Гидрокси-2,4,6-трихлорбензол)</i>	1,1,1-трибромпропанон
Бромдихлорфенол	1,1,3,3-тетрахлорпропанон
Трибромфенол	1,1-дибром-3,3-дихлорпропанон
2-бром-4-хлор-6-метилфенол	Пентахлорпропанон
Дибромметилфенол	Дихлорфурандион

Химическая классификация обнаруженных веществ	Химическая классификация обнаруженных веществ
2,4-дибром-1-метоксибензол	1-хлор-2-бутанон
2,3,4-трихлорбензоламин	1-бром-2-бутанон
Дибромхлоранилин	Тетрахлоргидрохинон
2-бром-4-хлоранизол	<b>Негалогензамещенные продукты/загрязнители:</b> Пропионамид
3,4,5-трибром-1Н-пиразол	Бензальдегид
2,6-дибром-4-нитрофенол	<i>Сложный метиловый эфир бензойной кислоты (Метилбензоат)</i>
<b>Галогенспирты:</b> 2,2,2-трихлорэтанол	Бензоацетонитрил
1,1,1-трихлорпропанол	Фталиевая кислота

\* — курсивом выделены соединения, для которых известен норматив ПДК для питьевых вод (по СанПиН 2.1.4.1074-01)

стоит отметить, что именно для этих случаев характерны гораздо более высокие концентрации побочных продуктов в крови, нежели при непосредственном проглатывании воды. Разносясь с током крови по внутренним органам, некоторые соединения, накапливаясь, способны оказывать мутагенное и канцерогенное воздействия. Так, например, при исследовании питьевой воды экспериментально подтверждены канцерогенные и мутагенные свойства многих тригалометанов [24]. Что касается воды бассейнов, то с купанием или принятием душа с хлорированной водой связывают 1,5-2-кратное увеличение риска развития рака мочевого пузыря [25].

Кроме этого, образующиеся галогензамещенные уксусные кислоты и галокетоны раздражают глаза, кожу и слизистые оболочки [26]. Хлорамины, особенно трихлорамины, который крайне летуч, являются сильными респираторными раздражителями [27].

Наблюдение за дыхательной системой человека и изучение механизма развития астмы убедительно доказывают взаимосвязь между плаванием в хлорированной воде и риском возникновения неблагоприятных побочных эффектов для здоровья. Например, плавание в бассейне связывают с увеличением проницаемости эпителия легких, повышением риска развития астмы и других респираторных заболеваний у профессиональных спортсменов и обслуживающего персонала бассейнов [28].

В последних исследованиях в воде бассейнов был обнаружен ряд активных ингредиентов солнцезащитных кремов и продуктов их реакции с галогенами — некоторые из них оказывают выраженные эндокринные эффекты на человека [29].

В ряде работ последних лет представлены также данные о присутствии в воде бассейнов нитрозаминов [13], в частности

N-нитрозодиметиламина (**N-НДМА**), образование которого зачастую связывают с взаимодействием хлорпроизводных продуктов и азотистых примесей, в значительном количестве присутствующих в воде бассейнов. Особую роль при этом играют «ударные» обработки хлором, которые могут резко стимулировать формирование нитрозаминов. N-нитрозамины — крайне токсичные соединения, оказывающие выраженный мутагенный и канцерогенный эффект даже при очень низких концентрациях (на уровне нг/л) — предельно допустимая концентрация (ПДК) для N-НДМА — 0,00007 мг/л (данные Национального стандарта качества питьевой воды США).

Дезинфекция воды с высоким содержанием бромидов или соединений йода, как уже отмечалось выше, приводит к наличию в обработанной воде большого количества бром- и йодсодержащих побочных продуктов, которые, как правило, более цитотоксичны и мутагенны, чем хлорсодержащие соединения [30].

В дополнение к уже известным соединениям, в воде бассейнов выявлено значительное количество веществ, которые не регистрировались в питьевой воде. Изучены эти соединения мало, и последствия их воздействия на здоровье человека пока неясны, но не исключено, что эти вещества также могут быть опасны.

#### *Оценка опасности побочных продуктов дезинфекции*

В первую очередь, минимизация опасности должна определяться соблюдением соответствующих нормативных документов, из которых главным, применительно к воде бассейнов, является СанПиН 2.1.2.1188-03 Плавательные бассейны. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и каче-

ству воды. Контроль качества». В разделе 4 первого из названных СанПиН указывается, что «Качество пресной воды, поступающей в ванну плавательного бассейна, должно отвечать гигиеническим требованиям, предъявляемым к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения вне зависимости от принятой системы водообеспечения и характера водообмена», т.е. должно отвечать требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

В первом из названных СанПиН указано, что «при дефиците воды питьевого качества и наличии воды, имеющей отклонения от требований СанПиН 2.1.4.1074-01 только по показателям минерального состава, установленным по влиянию на органолептические свойства воды, допускается ее использование по согласованию с органами государственного санитарно-эпидемиологического надзора, если превышение ПДК не более чем в 2 раза».

Применительно к органическим веществам, выступающим как продукты дезинфекции в первом из указанных СанПиН, даны значения ПДК хлороформа и формальдегида, а в перечне органических веществ, которые могут встретиться в питьевой воде, названо около 690 соединений, среди которых могут быть обнаружены как прекурсоры, так и их вторичные продукты. Представляется полезным сравнить органические вещества, обнаруживаемые в воде бассейнов с названным перечнем, в котором органика систематизирована по химическим классам. Поэтому для такого сравнения классифицируем вторичные продукты дезинфекции воды плавательных бассейнов (*табл. 2*).

Сравнительный анализ перечня химических соединений, представленного в СанПиН 2.1.4.1074-01, с данными *табл. 2* показывает, что значения ПДК представлены только для 7 соединений.

Помимо того, что ПДК продуктов дезинфекции представлены для малого числа химических соединений, являющихся этими продуктами, следует иметь в виду, что в воде бассейнов обнаружено около 100 органических ксенобиотиков, и это далеко не полный перечень, т.к. в зависимости от различных прекурсоров, качества исходной воды, метода дезинфекции и др. возможно образование новых веществ, не охватываемых ни одним из существующих перечней.

В связи с этим целесообразно обратить внимание на расчетные методы оценки вида токсичности вещества и его опасных концентраций, которые формируются на основе знаний структуры вещества и/или его физико-химических характеристик, а также на информационные технологии, связанные с поиском сведений об опасности веществ в международных базах.

Подобная поисковая и расчетная информационная система (**ПРИС**) была разработана некоторыми из числа авторов данной статьи [31]. В ПРИС используется 14 международных и национальных баз данных [32] и программа прогноза биологической активности соединений по их структуре (Prediction of Activity Spectra for Substances— PASS) [33-35].

Среди использованных баз данных 10 являются легитимными по отношению к России.

Расчетный метод прогноза токсичности реализован в компьютерной программе PASS, современная версия которой прогнозирует более 4000 видов биологической активности со средней точностью свыше 95 % (скользящий контроль с исключением по одному). Обучающая выборка программы PASS 10.1 содержит информацию о более чем 260000 лекарственных препаратов и биологически активных соединений, включая данные о некоторых химических токсикантах [33, 34].

Обучающая выборка в дескрипторном анализе по схожести содержит экспериментальные данные об активности входящих в нее соединений, включая фармакологические и токсические виды активности, с указанием мишени, концентрации и ряда других особенностей проявления этой активности. Поэтому для прогноза спектра биологической активности и, в частности, токсичности целесообразно использовать системы, основанные на применении обучающей выборки.


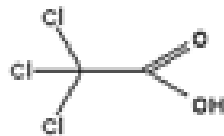
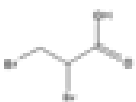
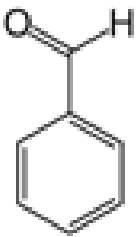
Список прогнозируемых PASS видов биологической активности включает в себя основные и побочные фармакологические эффекты, биохимические механизмы действия, специфическую токсичность, нежелательные мишени и эффекты, связанные с метаболизмом, транспортом и влиянием на экспрессию генов. Прогнозируемые виды биологической активности можно расклассифицировать по уровням действия: целостный организм, отдельные системы организма (например, нервная), отдельные органы, ткани, клетки, субклеточные структуры, биохимические реакции или биомолекулы. Результатом прогноза в программе являются вероятности наличия и отсутствия конкретного вида активности.

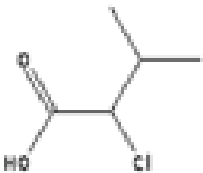
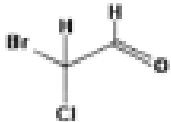
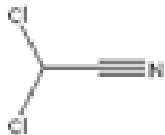
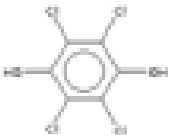

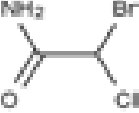
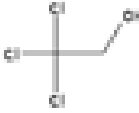

Для демонстрации возможностей оценки опасности некоторых продуктов дезинфекции из каждой группы, приведенной в *табл. 2*, было выбрано по одному представителю, по которому и проводился информационный поиск и расчетный прогноз токсичности.

В *табл. 3* представлены результаты информационного поиска и расчетного прогноза токсичности для выбранных соединений, где приведены первые три наиболее вероятные виды прогнозируемой токсичности (с вероятностью проявления не менее 0,7). При этом сведения из баз приведены не полностью, имея в виду иллюстративный характер таблицы.

Таблица 3

Результаты информационного поиска по базам данных и расчетного прогноза токсичности для выбранных соединений

№	Название	Химическая структура	Результаты информационного поиска	Вид токсичности с вероятностью ее проявления
1	Дибромдихлорметан CAS 594-18-3		Сведения не найдены	0,905 Ингибитор тромбоцитопоэза 0,790 Депрессант 0,750 Вызывает гиперхолестеринемию
2	Трихлоруксусная кислота CAS 76-03-9		<b>Информационная скрининговая сеть данных для химических соединений (реагентов), производимых в больших объемах (Screening Information Data Set for High Production Volume Chemicals):</b> раздражитель глаз, в целом слабо токсичен, не вызывает мутаций. <b>Литература по токсикологии онлайн (Литература по токсикологии онлайн (TOXLINE)):</b> вызывает аденомы и карциномы. <b>Сравнительные токсикогеномические базы данных (Comparative Toxicogenomics Database):</b> может вызывать неоплазму печени, аденомы, неоплазму почек	0,799 Рвотный эффект 0,734 Вызывает гиперхолестеринемию
3	2,3-дибромпропановая кислота CAS 600-05-5		<b>Литература по токсикологии онлайн (TOXLINE):</b> мутаген	0,839 Канцероген (мыши, самцы) 0,833 Раздражение кожи (высокое) 0,829 Канцероген (крысы, самцы)
4	Бензальдегид CAS 100-52-7		<b>Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хоз.-пит. и культ.-быт. водопользования. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03:</b> ПДК 0,003 мг/л, ЛПВ – орг. запах, класс опасности – 4 <b>FAO Nutrition Meetings:</b> LD50=1300 мг/кг для крыс (орально), смертельная доза для человека – 50-60 мл <b>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives:</b> Допустимая дневная доза 0-5 мг/кг <b>Сравнительные токсикогеномические базы данных (Comparative Toxicogenomics Database):</b> может вызывать лейкемию, карциному, энтероколит	0,704 Раздражение глаз (среднее) 0,704 Канцероген (мыши, самцы)

№	Название	Химическая структура	Результаты информационного поиска	Вид токсичности с вероятностью ее проявления
5	(Е)-2-хлор-3-метилбутеновая кислота		Сведения не найдены	0,891 Вызывает раздражение глаз (высокое)
				0,866 Вызывает раздражение кожи (высокое)
				0,812 Раздражает кожу
6	Бромхлорацетальдегид CAS 98136-99-3		Сведения не найдены	0,945 Вызывает гипертермию
				0,911 Рвотный эффект
				0,827 Депрессант
7	Дихлорацетонитрил CAS 3018-12-0		<b>База данных опасных веществ Hazardous Substances Data Bank:</b> при попадании на кожу и в глаза вызывает ожоги. Может причинить вред при вдыхании. Оказывает чрезвычайно сильное негативное воздействие на ткани слизистых оболочек и верхних дыхательных путей. Может нанести вред при попадании внутрь. LD50 для мышей (самцов) при оральном введении 270 мг/кг	0,754 Нейротоксикант
8	Тетрахлоргидрохинон CAS 87-87-6		<b>Сравнительные токсикогеномические базы данных (Comparative Toxicogenomics Database):</b> может вызывать неоплазмы толстого кишечника, аденокарциному, неоплазмы груди	0,811 Ингибитор тромбоцитопоэза
				0,781 Вызывает гипергликемию
				0,733 Вызывает раздражение глаз (умеренное)
9	Дибромнитрометан CAS 598-91-4		Сведения не найдены	0,846 Ингибитор тромбоцитопоэза
				0,814 Рвотный эффект
				0,782 Депрессант
10	Бромхлорацетамид CAS 62872-34-8		Сведения не найдены	0,906 Депрессант
				0,903 Вызывает гипертермию
				0,903 Рвотный эффект
11	2,2,2-трихлорэтанол CAS 115-20-8		<b>Сравнительные токсикогеномические базы данных (Comparative Toxicogenomics Database):</b> может вызывать легочный фиброз, повреждения мозга, ишемию мозга	0,879 Ингибитор тромбоцитопоэза
				0,808 Рвотный эффект
				0,711 Вызывает судороги
12	2-бром-4-хлорфенол* CAS 695-96-5		Сведения не найдены	0,679 Эмбриотоксикант
				0,679 Гиперхолестеринемический эффект
				0,685 Депрессант

\* — у данного соединения не прогнозируется токсичность с вероятностью более 0,7, поэтому приведены первые три вида токсичности



Из анализа данных, приведенных в *табл. 3*, следует, что большинство этих соединений могут представлять угрозу для человека. Помимо этого, у выбранных соединений прогнозируются и такие виды специфической токсичности, как мутагенность, эмбриотоксичность, тератогенность, гепатотоксичность и др.

#### *Меры контроля и удаление побочных продуктов*

Среди проблем, связанных с потенциальной опасностью для здоровья человека побочных продуктов дезинфекции, являются проблемы контроля их содержания, оценки опасности и эффективного удаления.

Существующие меры по контролю содержания побочных соединений в воде бассейна направлены на решение двух основных задач: снижение концентрации прекурсоров (органических веществ, исходно содержащихся в воде бассейна и вносимых купальщиками) и улучшение технологии обработки воды.

Сразу стоит отметить, что немаловажную роль в проблеме контроля над формированием побочных продуктов играет поведение пловцов до и во время плавания. Воздействие на этот фактор (обязательное посещение душа, использование туалетов, использование водонепроницаемых подгузников для детей) позволяет существенно сократить количество прекурсоров побочных продуктов. К примеру, краткий душ перед посещением бассейна позволяет сократить на 35-60 % [36] количество органических примесей, привносимых человеком, а значит, и количество реагентов, необходимых для их окисления, что, в свою очередь, влияет на интенсивность формирования побочных продуктов.

С технологической точки зрения снизить концентрацию прекурсоров, а также удалить уже сформировавшиеся соединения можно путем более эффективной фильтрации или окисления с последующей полной или частичной деструкцией токсичных молекул. В качестве технологии фильтрации наиболее приемлемой по качеству фильтрации является мембранная технология. Применительно к окислительным методам, обладающим способностью деструкции органических соединений, целесообразно использование технологий, основанных на эффективных окислительных процессах (Advanced Oxidation Processes — **АОР**), в которых окисление и деструкция молекул активируются гидроксильными радикалами  $\text{OH}^*$ .

К сожалению, методы мембранной фильтрации пока малоприменимы в условиях плавательных бассейнов — параметры воды бассейна (постоянный приток большого количества органических примесей) резко влияют на производительность и срок службы мембран, делая метод технологически и экономически необоснованным. В связи с этим стоит отметить особую перспективность использования технологии **АОР**.

Эффективность **АОР**-технологий обусловлена использованием в качестве окислителя  $\text{OH}^*$ -радикалов, обладающих высоким окислительным потенциалом (2,80 эВ) и имеющих на внешней электронной оболочке радикала неспаренный электрон, что объясняет его высокую реакционную способность.  $\text{OH}^*$ -радикалы активируют процессы окисления органических соединений в воде, инициируя цепные реакции окисления и вовлекая в реакции кислород, который в обычных условиях для большинства рассматриваемых органических соединений практически нейтрален. Константы скоростей реакций с участием  $\text{OH}^*$ -радикалов в миллионы раз превосходят константы реакции с озоном (*табл. 4*). Эффективные окислительные процессы позволяют достигать глубокого разложения нежелательных органических примесей, вплоть до их полной минерализации до  $\text{CO}_2$ , воды, неорганических кислот или солей.

Эти особенности **АОР** делают возможным применение таких технологий в широком диапазоне концентраций органики в воде, предназначенной для питьевой водоподготовки, и воде плавательных бассейнов, обеспечивая эффективное удаление как прекурсоров, так и уже сформировавшихся побочных продуктов, в т.ч. частиц с низкой молекулярной массой (недоступных методам мембранной фильтрации), которые зачастую проявляют наиболее токсичные свойства [37].

Технологии, основанные на эффективных окислительных процессах, отличаются по способам получения в воде  $\text{OH}^*$ -радикалов и организации физико-химических реакторов, в которых происходит окисление и деструкция органических загрязнений. Наиболее распространенными методами получения  $\text{OH}^*$ -радикалов и, соответственно, **АОР**-технологиями являются:

- использование реакций взаимодействия ультрафиолетового излучения (UV) и озона (озон/UV);
- использование реакций пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$  — перекиси водорода) и озона (в литературе часто используется термин *peroxone*);
- применение реакций взаимодействия перекиси водорода и ультрафиолетового излучения (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Проведенные исследования [38] подтвердили существенное преимущество **АОР**-технологий по сравнению с другими методами, в т.ч. с озонированием.

На *рис. 2* приведены сравнительные данные по эффективности удаления общего органического углерода (Total Organic Carbon — **TOC**) и вторичных галогенорганических соединений, адсорбируемых на фильтрах с активированным углем (Adsorbable Organic Halide — **AOX**) для различных методов окисления (озонирование, *peroxone* и озон/UV). Данные указаны для времени воздействия 3 и 10 мин [38].

Таблица 4

Константы скоростей реакций некоторых соединений с озоном и свободными радикалами  $\text{OH}^*$

Соединения	Константа скорости реакции	
	с озоном, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	с радикалами $\text{OH}^*$ , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
Ацетилен	50	108-109
Спирты	10-2-1	108-109
Альдегиды	10	109
Насыщенные углеводороды	10-2	108-109
Ароматические углеводороды	1-102	108-1010
Карбоновые кислоты	10-3-10-2	107-109
Непредельные хлор углеводороды	10-1-103	109-1011
Кетоны	1	108-1010
Фенолы	103	108-1010

Отдельно стоит отметить тот факт, что применение АОР-технологий совместно с дополнительным хлорированием (для обеспечения бактерицидного последствия в чаше бассейна) позволяет существенно сократить дозировку применяемого дезинфектанта, что непосредственно влияет на количество образуемых побочных продуктов дезинфекции.

## Заключение

Результаты последних исследований позволили существенно расширить понимание природы побочных продуктов дезинфекции в плавательных бассейнах, механизмов их формирования и путей проникновения в организм человека. Тем не менее, токсичность побочных соединений и их потенциальное влияние на человека изучены недостаточно, а во многих случаях соответствующие знания вообще отсутствуют. В этой связи важно использование международных и национальных баз данных по токсичности веществ, а также применение расчетных прогностических методов оценки опасности побочных соединений. Результаты такого информационного поиска и прогностического расчета можно использовать для практической минимизации экологических рисков.

Применительно к мерам контроля содержания и удаления прекурсоров и их побочных соединений, то наиболее значимых результатов удастся добиться при использовании АОР-технологий и методов мембранной фильтрации, особенно в их сочетании. В таком виде эти технологии используются для получения ультраочищенной воды и в других случаях, когда применение данных методов экономически обоснованно, а параметры исходной воды соответствуют требованиям использования мембран. В плавательных бассейнах для наиболее эффективного и обоснованного решения проблемы побочных продуктов достаточно использовать только АОР-технологии. Применение по отдельности или в сочетании различных способов получения гидроксильных радикалов  $\text{OH}^*$  позволяет подобрать оптимальную технологическую схему для конкретных условий и параметров исходной воды, обеспечивая эффективную деструкцию органических примесей от купальщиков и вторичных продуктов дезинфекции, а также минимизацию рисков формирования новых побочных соединений.

Применение рассмотренных выше расчетных технологий прогноза биологической активности органических ксенобиотиков (прекурсоров и побочных продуктов дезинфекции) позволяет оптимизировать конкретное применение АОР-технологии путем прогноза опасности образующихся продуктов окисления и деструкции.

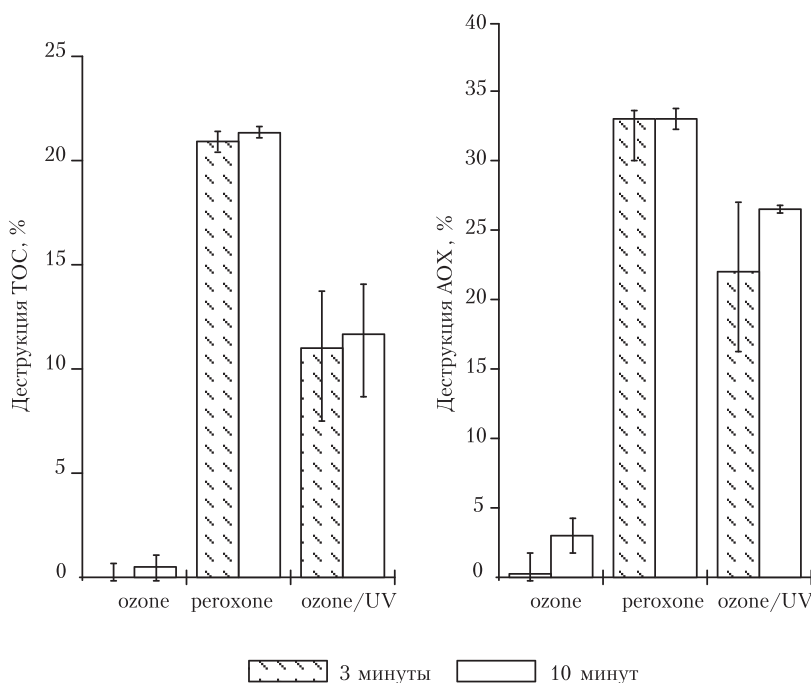


Рис. 2. Процент удаления общего органического углерода и вторичных галогенорганических соединений для различных методов окисления при времени взаимодействия 3 и 10 мин [38].

## Литература

1. Brown D. Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems/ J. Bridgeman, J.R. West // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2011. V. 10. № 1. P. 79-99.
2. СанПиН 2.1.2.1188-03 «2.1.2. Проектирование, строительство и эксплуатация жилых зданий, предприятий коммунально-бытового обслуживания, учреждений образования, культуры, отдыха, спорта. Плавательные бассейны. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды. Контроль качества». 2003. <http://www.estateline.ru/legislation/405/>
3. Guidelines for safe recreational water environments. V. 2 Swimming pools, spas and similar recreational water environments. World Health Organization. 2006. 146 p. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/bathing/srwe2full.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/bathing/srwe2full.pdf)
4. DIN 19643–1 (2012–11) Treatment of water of swimming pools and baths. Deutsches Institut Fur Normung E. V. 2012. 62 p. <http://www.naw.din.de/cmd?artid=164174095&contextid=naw&subcommitteeid=54752567&bcrumblevel=1&level=tpl-art-detailansicht&committeeid=54739067&languageid=de>
5. National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule. United States Environmental Protection Agency. 2006. V. 71. № 2. P. 387-493. <http://www.epa.gov/EPA-WATER/2006/January/Day-04/w03.htm>
6. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. United States Environmental Protection Agency. 1999. 346 p. [http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/alternative\\_disinfectants\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf)
7. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. 2011. 541 p. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/index.html)
8. LaKind J.S. The good, the bad, and the volatile: can we have both healthy pools and healthy people? / LaKind J.S., S.D. Richardson, B.C. Blount // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. № 10. P. 3205-3210.
9. Richardson S. D. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research / S. D. Richardson., M.J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini // *Mutat. Res. /Reviews in Mutation Research*. 2007. V. 636, № 1–3. P. 178-242. (уточнить ссылку – существуют 3 журнала с таким общим названием)
10. Richardson S.D. What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water / S.D. Richardson, DeMarini, M. Kogevinas, P. Fernandez, E. Marco, C. Lourencetti, C. Ballesté, D. Heederik, K. Meliefste, A.B. McKague, R. Marcos, L. Font-Ribera, J.O. Grimalt, C.M. Villanueva // *Environ. Health Persp.* 2010. V. 118. № 11. P. 1523-1530.
11. Beech J.A. Nitrates, chlorates, and trihalomethanes in swimming pool water / J.A. Beech, R. Diaz, C. Ordaz, B. Palomeque // *Am. J. Public Health*. 1980. V. 70. № 1. P. 79-82.
12. Zwiener C. Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water / C. Zwiener, S.D. Richardson, D.M. DeMarini, T. Grummt, T. Glauner, F.H. Frimmel // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. № 2. P. 363-372.
13. Walse S.S. Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools / S.S. Walse, W.A. Mitch // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 4. P. 1032-1037.
14. Ventura F. Factors influencing the high content of brominated trihalomethanes in Barcelona's water supply (Spain) / F. Ventura, J. Rivera // *Bull. Environ. Cont. Toxicol.* 1985. V. 35. P. 73-81.
15. Judd S. Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids / Judd S., J.A. Jeffrey // *Water Res.* 1995. V. 29. P. 1203-1206.
16. Padhi R.K. Formation and speciation characteristics of brominated trihalomethanes in seawater chlorination / R.K. Padhi, M. Sowmya, A.K. Mohanty, S.N. Bramha, K.K. Satpathy // *Water Environ. Res.* 2012. V. 84. № 11. P. 2003-2009.
17. Nokes C.J. Formation of brominated organic compounds in chlorinated drinking water // *The Handbook Environ. Chem.* 2003. V. 5 / 5G. P. 21-60.
18. Richardson S.D. Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water / S.D. Richardson, A.D. Thruston Jr., T.V. Caughran, Chen P.H., T.W. Collette, T.L. Floyd, K.M. Schenck, B.W. Lykins Jr. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 19. P. 3368-3377.
19. Huang W. – J. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water / W. – J. Huang, G. – C. Fang, C. – C. Wang // *Sci. Total Environ.* 2005. V. 345. P. 261-272.
20. International agency for research on cancer, working group on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 2004. Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic / IARC Monographs on the Evaluation Carcinogenic Risks to Humans. 2004. V. 84. P. 1–477.
21. Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and byproduct formation in presence of bromide, iodide or chlorine // *Water Res.* 2003. V. 37. № 7. P. 1469-1487.
22. Fantuzzi G. Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools / G. Fantuzzi, E. Righi, G. Predieri, G. Ceppelli, F. Gobba, G. Aggazzotti // *Sci. Total Environ.* 2001. V. 264. № 3. P. 257-265.
23. Jacobs J.H. Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool workers / J.H. Jacobs, S. Spaan, G.B. van Rooy, C. Meliefste, V.A. Zaat, J.M. Rooyackers // *Europ. Respir. J.* 2007. V. 29. № 4. P. 690-698.
24. Villanueva C.M. Disinfection byproducts and bladder cancer. A pooled analysis / C.M. Villanueva, K.P. Cantor, S. Cordier, J.J.K. Jaakola, W.D. King, C.F. Lynch, S. Porru, M. Kogevinas // *Epidemiology*. 2004. V. 15. № 3. P. 357-367.
25. Villanueva C.M. Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering and swimming pool attendance / C.M. Villanueva, K.P. Cantor, J.O. Grimalt, N. Malats, D. Silverman, A. Tardon // *Am. J. Epidemiol.* 2007. V. 165. № 2. P. 148-156.

26. Chiswell B. The causes of eye irritation in swimming pools / B. Chiswell, C.F. Wildsoet // *Water Sci. Technol.* 1989. V. 21. № 2. P. 241-244.
27. Bernard A. Non-invasive biomarkers of pulmonary damage and inflammation: Application to children exposed to ozone and trichloramine / A. Bernard, S. Carboneille, M. Nickmilder, C. de Burbure // *Toxicol. Appl. Pharm.* 2005. V. 206. № 2. P. 185-190.
28. Bernard A. Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools / A. Bernard, S. Carboneille, O. Michel, S. Higuette, C. de Burbure, J. — P. Buchet, C. Hermans, X. Dumont, I. Doyle // *Occup. Environ. Med.* 2003. V. 60. № 6. P. 385-394.
29. Schlumpf M. In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens / M. Schlumpf, B. Cotton, M. Conscience, V. Haller, B. Steinmann, W. Lichtensteiner // *Environ. Health Persp.* 2001. V. 109. № 3. P. 239-244.
30. Kundu B. Comparative mutagenicity of halomethanes and halonitromethanes in Salmonella TA100: structure-activity analysis and mutation spectra / B. Kundu, S.D. Richardson, C.A. Granville, D.T. Shaughnessy, N.M. Hanley, P.D. Swartz, A.M. Richard, D.M. DeMarini // *Mutat. Res. / Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis.* 2004. V. 554. № 1–2. P. 335-350.
31. Баренбойм Г.М. Ксенобиотики с лекарственной активностью — новая угроза для окружающей среды / Г.М. Баренбойм, М.А. Чиганова // *Лекции для практикующих врачей, науч. ред. Чучалин А.Г. М.: ЗАО РИЦ «Человек и лекарство», 2013. С. 12-27.*
32. Баренбойм Г.М. Мониторинг органических ксенобиотиков, включая лекарства, на водных объектах (пробле-
- мы оценки биологической активности) / Г.М. Баренбойм, Е.В. Веницианов, М.А. Чиганова, Н.В. Кирпичникова, О.П. Авандеева, А.Ю. Савека // *Сб. тр. всерос. науч. конф. «Устойчивость водных объектов, водосборных и прибрежных территорий; риски их использования», Калининград: Капрос, 2011. С. 16-24.*
33. Poroikov V. PASS: prediction of biological activity spectra for substances / V. Poroikov, D. Filimonov // *Predictive Toxicology.* Ed. by Christoph Helma. Taylor & Francis. 2006. P. 459-478.
34. Филимонов Д.А. Прогноз спектров биологической активности органических соединений / Д.А. Филимонов, В.В. Пороиков // *Российский химический журнал.* 2006. Т. 50. № 2. С. 66-75.
35. Filimonov D.A. Probabilistic approach in activity prediction / D.A. Filimonov, V.V. Poroikov // *Chemoinformatics approaches to virtual screening.* Eds. A. Varnek and A. Tropsha. Cambridge (UK): RSC Publishing. 2008. P. 182-216.
36. Keuten M.G.A. Determination and reduction of bathing loads in public swimming pools / M.G.A. Keuten, J.Q.J.C. Verberk, O. Pleumeekers, J. van Spengen, J.C. van Dijk // *Paper & presentation at 3rd Pool and Spa Conference 17-20 March 2009, London, Paper 6.2.*
37. Glauner T. Swimming pool water — fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents / T. Glauner, C. Zwiener, P. Waldmann, F.H. Frimmel // *Water Res.* 2005. V. 39. № 18. P. 4494-4502.
38. Glauner T. Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs) / T. Glauner, F. Kunz, C. Zwiener, F.H. Frimmel // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 2005. V. 33. № 6. P. 585-594.

G.M. Barenboim, K.I. Dobrovolskaya, S.V. Izyumov, A.S. Safonova, M.A. Chiganova, E.Yu.Schekotov, E.D.Schekotov

## BY-PRODUCTS OF DISINFECTION OF SWIMMING POOLS: A CONTENT OF SUBSTANCES, ASSESSMENT OF THEIR HAZARD AND WAYS OF REMOVAL

Using chemical treating methods for water disinfection of swimming pools leads to transformation of presenting in water or human added organic matters to by-products which are various but their toxicity has not been identified. It was proposed to use for toxicity assessment information technologies based both on international and national data bases of substance toxicities and on calculated forecast («structure — biological activity») of hazardous properties which have been observed with the technologies for known components of xenobiotic pollution of pool water. Precursor and by-product concentration reducing may be attained using the technology of effective oxidative processes based on oxidation and destruction of xenobiotics due to of OH\*radicals.

**Key words:** swimming pools, disinfection by-products, prediction of biological activity calculated on structure, advanced oxidation processes



# ИЗМЕНЧИВОСТЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕЧНЫХ ЗОН УСТЬЕВЫХ ЭКОСИСТЕМ КРУПНЫХ РЕК РОССИИ

**На основе анализа многолетней режимной информации Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (ГСН) проведена оценка изменчивости экологического состояния речных зон устьевых экосистем крупных рек России по гидрохимическим и гидробиологическим показателям состояния водных экосистем. Выявлены тенденции усиления процессов антропогенного экологического регресса сообществ водных организмов и ухудшения экологического состояния речных зон устьевых экосистем от естественного и равновесного до кризисного и критического.**

## Введение

Занимая особое место на земной поверхности, устьевые области рек играют важную роль в социально-экономическом развитии прибрежных регионов, поскольку обладают огромными природными ресурсами и являются самыми биопродуктивными водными объектами. Несмотря на относительно небольшие размеры их экологическое и хозяйственное значение чрезвычайно велико.

Устьевые области рек представляют собой «промежуточные» и весьма специфичные природные системы, где взаимодействуют и трансформируются два принципиально различных по многим параметрам водных потока — речной и морской.

Устьевые экосистемы рек — экологически одни из самых уязвимых водных объектов, поскольку все естественные и антропогенные изменения режима и состояния реки

**В.А. Брызгалов\***,  
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУ «Гидрохимический институт»

**А.М. Никаноров**,  
член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, профессор, директор, ФГБУ «Гидрохимический институт»

и прибрежной морской зоны через речную и морскую границы отражаются в самой устьевой области [1].

Опубликованные в последние годы фундаментальные научные работы [2-6] дают представление о состоянии устьевых областей рек России и о происходящих в них естественных и антропогенных изменениях. Подчеркивается, что во многих устьевых экосистемах произошли изменения водного режима, их состояния и природных условий более сильные и негативные, чем в реках и морях. Имеют место случаи, когда экологическим условиям устьевых областей рек был нанесен серьезный ущерб, связанный с недоучетом особенностей функционирования этих экосистем [4].

Сток речных вод в устья крупных рек России, многолетняя и сезонная изменчивость объемов притока химических веществ являются основными факторами, определяющими условия формирования экологического состояния речных зон устьевых областей рек.

Поэтому ключевой проблемой продолжает оставаться оценка изменчивости современного гидролого-экологического состояния устьевых областей рек и влияние этой изменчивости на динамику гидрохимического режима и степени загрязненности речных зон устьевых экосистем России.

Цель работы — обобщение многолетней гидрохимической и гидробиологической информации для оценки экологического состояния устьевых экосистем крупных рек России: Печенга, Кола, Печора, Обь, Пур, Таз, Енисей, Лена, Яна, Индигирка, Колыма, Волга, Дон, Кубань, Амур, Раздольная и Камчатка.

\*Адрес для корреспонденции: ghi6@aanet.ru

## Материалы и методы исследования

**М**атериалом исследования является многолетняя (1980-2011 гг.) режимная гидрохимическая и гидробиологическая информация государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (ГСН) Росгидромета о состоянии речных зон устьевых экосистем (на замыкающих створах рек).

## Результаты и их обсуждение

**И**зменчивость состояния речных зон устьевых экосистем рек по гидрохимическим показателям

Анализ проведенных ранее исследований [6-9] показал, что одним из основных источников поступления загрязняющих веществ в устьевые области рек является их перенос с речным стоком с водосбора главной реки и его притоков. При этом физический перенос многих ингредиентов преобладает над внутрисистемными процессами трансформации и заметное количество химических веществ достигает устьевого участка.

Поступление растворенных химических веществ с речным стоком вызывает увеличение нагрузки на трофические цепи и нарушение естественного равновесия между абиотической и биотической составляющими экосистемы. Происходит нарушение стабильности устьевых экосистем, они становятся менее устойчивыми и повышается вероятность возникновения неблагоприятных экологических последствий.

В связи с этим особый интерес представляет оценка тенденции изменчивости состояния речных зон устьевых экосистем крупных рек России в условиях современного антропогенного воздействия.

Сформировавшееся в условиях длительного антропогенного воздействия современное состояние исследуемых устьевых экосистем оценивали по таким гидрохимическим показателям, как содержание растворенного в воде кислорода, биохимическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub> как показатель содержания легкоокисляемых органических веществ), азот аммонийный, с использованием классификатора состояния водных экосистем, разработанного в Гидрохимическом институте (Р 52.24.661-2004) [10].

Расчет модальных интервалов значений перечисленных выше показателей и срав-

**О.С. Решетняк**,  
кандидат географических наук,  
старший научный сотрудник, ФГБУ «Гидрохимический институт»

нение их с критериями, представленными в классификаторе [10], позволили оценить состояние речных зон устьевых экосистем крупных рек России за многолетний период.

Состояние речных зон устьевых экосистем по содержанию растворенного в воде кислорода условно можно оценить, как

- ♦ «естественное» для рек Печенга, Кола, Енисей, Лена, Дон и Камчатка;
- ♦ переходное из «естественного» в «равновесное» для рек Яна, Индигирка, Колыма, Кубань и Волга;
- ♦ переходное из «кризисного» или «катастрофического» в «равновесное» или «естественное» для рек Обь, Пур, Таз, Амур и Раздольная;
- ♦ переходное из «кризисного» в «естественное» для р. Печора (обусловлено естественными гидрохимическими особенностями реки) (табл. 1):

По содержанию легкоокисляемых органических веществ и азота аммонийного состояние оценивалось как:

- ♦ «естественное» и «равновесное» для устьевых экосистем рек Печенга, Кола, Енисей, Колыма, Кубань и Камчатка;
- ♦ переходное из «естественного» и «равновесного» в «кризисное» для устьевых экосистем рек Печора, Пур, Лена, Яна, Индигирка, Волга;
- ♦ переходное из «равновесного» в «кризисное» или «критическое» для устьевых экосистем рек Обь, Таз, Дон, Амур и Раздольная (табл. 1).

Сравнительный анализ результатов оценки состояния речных зон устьевых экосистем крупных рек России по гидрохимическим показателям позволяет говорить о тенденции ослабления стабильности и ухудшении состояния устьевых экосистем рек Обь, Таз, Амур и Раздольная по всем показателям; рек Пур и Печора — по содержанию растворенного в воде кислорода и р. Дон — по содержанию легкоокисляемых органических веществ и азота аммонийного.

*Изменчивость состояния речных зон устьевых экосистем рек по гидробиологическим показателям*

Высокая антропогенная нагрузка на водные экосистемы и трансформация компонентного состава водной среды приводит к нарушению их естественного функционирования и изменению экологического состояния по отдельным сообществам водных организмов.



**Таблица 1**

Пространственная изменчивость состояния речных зон устьевых экосистем рек по гидрохимическим показателям

Река, замыкающий створ	Растворенный в воде кислород		БПК <sub>5</sub> (легкоокисляемые органические вещества)		Азот аммонийный	
	минимальные значения концентрации, мг/л	состояние	модальный интервал значений концентрации, мг/л	состояние	модальный интервал значений концентрации, мг/л	состояние
<b>Европейский Север</b>						
Печенга, ст. Печенга	7,01-9,22	естественное	0,75-1,78 (65)*	равновесное	н.о.** -0,07 (83,4)	естественное
Кола, г. Кола	6,77-8,68	естественное	0,16-1,19 (79)	переходное из естественного в равновесное	н.о.-0,42 (76)	равновесное
Печора, с. Оксино	2,24-7,70	переходное из кризисного в естественное	0,54-2,44 (65)	переходное из равновесного в кризисное	н.о.-0,06 (53,5)	естественное
<b>Сибирь</b>						
Обь, г. Салехард	0,53-4,00	переходное из катастрофического в кризисное	0,16-2,32 (83)	переходное из естественного в кризисное	н.о.-1,36 (90)	переходное из равновесного в критическое
Пур, пос. Самбург	0,70-4,53	переходное из катастрофического в равновесное	1,05-2,58 (76,5)	переходное из равновесного в кризисное	0,14-0,89 (64,3)	переходное из равновесного в кризисное
Таз, пос. Тазовский	2,60-6,14	переходное из кризисного в естественное	2,50-3,30 (60)	кризисное	н.о.-1,06 (75)	переходное из равновесного в кризисное
Енисей, г. Игарка	7,84-9,24	естественное	0,50-1,80 (81,2)	равновесное	н.о.-0,23 (70)	равновесное
Лена, с. Кюсюр	6,23-9,83	естественное	1,61-3,03 (69)	кризисное	н.о.-0,08 (73,7)	естественное
Яна, п.ст. Юбилейная	5,88-7,76	переходное из естественного в равновесное	0,04-2,60 (72)	переходное из естественного в кризисное	н.о.-0,05 (65)	естественное
Индибирка, пос. Чокурдах	5,57-8,90	переходное из естественного в равновесное	1,11-2,95 (79,5)	переходное из равновесного в кризисное	н.о.-0,18 (91)	равновесное
Колыма, г. Среднеколымск	5,52-8,10	переходное из естественного в равновесное	0,09-1,57 (80,3)	переходное из естественного в равновесное	н.о.-0,06 (72)	естественное
<b>Юг России</b>						
Дон, ст. Раздорская	6,89-10,3	естественное	0,60-5,00 (77,5)	переходное из равновесного в критическое	н.о.-0,12 (71,8)	равновесное
Кубань, хут. Тиховский	5,6-7,88	переходное из естественного в равновесное	0,84-1,53 (57,3)	равновесное	н.о.-0,27 (65)	равновесное
Волга, с. Верхнее Лебяжье	4,71-7,45	переходное из естественного в равновесное	0,42-3,71 (69,3)	переходное из равновесного в кризисное	н.о.-0,10 (88)	естественное
<b>Дальний Восток</b>						
Амур, с. Богородское	3,14-7,10	переходное из кризисного в естественное	0,93-2,48 (74,4)	переходное из равновесного в кризисное	н.о.-0,66 (81)	переходное из равновесного в кризисное
Раздольная, г. Уссурйск	3,55-7,88	переходное из кризисного в естественное	1,10-3,90 (63)	переходное из кризисного в катастрофическое	н.о.-1,44 (63,7)	переходное из равновесного в критическое
Камчатка, пос. Ключи	7,17-8,45	естественное	0,21-0,97 (67)	естественное	н.о.-0,04 (70,3)	естественное
Примечание: *частота встречаемости значений модального интервала, %; **н.о.-ниже предела обнаружения.						

**Таблица 2**

Изменчивость эффекта антропогенного воздействия в водной среде речных зон устьевых экосистем рек России

Река	Замыкающий створ	Мода вариационного ряда численности фитопланктона, тыс. кл/мл	Относительная плотность вариационного ряда, $P_0$ %	Эффект антропогенного воздействия по [10]
Печенга	ст. Печенга	1,10	41	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса
Кола	г. Кола	1,10	45	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса
Лена	с. Кюсюр	0,66	68,5	Элементы экологического регресса
Дон	г. Ростов-на-Дону	2,1	20	Антропогенное напряжение с элементами эвтрофирования (низкий эвтрофирующий эффект)
Волга	с. Верхнее Лебяжье	1,49	27,8	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса

Закономерным следствием нарушения устойчивости водных экосистем является развитие кризисных экологических ситуаций, которые сопровождаются антропогенной трансформацией структурной организации гидробиоценозов. При этом, как правило, наблюдается усиление процессов антропогенного эвтрофирования или экологического регресса. Кроме того, экологический регресс экосистем периодически может прерываться вспышками развития фитопланктона, характерными для антропогенного эвтрофирования, что будет свидетельствовать о крайне нестабильном состоянии экосистемы [11].

В условиях, когда оценка степени загрязненности водной среды и состояния водных экосистем по гидрохимическим показателям показывает высокий уровень антропогенного воздействия, именно анализ структурной организации сообществ водных организмов становится определяющим, т.к. позволяет более объективно оценить изменчивость экологического состояния водных экосистем.

Несмотря на относительно низкую пространственную разрешимость гидробиологических наблюдений ГСН в речных зонах устьевых областей рек, накопленная информация по внутри- и межгодовой изменчивости уровня развития и структурной организации гидробиоценозов исследуемых рек приобретает особую важность и позволяет выявить направленность внутрисистемных процессов (антропогенное эвтрофирование или экологический регресс). Для этого определяют эффект антропогенного воз-

**Ключевые слова:** экологическое состояние, гидрохимические и гидробиологические показатели, устьевые экосистемы рек, антропогенный экологический регресс сообществ

действия на экосистему (по статистическим характеристикам распределения общей численности фитопланктона) [10].

Проведенная статистическая обработка многолетних гидробиологических данных [12] позволяет заключить, что, несмотря на тенденцию повышенного содержания в водной среде минеральных форм азота и фосфора, в исследуемых экосистемах наблюдается низкий уровень процесса антропогенного эвтрофирования на фоне усиления процессов экологического регресса (табл. 2).

Как показано нами ранее, даже мощные устьевые экосистемы с высокой самоочищающей способностью не способны в полной мере ассимилировать поступающие загрязняющие вещества, что ухудшает их экологическое состояние и наблюдается усиление процессов антропогенного экологического регресса сообществ водных организмов [13, 14].

Для оценки уровня экологического регресса экосистем на речных участках исследуемых экосистем использованы информативные показатели развития бактериопланктона, фитопланктона и макрозообентоса. Сравнение модальных интервалов значений общей численности этих сообществ и относительной численности олигохет в макрозообентосе с критериями классификатора оценки уровня экологического регресса [10] показало тенденцию повышения уровня экологического регресса по мере усиления антропогенного воздействия (табл. 3-5).

**Таблица 3**

Уровень экологического регресса и состояние речных зон устьевых экосистем рек Европейского Севера

Модальный интервал значений численности бактериопланктона, млн.кл/мл	Уровень экологического регресса (состояние экосистемы по Р 52.24.776)	Сообщество макрозообентоса		
		модальный интервал		Уровень экологического регресса (состояние экосистемы по Р 52.24.776)
		общей численности макрозообентоса, тыс.экз/м <sup>2</sup>	относительной численности олигохет, %	
р. Печенга – ст. Печенга				
0,50-3,00	Элементы экологического регресса (равновесное)	1,10-9,96	50-98	Элементы экологического регресса (кризисное)
р. Кола – г. Кола				
0,80-1,65	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса (равновесное)	1,30-9,60	3-29	Антропогенное напряжение (равновесное)

**Таблица 4**

Уровень экологического регресса и состояние речных зон устьевых экосистем рек Сибири и Дальнего Востока

Модальный интервал значений численности фитопланктона, тыс. кл/мл	Уровень экологического регресса (состояние экосистемы по Р 52.24.776)	Сообщество макрозообентоса		
		модальный интервал		Уровень экологического регресса (состояние экосистемы по Р 52.24.776)
		общей численности макрозообентоса, тыс. экз/м <sup>2</sup>	относительной численности олигохет, %	
р. Лена – с. Кюсюр				
0,05-1,80	Элементы экологического регресса (кризисное)	0,12-0,28	0-36	Элементы экологического регресса (переходное от естественного в равновесное)
р. Колыма – с. Колымское				
0,10-0,54	Элементы экологического регресса (критическое)	нет данных	нет данных	
р. Раздольная – г. Усурийск				
нет данных	нет данных	0,09-0,53	51-100	Элементы экологического регресса (критическое)
р. Амур – г. Хабаровск*				
0,56-2,19	Элементы экологического регресса (кризисное)	нет данных	нет данных	

\*рассмотрен данный пункт наблюдений, поскольку на замыкающем створе реки гидробиологические наблюдения не ведутся

При усилении процесса антропогенного экологического регресса сообществ происходит ухудшение экологического состояния речных зон устьевых экосистем, которое условно можно оценить по классификатору состояния устьевых экосистем (Р 52.24.776-2012) [15]. Так, по численности бактериопланктона состояние речных зон устьевых экосистем рек Печенга и Кола можно оценить как «равновесное», по уровню разви-

тия фитопланктонных сообществ состояние меняется от «равновесного» (р. Волга) до «кризисного» (рр. Лена, Дон и р. Амур) и «критического» (р. Колыма), по показателям развития макрозообентоса – от «естественного» и «равновесного» (рр. Лена, Кола) до «кризисного» (рр. Печенга, Волга) и «критического» (рр. Дон и Раздольная) (табл. 3-5).

Таким образом, характер антропогенной трансформации структурной организации и

Таблица 5

Уровень экологического регресса и состояние речных зон устьевых экосистем рек Юга России

Модальный интервал значений численности фитопланктона, тыс. кл/мл	Уровень экологического регресса (состояние экосистемы по Р 52.24.776)	Сообщество макрозообентоса		
		модальный интервал		Уровень экологического регресса (состояние экосистемы по Р 52.24.776)
		общей численности макрозообентоса, тыс. экз/м <sup>2</sup>	относительной численности олигохет, %	
р. Дон — г. Ростов-на-Дону*				
0,10-3,70	Элементы экологического регресса (кризисное)	1,10-16,0	68-100	Элементы экологического регресса (критическое)
р. Волга — с. Верхнее Лебяжье				
0,08-6,80	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса (равновесное)	0,14-4,04	53-94	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса (кризисное)
*рассмотрен данный пункт наблюдений, поскольку на замыкающем створе реки гидробиологические наблюдения не ведутся				

уровня развития планктонных и бентосных сообществ водных организмов предопределены спецификой компонентного состава загрязняющих веществ, поступающих с речным стоком в устьевые области рек.

## Заключение

Оценка экологического состояния речных зон устьевых экосистем крупных рек России проведена на основе многолетней (1980-2011 гг.) режимной гидрохимической и гидробиологической информации ГСН Росгидромета по гидрохимическим показателям (содержание растворенного в воде кислорода, БПК<sub>5</sub>, азот аммонийный) и информативным гидробиологическим показателям состояния водных экосистем (общая численность бактерио- и фитопланктона, макрозообентоса и относительная численность олигохет в составе бентофауны). Проведены расчет модальных интервалов значений перечисленных выше показателей и сравнение их с критериями, представленными в классификаторах состояния водных экосистем, разработанных в Гидрохимическом институте.

Важно отметить, что в условиях, когда оценка степени загрязненности водной среды и состояния водных экосистем по гидрохимическим показателям показывает высокий уровень антропогенного воздействия, анализ структурной организации сообществ водных организмов становится определяющим, т.к. позволяет более объективно оценить изменчивость экологического состояния водных экосистем.

Результаты проведенных исследований позволили выявить тенденцию усиления процессов антропогенного экологического регресса сообществ и происходящее при этом ухудшение экологического состояния речных зон устьевых экосистем от «естественного» и «равновесного» до «кризисного» и «критического».

*Исследование проведено при поддержке гранта РФФИ — проект 12-05-00084а.*

## Литература

1. Михайлов В.Н. Устьевые области рек: гидролого-экологические проблемы и пути их решения // Эрозионные и русловые процессы. Вып.2. Материалы корд. совещ. ВУЗов 1991–1995 гг. / Под ред. проф. Чалова Р.С. М.: Изд-во Моск. унта. 1996. С. 210-217.
2. Михайлов В.Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС. 1997. 413 с.
3. Комплексные исследования устьев рек Европейского Севера России. Архангельск: Изд-во АГТУ. 2003. 83 с.
4. Геоэкологическое состояние арктического побережья России и безопасность природопользования / Под ред. Н.И. Алексеевского. М.: ГЕОС. 2007. 585 с.
5. Эстуарно-дельтовые системы России и Китая: гидролого-морфологические процессы, геоморфология и прогноз развития. М.: ГЕОС. 2007. 445 с.
6. Никаноров А.М. Реки России. Часть II. Реки Европейского Севера и Сибири / А.М. Никаноров,

В. А. Брызгало. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК». 2010. 296 с.

7. Никаноров А. М. Реки Российской Арктики в современных условиях антропогенного воздействия / А. М. Никаноров, В. В. Иванов, В. А. Брызгало. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2007. 280 с.

8. Никаноров А. М. Реки России. Часть IV. Реки Дальнего Востока / А. М. Никаноров, В. А. Брызгало. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2011. 324 с.

9. Никаноров А. М. Реки России. Часть V. Реки Приазовья / А. М. Никаноров, В. А. Брызгало, М. Ю. Кондакова. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2012. 316 с.

10. Р 52.24.661-2004. Рекомендации. Оценка риска антропогенного воздействия приоритетных загрязняющих веществ на поверхностные воды суши. М.: Метеоагентство Росгидромета. 2006. 26 с.

11. Никаноров А. М. Пресноводные экосистемы в импактных районах России / А. М. Никаноров, В. А. Брызгало. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК». 2006. 275 с.

12. Ежегодники качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям на территории деятельности Мурманского, Приморского, Дальневосточного, Северо-Кавказского УГМС, Тиксинского филиала Якутского УГМС. 1980–2011 гг. Изд-во УГМС, 1981-2012.

13. Никаноров А. М. Антропогенная трансформация структурной организации гидробиоценоза устьевой области р. Лены / А. М. Никаноров, В. А. Брызгало, Л. С. Косменко, О. С. Решетняк // Водные ресурсы, 2011. Т. 38. № 3. С. 306-314.

14. Никаноров А. М. Устьевая область р. Колыма в современных условиях антропогенного воздействия / А. М. Никаноров, В. А. Брызгало, Л. С. Косменко, О. С. Решетняк // Метеорология и гидрология. 2011. № 8. С. 74-88.

15. Р 52.24.776-2012. Рекомендации. Оценка антропогенной нагрузки и риска воздействия на устьевые области рек с учетом их региональных особенностей. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012. 28 с.

V.A. Bryzgalo, A.M. Nikanorov, O.S. Reshetnyak

## KECOLOGICAL STATE VARIABILITY OF MOUTH ECOSYSTEMS OF BIG RIVERS OF RUSSIA

Ecological state variability of mouth ecosystems of big rivers of Russia was estimated using hydrochemical and hydrobiological indicators. This analysis is based on information of many years collected by State service of environmental monitoring. Trends of enhancement of anthropogenic ecological regress of water biocommunities and ecological degradation of river mouth ecosystems from natural and balanced to critical level are detected.

**Key words:** ecological state, hydrochemical and hydrobiological indicators, river mouth ecosystems, anthropogenic ecological regress of communities

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ в ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК МЕГАПОЛИСА

**Выполнена идентификация полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях малых рек г. Москвы с различной степенью антропогенной нагрузки; определены концентрации различных ПАУ, а также их суммарное содержание в этих реках; проведено сравнение концентраций с данными по другим объектам окружающей среды.**

## Введение

**Д**онные отложения (ДО) поверхностных водотоков традиционно используются в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения. Это обусловлено тем, что русловые отложения являются конечным звеном местных ландшафтных сопряжений, в силу чего их состав отражает геохимические особенности водосборных территорий [1]. Особенно ярко подобная зависимость проявляется в бассейнах рек урбанизированных районов, где большинство водотоков являются основными приемниками сточных вод и загрязнено промышленными выпадениями, отходами и агроメリорантами поверхностного стока с освоенных территорий.

**Д.А. Крамер\***, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
**И.О. Тихонова**, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Это приводит к коренному изменению экологического состояния водотоков.

Именно техногенные илы являются концентраторами основной массы загрязняющих водные системы веществ. Среди множества токсичных веществ, загрязняющих реки, особое место занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Эти соединения относятся к суперэкоксикантам 1-го класса опасности, поскольку многие из них обладают мутагенными, канцерогенными, тератогенными свойствами и способны к накоплению в природных объектах. Группа ПАУ объединяет десятки веществ, для которых характерно наличие в структуре двух и более конденсированных бензольных колец [2].

Будучи широко распространенными в окружающей среде, ПАУ включены в список приоритетных загрязнителей как Европейским сообществом (ЕС), так и Агентством по охране окружающей среды США (EPA). В данной работе выполнено качественное и количественное определение ПАУ в ДО малых рек г. Москвы: Лось, Котловка, Бусинка, Таракановка и Нищенка.

## Материалы и методы исследования

**Д**ля описания берегов, растительности и идентификации возможных источников загрязнения рек выполнено полевое обследование состояния малых рек.

По результатам полевых обследований было выбрано 9 створов пробоотбора на реках Лось, Бусинка, Таракановка

\*Адрес для корреспонденции: Dkramer@mail.ru



и Нищенка и 11 створов пробоотбора на р. Котловка.

Опробование ДО проводилось в период весеннего половодья для рек Бусинка и Таракановка, и в осенний паводочный период для всех 5 рек, от истоков до мест впадения их в другие реки.

Пробы ДО массой приблизительно 200 г отбирали в поверхностном слое из русловой (песчано-глинистой и илисто-глинистой) фации аллювия на глубине 2-5 см. Для предварительной подготовки влажные образцы высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния в течение 5-7 сут. Затем образцы измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Процедура пробоподготовки для анализа проб представлена ниже.

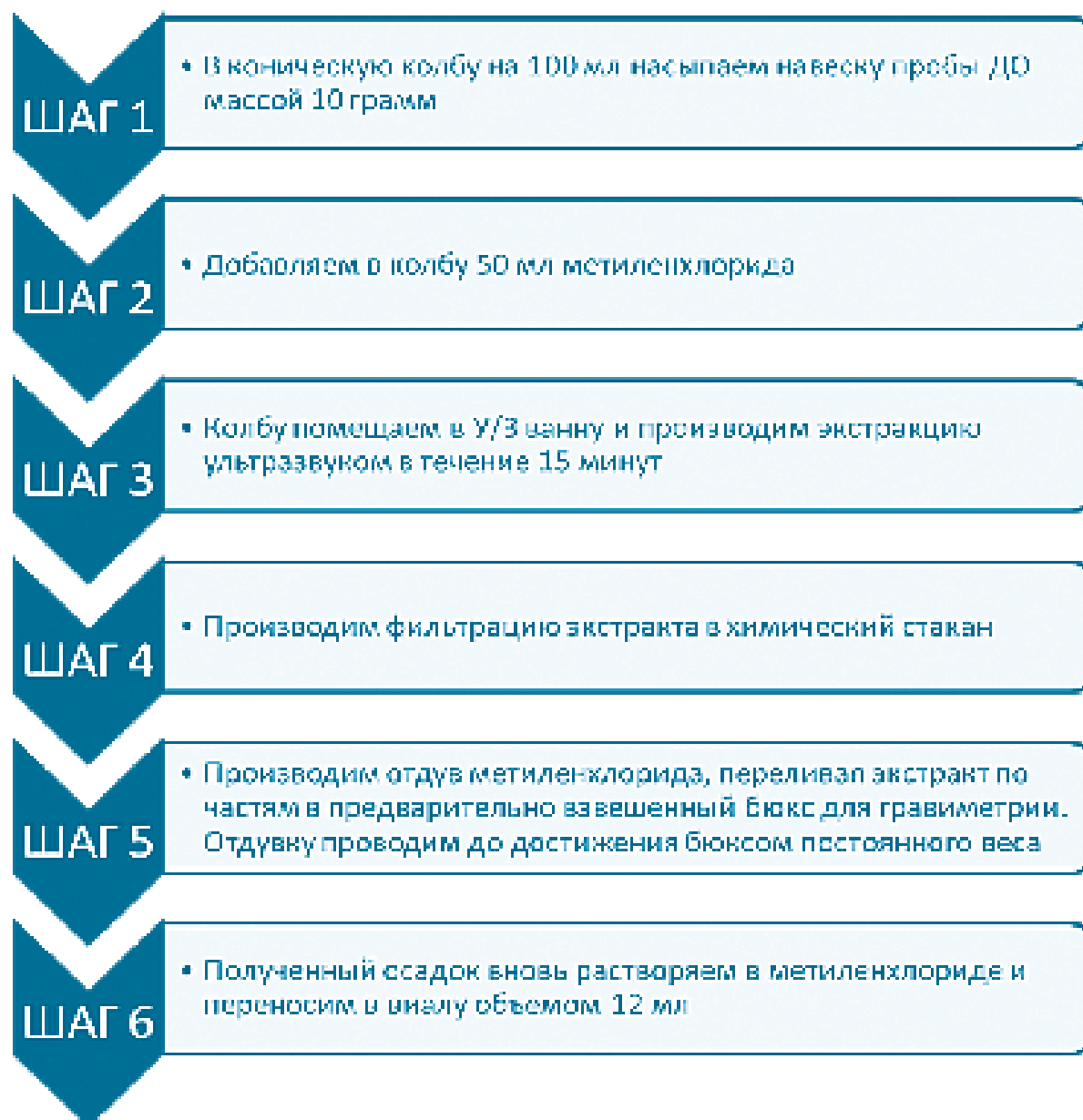
Полученный раствор частями переносили в микро стакан с безводным сульфатом натрия и последовательно элюировали через колонку диаметром 18 мм, заполненную активированным силикагелем, 3 элюентами:

1. гексан — элюирует неполярные соединения (алканы, полихлорированные бифенилы, хлорорганические пестициды);

2. смесь гексан:бензол (1:1) — элюирует соединения средней полярности (ПАУ и непредельные алифатические соединения);

3. смесь бензол:метанол (1:1) — элюирует полярные соединения (спирты, простые и сложные эфиры).

Полученные элюаты концентрировали на роторном испарителе, после чего проводили идентификацию ПАУ методом ВЭЖХ на приборе марки «Стайер» с флуориметрическим детектированием на колонке Luma



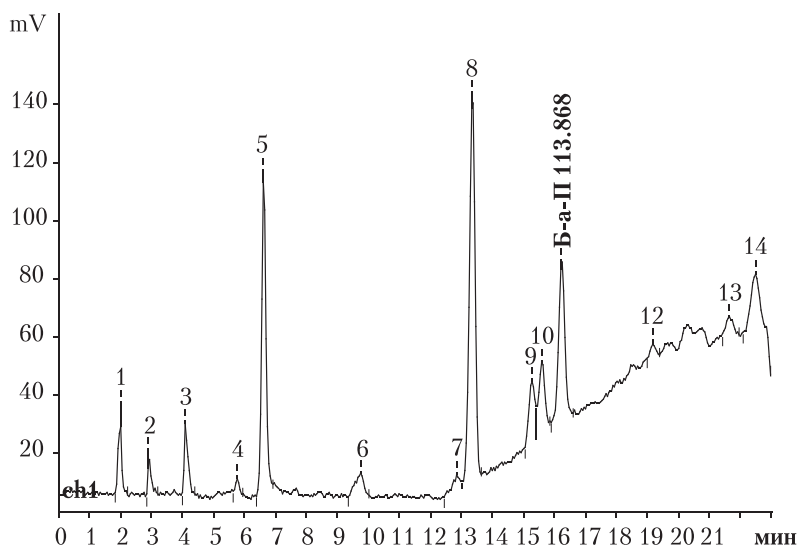


Рис. 1. Хроматограмма пробы ДО №2 р. Лось (фракция гексан:бензол).

Таблица 1

Предварительная расшифровка хроматограммы

Вещество	№ пика	Время удерживания, мин	Площадь пика, мВ*с
<b>Флуорен</b>	<b>5</b>	<b>6,606</b>	<b>1064,46</b>
Флуорантен	6	9,731	172,03
Бенз(а)антрацен	7	12,84	109,05
<b>Хризен</b>	<b>8</b>	<b>13,34</b>	<b>1724,04</b>
Бенз(б)флуорантен	9	15,26	293,79
Бенз(к)флуорантен	10	15,58	339,70
<b>Бенз(а)пирен</b>	<b>11</b>	<b>16,21</b>	<b>776,34</b>
Дибенз(а,һ)антрацен	12	19,17	62,29
Индено(1,2,3-сd)пирен	13	21,64	116,61

3и С-18, 3 мкм, 150\*3,0 мм. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрил:вода (80:20).

## Результаты и их обсуждение

### Качественная идентификация ПАУ

На этапе предварительной идентификации были получены хроматограммы некоторых стандартов ПАУ, в качестве элюента использовали смесь ацетонитрил:вода. Расшифровку хроматограмм производили по относительным временам удерживания ПАУ (по антрацену), а также исходя из литературных данных [3]. На рис. 1, 2 представлены хроматограммы проб ДО №2

р. Лось и ДО №4 р. Нищенки; в табл. 1, 2 представлены расшифровки данных хроматограмм.

Однако идентификация ПАУ, основанная только на совпадении времени выхода вещества, может быть ошибочной и приводит к получению неоднозначных результатов. Поэтому далее для подтверждения проведенной идентификации применяли метод добавок стандарта. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрил:вода (75:25), которая обеспечивала лучшее разделение анализируемых соединений и для которого были получены хроматограммы стандартов ПАУ. Мы не рассматривали 4 из 16 приоритетных ПАУ:

1. нафталин, который улетучивается и поэтому в пробах не проявляется;
2. аценафтен (не детектируется при данной длине волны 400 нм);
3. аценафтилен (не детектируется при данной длине волны 400 нм);
4. индено(1,2,3-с,d)пирен (не имели стандарта).

Для проведения данного анализа все элюаты были переведены нами в ацетонитрил.

При введении стандарта флуорена пик №5 не подтвердился. Широко используемая методика US EPA 8310 – PAHs [4] рекомендует определять нафталин, аценафтилен, аценафтен и флуорен при помощи ультрафиолетового детектора, которым мы не располагали.

На рис. 3, 4 представлены хроматограммы проб ДО №2 р. Лось и ДО №4 р. Нищенки, в табл. 3, 4 представлены расшифровки данных хроматограмм.

В результате проведенного качественного анализа на ПАУ мы идентифицировали следующие 7 ПАУ: антрацен, флуорантен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(г,һ,i)перилен, пирен, бенз(а)пирен.

Пирен удалось идентифицировать только в ДО рек Таракановка и Нищенка, подверженных антропогенной нагрузке в наибольшей степени по сравнению с другими рассматриваемыми реками. Идентификация бенз(а)антрацена и хризена спорна в связи с небольшой разницей во временах удерживания этих веществ. Идентификация дибенз(а,һ)антрацена и фенантрена не подтверждена ни в одной пробе. Это может быть связано со слабым сигналом данных веществ и, таким образом, сложностью подбора концентрации добавок.

Состав ПАУ в ДО разных рек представлен в табл. 5 и на рис. 5.

**Ключевые слова:** идентификация ПАУ, малые реки, донные отложения

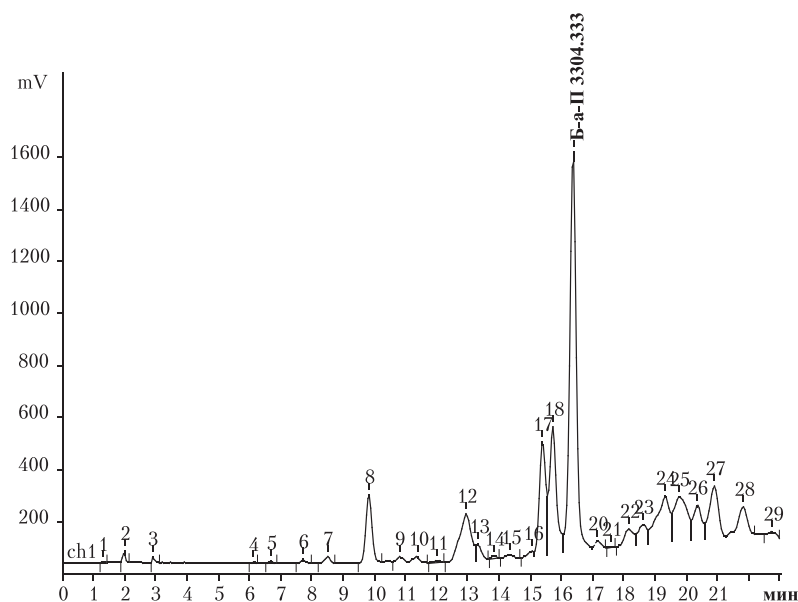


Рис. 2. Хроматограмма пробы ДО №4 р. Нищенки (фракция гексан:бензол).

Таблица 2

Предварительная расшифровка хроматограммы

Вещество	№ пика	Время удерживания, мин	Площадь пика, мВ*с
Флуорен	5	6,670	85,51
Фенантрен	6	7,711	176,60
Антрацен	7	8,485	347,82
<b>Флуорантен</b>	<b>8</b>	<b>9,807</b>	<b>3559,04</b>
<b>Бенз(а)антрацен</b>	<b>12</b>	<b>12,92</b>	<b>4641,13</b>
Хризен	13	13,30	677,65
<b>Бенз(в)флуорантен</b>	<b>17</b>	<b>15,37</b>	<b>6407,04</b>
<b>Бенз(к)флуорантен</b>	<b>18</b>	<b>15,70</b>	<b>7554,47</b>
<b>Бенз(а)пирен</b>	<b>19</b>	<b>16,35</b>	<b>22342,79</b>
<b>Дибенз(а,в)антрацен</b>	<b>25</b>	<b>19,76</b>	<b>5163,14</b>
<b>Бенз(г,х,и)перилен</b>	<b>27</b>	<b>20,87</b>	<b>4046,46</b>
Индено(1,2,3-сд) пирен	28	21,80	2271,23

### Количественная идентификация ПАУ

На основании проведенного качественного анализа мы выбрали 6 идентифицированных нами приоритетных ПАУ: антрацен, флуорантен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, бенз(г,х,и)перилен.

С использованием стандартов определили концентрации данных ПАУ в 10 пробах ДО (по 2 точки пробоотбора с каждой реки) и рассчитали суммарные концентрации ПАУ для каждой пробы, после чего сравнили полученные результаты с данными других авторов [5, 6] (табл. 6).

Доминирующими ПАУ в ДО малых рек г. Москва являются флуорантен и бенз(в)флуорантен, а также бенз(г,х,и)перилен. Схожая ситуация наблюдается в почвах парков г. Москвы, а также в ДО архипелага Шпицберген. Средние суммарные концентрации по рекам приведены на рис. 6.

Суммарная концентрация ПАУ в пробах ДО р. Нищенки, протекающей в промышленной зоне и считающейся одной из самых грязных рек г. Москвы, в несколько раз превышает концентрации ПАУ в ДО остальных рек. Самые низкие концентрации ПАУ отмечены в ДО р. Лось, которая протекает по национальному парку «Лосиный остров» и в наименьшей степени подвержена антропогенному воздействию. Следует отметить, что концентрации ПАУ в р. Лось совпадают с концентрациями ПАУ в почвах парков г. Москвы, являющихся фоновыми территориями.

### Заключение

Выполнено определение содержания ПАУ в ДО малых рек г. Москвы с различной антропогенной нагрузкой. В результате качественного анализа идентифицированы следующие ПАУ: антрацен, флуорантен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(г,х,и)перилен, пирен, бенз(а)пирен. При этом перечень ПАУ в различных малых реках г. Москвы оказался практически одинаков.

Результаты количественного анализа показали, что ДО малых рек в значительной степени загрязнены ПАУ. Наибольшие концентрации наблюдались для флуорантена, бенз(в)флуорантена, бенз(г,х,и)перилена. Максимальные суммарные концентрации ПАУ содержатся в ДО рек Таракановка и Нищенка, которые подвержены наибольшей антропогенной нагрузке.

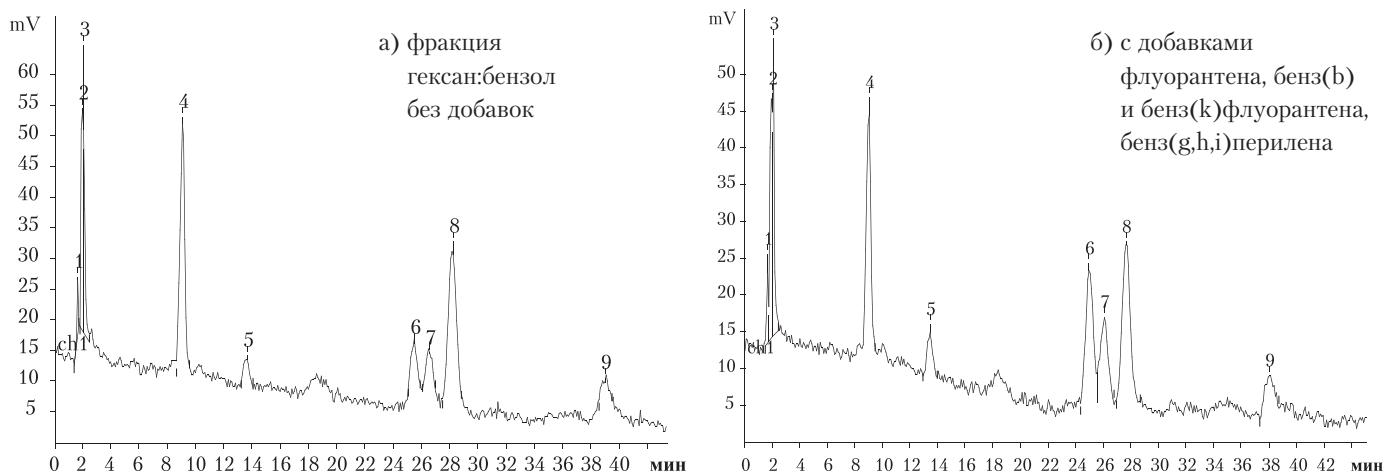


Рис. 3. Хроматограммы пробы ДО №2 р.Лось. Элюент: ацетонитрил:вода (75:25).

Таблица 3

Расшифровка хроматограмм пробы ДО №2 р. Лось. Элюент: ацетонитрил:вода (75:25), (фракция гексан:бензол)

Вещество	Без добавки			С добавкой		
	№пика	tr, мин	S, мВ*с	№пика	tr, мин	S, мВ*с
Флуорен	4	9,047	939,04	4	8,965	773,03
Флуорантен	5	13,61	114,89	5	13,40	169,57
Бенз(б)флуорантен	6	15,26	222,70	6	24,96	711,81
Бенз(к)флуорантен	7	15,58	172,43	7	26,06	431,62
Бенз(а)пирен	8	16,21	972,44	8	27,63	855,12
Бенз(г,h,i)перилен	9	39,03	129,39	9	37,96	219,83

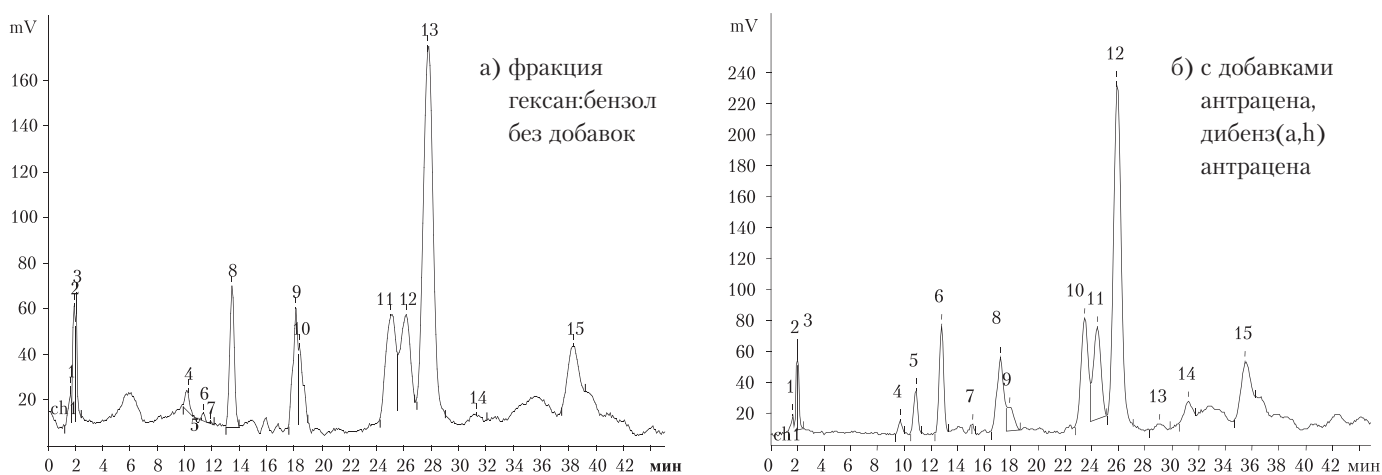


Рис. 4. Хроматограмма пробы ДО №4 р. Нищенки. Элюент ацетонитрил:вода (75:25).

Таблица 4

Расшифровка хроматограмм пробы ДО №4 р. Нищенки. Элюент ацетонитрил:вода (75:25). (фракция гексан:бензол)

Вещество	Без добавки			С добавкой		
	№пика	t <sub>R</sub> , мин	S, мВ*с	№пика	t <sub>R</sub> , мин	S, мВ*с
Фенантрен	4	10,17	195,08	4	9,685	176,66
<b>Антрацен</b>	<b>6</b>	<b>11,34</b>	<b>64,06</b>	<b>5</b>	<b>10,83</b>	<b>605,29</b>
Флуорантен	8	13,43	1443,69	6	12,76	1600,36
Бенз(а)антрацен	9	18,08	1217,12	8	17,13	1663,44
Хризен	10	18,36	764,74	9	17,88	560,38
Бенз(б)флуорантен	11	25,01	2252,74	10	23,43	2516,55
Бенз(к)флуорантен	12	26,14	1946,65	11	24,40	2377,14
Бенз(а)пирен	13	27,73	7725,57	12	25,88	8432,01
<b>Дибенз(а,h)антрацен</b>	<b>14</b>	<b>31,20</b>	<b>185,11</b>	<b>14</b>	<b>31,22</b>	<b>447,02</b>
Бенз(g,h,i)перилен	15	38,32	1220,63	15	35,44	1382,88

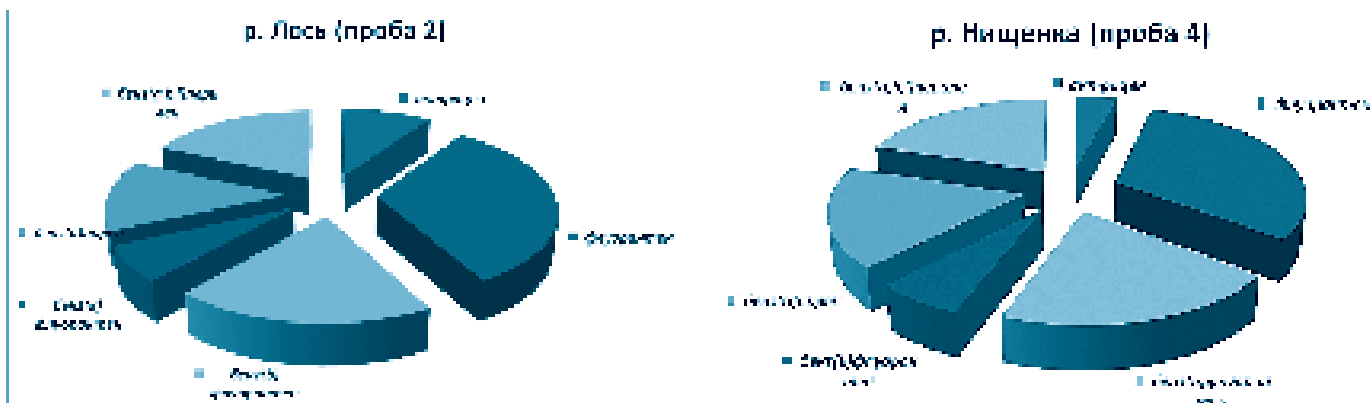


Рис. 5. Сравнительный состав ПАУ в ДО разных рек.

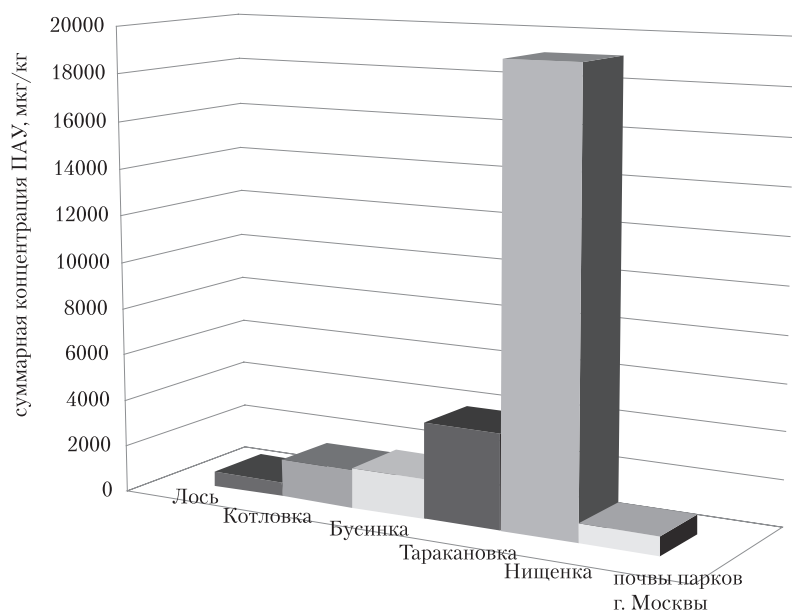


Рис. 6. Суммарные концентрации ПАУ в пробах ДО.

### Литература

1. Янин Е. П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). М.: ИМГРЭ, 2004. 94 с.
2. Улахович Н. А. Экоотоксиканты. Учебно-методическое пособие для лекционного курса «Химия в экологии» / Н. А. Улахович, М. П. Кутырева, Э. П. Медянцева, С. С. Бабкина. Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2010. 56 с.
3. Сониясси Р. Анализ воды: Органические микропримеси. Пер. с английского. [Текст]: практическое руководство / Ризве Сониясси, Пат Сандра, Клаус Шлет // Hewlett – PackardCompany, 1994. 248 с.
4. Методика определения ПАУ с помощью ВЭЖХ US EPA 8310 – PAHs. Электронный ресурс: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8310.pdf>.

Таблица 6

Результаты количественного определения ПАУ в ДО (мкг/кг)

Проба	Антрацен	Флуорантен	Бенз(б) флуорантен	Бенз(к) флуорантен	Бенз(а) пирен	Бенз(г,х,и) перилен	Суммарная концентрация ПАУ
Лось 2	64,48	219,12	131,88	45,49	91,24	122,83	675,03
Лось 9	36,76	138,83	188,52	26,96	59,24	75,20	525,51
Котловка 3	115,45	391,20	250,47	86,30	172,37	146,86	1162,65
Котловка 7	197,10	646,55	401,79	135,38	292,41	361,22	2034,44
Бусинка 4	157,28	875,36	494,87	193,79	255,20	1042,56	3019,06
Бусинка 7в	15,86	53,96	99,86	31,34	64,75	130,78	396,55
Таракановка 1	358,97	1216,74	997,14	343,51	611,59	849,80	4377,75
Таракановка 6	403,59	1070,03	780,78	282,68	521,95	672,08	3731,12
Нищенка 4	1195,19	8842,68	5810,37	1778,72	5051,81	5673,22	28351,99
Нищенка 8	466,34	2168,55	2513,89	748,13	1578,32	2546,63	10021,87
Шпицберген, донные отложения [5]	нет данных	0,19	0,18	0,08	0,11	0,54	нет данных
почвы парков г. Москвы [6]	50,2	510,0	217,7	96,1	173,4	150,2	88 – 827
ПДК в почве	не установлена	не установлена	не установлена	не установлена	20,00	не установлена	не установлена
Канцерогенность для человека [7]	D, неканцероген	D, неканцероген	B2; возможный канцероген	B2; возможный канцероген	B2; возможный канцероген	D, неканцероген	

5. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2011 г. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, М.: Росгидромет, 2012. 256 с.

6. Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия. Электронный ресурс: <http://fcao.ru/>.

7. United States Environmental Protection Agency (USEPA). Электронный ресурс: [www.epa.gov](http://www.epa.gov).

D.A. Kramer, I.O. Tikhonova

## IDENTIFICATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN BOTTOM SEDIMENTS OF CITY SMALL RIVERS

Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in bottom sediments of Moscow small rivers with different anthropogenic load was carried out. Concentrations of different PAH and their total content in these rivers were detected. The concentrations with data for other environmental objects were compared.

**Key words:** PAH identification, small rivers, bottom sediments



# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД НАХОДКИНСКОГО МЕДНО-ПОРФИРОВОГО РУДНОГО ПОЛЯ, ЧУКОТКА

**Приведены результаты гидрохимических исследований на площади Находкинского медно-порфирового рудного поля (Чукотка). Получены достоверные сведения о составе вод, формирующихся в нейтральных условиях зоны гипергенеза и в зоне развития медно-молибден-порфировой и эпitherмальной золото-серебряной сульфидной минерализации.**

**Дана оценка влияния вод, дренирующих оруденение, на химический состав принимающих водотоков.**

## Введение

**М**едно-порфировые месторождения в настоящее время обеспечивают около  $\frac{3}{4}$  мировой добычи меди. При относительно низких содержаниях (в среднем 0,1 % меди) запасы руд в крупных месторождениях достигают миллиардов тонн; попутно из руд извлекают молибден, золото, серебро, платиноиды, рений, селен, теллур и ряд других элементов [1]. Повышенная сульфидность и масштабы оруденения определяют опасность месторождений для окружающей среды и, в первую очередь, водных ресурсов. Окисление сульфидов приводит к формированию агрессивных высокоминерализованных вод с низкими значениями pH. Кислые воды, образующиеся в пиритизированных породах, характеризуются повышенными концентрациями рудных и сопутствующих элементов, которые значительно возрастают при проведении геолого-разведочных работ и активизации процессов окисления. Согласно [2], содержание сульфатов в техногенных рудничных водах в 2 и более раз, железа — в 5 раз, меди и цинка — на порядок выше, чем в водах, дренирующих минерализованные зоны, не затронутые горными выработками.

Дренажные и техногенные рудничные воды могут отрицательно влиять на качество

вод принимающих водотоков, приводя к понижению pH, увеличению общей минерализации, содержания сульфатов и растворенных форм металлов, что обуславливает необходимость изучения химического состава природных вод и его трансформации в районах месторождений. Проводимые гидрохимические исследования в значительной степени инициированы традиционным использованием данных при поисках и разведке оруденения [3-5]. Особое внимание уделяется подземным водам, состав которых более тесно коррелирует с интенсивностью гидротермальных изменений и присутствием сульфидов во вмещающих породах [6]. В отечественной практике гидрохимический метод поисков не получил широкого распространения; имеющаяся информация о составе природных вод фактически ограничена данными региональных гидрогеологических изысканий. Поверхностные воды, являющиеся одним из источников водоснабжения, как правило, изучены слабо, и оценка их химического состава и качества представляет значительный научный и практический интерес.

В России основные запасы медно-порфировых руд сосредоточены на северо-востоке территории, в пределах Олойского меднорудного пояса [7], освоение комплексных месторождений которого является одним из приоритетных направлений программы экономического развития Чукотского автономного округа (ЧАО). Исследования химического состава поверхностных вод проводились в районе Находкинского рудного поля, расположенного в южной части Баимской золото-меднорудной зоны, с разведкой которой связаны основные перспективы расширения минерально-сырьевой базы района.

## Материалы и методы исследований

**Р**айон исследований — Находкинское рудное поле — находится в Билибинском муниципальном районе ЧАО, в 280 км к

**Т.Н. Лубкова\***,  
кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник геологического факультета, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

**Д.А. Яблонская**,  
кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник геологического факультета, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

**Т.В. Шестакова**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник геологического

\*Адрес для корреспонденции: tanya\_lubkova@mail.ru

юго-западу от г. Билибино. Положение объекта в юго-восточной части Анюйского нагорья определяет сглаженный низкогорный рельеф, суровый резко континентальный климат, преобладание лесотундровых ландшафтов, повсеместное распространение многолетнемерзлых пород, мощность которых составляет 130-350 м при глубине деятельного слоя 0,3-1,5 м. Оттайка мерзлоты, наряду с талыми снеговыми водами, обеспечивает основное питание водотоков, принадлежащих бассейну верхнего течения р. Баимки (приток р. Большой Анюй). В меньшей степени в формировании стока принимают участие дождевые осадки и подземные воды [8]. На площади рудного поля известны месторождения и проявления медно-молибден-порфириновой и наложенной эпитеpmальной золото-серебряной рудных формаций. Минеральный состав медных руд представлен пиритом, халькопиритом, борнитом, молибденитом, халькозином, теннантитом. В состав минеральной ассоциации золото-серебряного оруденения входят галенит, сфалерит, халькопирит, теннантит и тетраэдрит, самородное золото, гессит, акантит, минералы марганца. Рудовмещающими породами являются диоритовые порфириды и монзониты поздней юры — раннего мела (Весеннинский и Егдэгкичский интрузивные комплексы), прорывающие стратифицированные вулканогенно-осадочные образования средней — поздней юры (андезиты, туфы и туфоконгломераты). Породы интрузивного комплекса изменены до фации кварц-серицитовых и кварц-калишпатовых метасоматитов [7, 9]. Территория рудного поля перекрыта плащом современных четвертичных элювио-делювиальных образований. Голоценовые аллювиальные отложения в долинах водотоков нарушены в результате разработки россыпных месторождений золота в 1960-80 гг. В наибольшей степени изменения затронуто русло руч. Находка, в среднем течении которого поверхностные воды непосредственно контактируют с коренным пиритизированным ложем.

Изучение химического состава вод проводилось по данным опробования водотоков разного порядка, дренирующих рудные зоны и безрудные участки площади (рис. 1). Пробы отбирались в период летней межени (август 2010 г.) «под крышку» в чистые темные емкости из полипропилена объемом 0,5 л, промытые дистиллированной водой и водой из опробуемого водотока. На месте с помощью шприц-насадки с мембранным фильтром (ди-

факультета, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

**В.В. Пухов**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующий сектором геологического факультета, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

аметр пор 0,45 мкм, «Millipore», США) производилась фильтрация проб в стерильные центрифужные пробирки из полипропилена объемом 15 мл с 1 мл 3 % HNO<sub>3</sub>. Отбор проб сопровождался замерами pH (полевой pH-тестер, «Hanna Instrument», Германия) и приближенной оценкой параметров водотоков и расходов воды (метод «поплавок»).

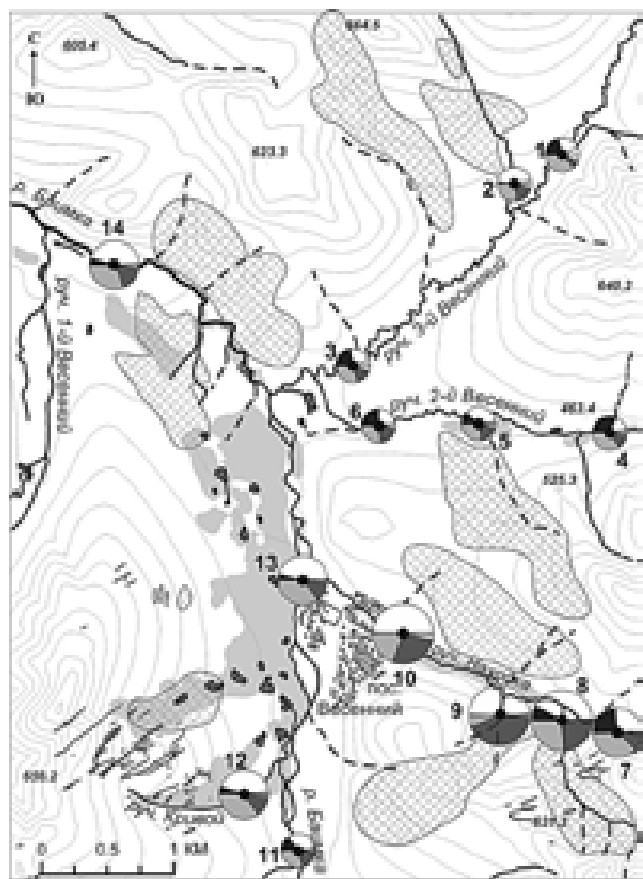
Определение химического состава вод производилось с использованием традиционных методов объемного титрования [10]. Сульфаты анализировались осаждением раствором BaCrO<sub>4</sub> с последующим йодометрическим определением избытка хроматионов; хлориды — титрованием AgNO<sub>3</sub>; гидрокарбонат-ион — титрованием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Ca и Mg — титрованием трилоном Б. Содержания микроэлементов определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2, «ThermoFinnigan», Германия). Калибровка спектрометра осуществлялась по растворам мультиэлементного стандарта для ICP-MS (набор ICP-MS-68A, «High-Purity Standards», США). Правильность измерений контролировалась использованием внутреннего стандарта (раствор In). Относительное стандартное отклонение при определении большинства элементов не превышало 5 %.

Аналитические работы были выполнены в лабораториях кафедры геохимии геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

## Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных исследований были получены данные о химическом составе поверхностных вод в районе Находкинского рудного поля (табл. 1). Обобщение результатов анализов свидетельствует о преобладании вод гидрокарбонатно-сульфатного и сульфатного магниево-кальциевого состава (рис. 2), минерализация которых в зависимости от условий формирования стока варьирует в широком диапазоне от менее 0,1 г/л до 0,76 г/л (пространственное распределение вод по макросоставу показано на рис. 1).

В качестве фоновых для данной территории могут рассматриваться водотоки, дренирующие участки выше зоны влияния оруденения (верхнее течение руч. 3-й и 2-й Весенний, р. Баимка; пробы 1, 4, 11). Воды нейтральные (pH 6,5-6,7), имеют малую минерализацию (0,06-0,16 г/л), сульфатно-гидрокарбонатный и гидрокарбонатно-сульфатный, кальциевый



Условные обозначения

• 1 Точки отбора проб и их номера

Минерализация, г/л



Площади развития рудной минерализации:



Ионный состав, % экв:



Техногенные нарушения



Рис. 1. Схема и результаты опробования поверхностных вод Находкинского рудного поля (макросостав).

и магниево-кальциевый состав. По сравнению с водами, типичными для континентальной части Чукотки (преимущественно гидрокарбонатного состава [13]), наблюдается увеличение доли сульфатов, что обусловлено общей рудогенной специализацией района. Воды характеризуются низкими содержаниями микроэлементов (Fe, Mn — до 30-40, Cu, Zn — до 10, Mo, Pb, As — менее 0,5-1, Ag, Cd — до 0,05 мкг/л), которые сопоставимы с концентрациями в атмосферных осадках и почвенных рас-

творах в северо-тундровых ландшафтах провинции многолетней мерзлоты [14].

Развитие на исследуемой территории сульфидной минерализации приводит к трансформации химического состава природных вод, глубина которой зависит от типа оруденения, положения рудных тел в бассейне водосбора, источников формирования стока и других факторов.

Состав вод водотоков, непосредственно дренирующих площади развития медно-молибден-порфировой минерализации, соответствует кислым высокометалльным рудничным водам районов сульфидных месторождений (руч. Находка; пробы 9, 10; рис. 3). Основным фактором формирования стока является разгрузка высокоминерализованных подземных вод, циркулирующих в пиритизированных породах, что обуславливает низкие значения водородного показателя (рН 4,4-4,7), резко сульфатный (гидрокарбонат-ион практически отсутствует), магниевый и кальциево-магниевый состав вод и повышенную минерализацию (0,60-0,76 г/л). Концентрации тяжелых металлов в десятки-сотни раз превышают фон и составляют для Cu 1,1-3,7 мг/л, Fe — 1,5-2,8 мг/л, Mn — 1,9-4,2 мг/л, Mo — 5-9 мкг/л, Zn — 0,5-1 мг/л, Pb — 5-20 мкг/л.

По мере удаления от рудных тел происходит снижение минерализации и содержания микроэлементов за счет разбавления водами, не контактирующими с оруденением. При невысоком нейтрализующем потенциале вмещающих пород околорудные воды сохраняют кислую реакцию, характеризуются сульфатным магниево-кальциевым составом и более низкими концентрациями типоморфных микроэлементов, которые, однако, по-прежнему значительно превышают фон (приток руч. 3-й Весенний, проба 2).

Растворение буферирующих карбонатных и силикатных фаз вмещающих пород, сопровождающее окисление сульфидов, ограничивает распространение кислых вод. Локально механизмы нейтрализации проявляются на контакте с кварц-сульфидными и кварц-карбонатными жильно-прожилковыми зонами с эпитермальным золото-серебряным оруденением. Воды этих участков характеризуются средней — повышенной минерализацией (0,35-0,74 г/л), сульфатным магниево-кальциевым составом, нейтральным рН и, как правило, невысокими содержаниями микроэлементов, что связано с гидролизом сульфатов металлов и снижением их растворимости. В водотоках, дренирующих богатые руды

Таблица 1

Химический состав поверхностных вод в районе Находкинского рудного поля

Показатели	ПДК	Номер пробы													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	11	13	14
Макросостав, мг/л															
pH, ед.	6-9	6,6	4,7	6,4	6,7	5,9	6,7	6,6	6,4	4,4	4,7	6,4	6,5	6,4	6,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		21,5	3,7	23,4	72,2	32,3	57,3	155	111	5,9	6,1	32,2	43,9	27,3	25,4
Cl <sup>-</sup>	350	4,3	3,4	3,2	4,3	3,2	3,2	3,9	4,3	3,9	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	17,3	55,3	17,6	26,8	90,2	40,2	132	448	460	559	225	77,5	215	200
Ca <sup>2+</sup>	-	11,3	13,8	8,2	24,0	25,3	20,5	82,1	111	23,5	93,1	68,2	24,6	64,8	55,4
Mg <sup>2+</sup>	-	1,1	5,8	2,4	5,2	9,9	9,0	13,3	58,6	96,7	77,6	16,3	9,2	13,2	17,6
Na <sup>+</sup>	200	1,8	2,1	1,7	1,9	2,6	2,2	2,7	7,2	5,8	15,9	3,8	1,9	3,2	3,7
K <sup>+</sup>	-	1,3	0,5	0,4	0,5	1,1	0,9	0,6	1,2	1,2	2,9	0,9	0,7	1,1	1,0
M	1000	59	85	57	135	165	133	390	742	597	758	350	161	328	306
Микроэлементы, мкг/л															
Cu	1000	3,3	368	10,6	3,3	36,7	12,2	3,1	17,2	3693	1079	43,5	7,6	7,9	26,1
Mo	70	0,18	0,85	0,14	0,25	0,37	0,23	0,25	0,83	8,9	5,3	0,32	0,62	0,54	2,1
Zn	1000	12,8	39,9	5,4	2,5	14,8	10,0	3,4	9,9	1022	534	254	9,4	30,3	33,3
Pb	10	0,23	2,80	0,09	0,82	0,29	0,35	0,22	0,62	20,4	4,79	0,20	0,36	0,50	0,08
As	10	0,28	0,18	0,18	0,89	0,20	0,65	0,92	0,36	0,10	0,08	0,29	0,63	0,65	0,36
Ag	50	0,02	0,61	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	7,94	0,23	0,09	0,02	0,02	0,01
Cd	10	0,03	0,65	0,02	0,01	0,06	0,04	0,03	0,12	2,92	2,76	0,81	0,05	0,16	0,14
Bi	100	0,003	0,19	<0,001	0,002	0,01	<0,001	0,01	0,01	2,40	0,08	<0,001	0,004	0,003	0,003
Fe	300	19,1	131	12,1	8,9	31,3	24,3	81,9	29,1	1466	2798	18,3	36,9	28,2	12,0
Mn	100	9,02	269	3,04	1,51	52,4	46,2	147	2,70	1877	4208	1048	33,5	164	188
Sr	7000	72,3	80,7	64,7	182	132	169	842	1090	155	586	1078	217	351	1041

Примечание: места отбора проб показаны на рис. 1; подчеркиванием выделены значения, не соответствующие нормативам ПДК [11, 12]; «-» — ПДК не установлены.

(проба 12), установлены повышенные концентрации металлов, в первую очередь Zn и Mn, сохраняющих подвижность в околонейтральной среде (0,25 и более 1 мг/л, соответственно). Содержания микроэлементов в водах на участках с убогой минерализацией находятся на уровне фона (пробы 7, 8).

В связи с низкими расходами (0,02-0,03 м<sup>3</sup>/с) мелкие водотоки 1-ого порядка, дренирующие рудные тела, оказывают слабое влияние на состав вод принимающих ручьев, расходы которых на порядок выше (0,2-0,4 м<sup>3</sup>/с) и в летнее время преимущественно обеспечиваются талым грунтовым стоком с водосбора. Воздействие оруденения ограничено приустьевыми частями впадающих водотоков, где в зоне смешения с фоновыми водами происходит дальнейшее разбавление кислых рудничных и околорудных вод с формированием слабокислых низкометалльных вод сульфатного и гидрокарбонатно-сульфат-

**Ключевые слова:** медно-порфировое оруденение, поверхностные воды, химический состав, Чукотка, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ного магниево-кальциевого состава (приток руч. 2-й Весенний, проба 5). Фактически, при отсутствии контакта с пиритизированными породами состав вод крупных ручьев соответствует фону, несмотря на развитие в бассейнах водосборов сульфидной минерализации (нижнее течение руч. 3-й и 2-й Весенний; пробы 3, 6).

Поступление рудных и околорудных вод с подземным и поверхностным стоком со всей площади водосбора и их нейтрализация вмещающими породами обуславливает трансформацию состава вод р. Баймки. В зоне влияния оруденения (пробы 13, 14) наблюдается в среднем двукратное увеличение содержания сульфатов, двухвалентных катионов и общей минерализации (до 0,33 г/л) при сохранении нейтральных значений водородного показателя (pH 6,2-6,4). По содержанию комплекса микроэлементов воды р. Баймки могут быть отнесены к низкометалльным (рис. 3).

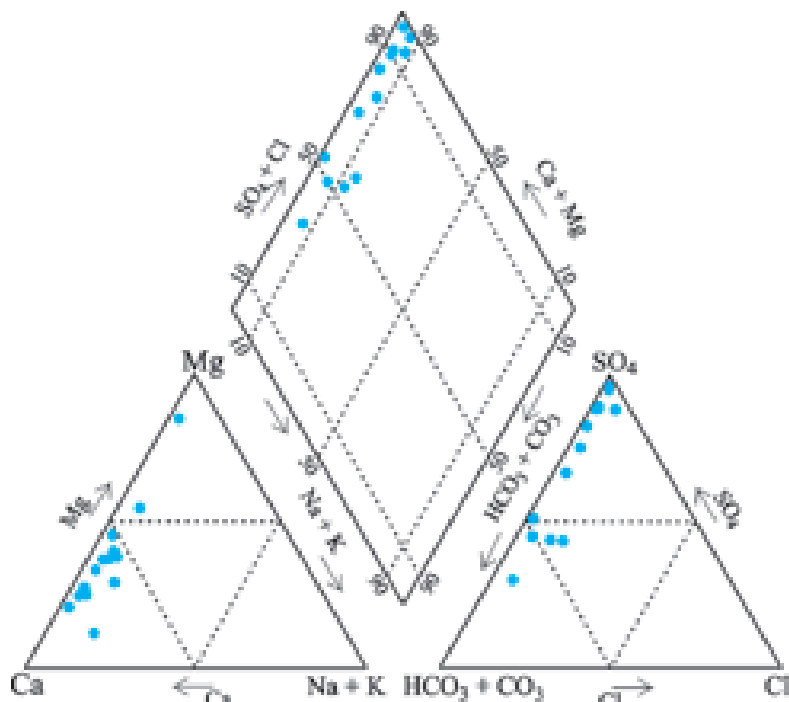


Рис. 2. Макросостав поверхностных вод Находкинского рудного поля (диаграмма Пайпера, содержания ионов в %экв).

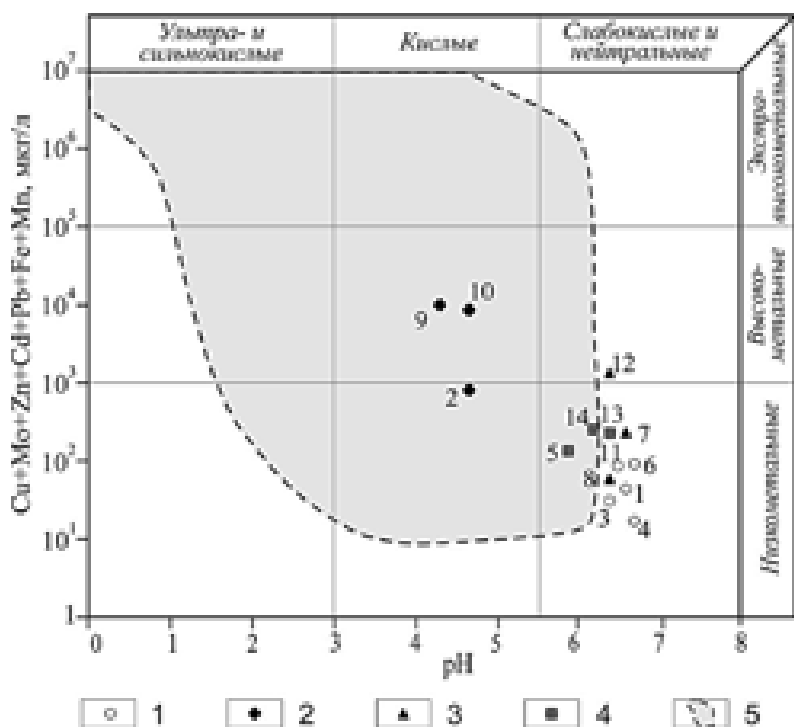


Рис. 3. Типизация поверхностных вод по соотношению содержания комплекса типоморфных элементов и водородного показателя (основа — по [15], цифрами показаны номера проб): 1 — водотоки вне влияния оруденения; 2 — дренирующие Cu-Mo-порфировое оруденение; 3 — дренирующие Au-Ag оруденение; 4 — зона смешения; 5 — область кислых рудничных вод.

Концентрации, превышающие фон, наблюдаются на участках русла, непосредственно дренирующих площади развития медно-молибден-порфировой минерализации (проба 14). Качество вод по большинству нормируемых показателей соответствует гигиеническим нормативам, за исключением марганца, содержание которого незначительно превышает ПДК.

## Заключение

Гидрохимические исследования в районе Находкинского рудного поля позволили выявить основные закономерности состава поверхностных вод территории.

Установлено, что кислые сульфатные магниевые и кальциево-магниевые высокометалльные воды имеют ограниченное распространение и непосредственно приурочены к площадям развития медно-молибден-порфировой минерализации и пиритизированным породам. Растворение буферирующих карбонатных и силикатных фаз вмещающих пород обуславливает нейтрализацию кислых вод, наиболее интенсивно протекающую на контакте с кварц-сульфидными и кварц-карбонатными жильно-прожилковыми зонами, в которых локализовано эпitherмальное золото-серебряное оруденение.

В связи с низкими расходами, водотоки, дренирующие рудные тела, фактически не оказывают воздействия на воды принимающих ручьев, состав которых соответствует маломинерализованным нейтральным сульфатно-гидрокарбонатным магниево-кальциевым водам области фона. Влияние оруденения на воды р. Баимки, к верхнему течению которой относятся исследуемые водотоки, проявляется в двукратном увеличении содержаний сульфатов, двухвалентных катионов и общей минерализации при сохранении нейтральных значений водородного показателя и невысоких концентраций типоморфных микроэлементов.

Полученные данные позволяют разработать программу мониторинга качества поверхностных вод при дальнейшей разведке проявлений Находкинского рудного поля и могут быть использованы для характеристики состава вод в районах развития медно-порфирового оруденения Севера-Востока России.



Исследования выполнены при содействии ООО «РГК» и ООО «ГЕОХИМПОЙСКИ», которым авторы выражают свою благодарность.

## Литература

1. Sillitoe R.H. Porphyry copper systems // *Econ. Geol. Special Issue*. 2010. V. 105 (1). P. 3–41.
2. Verplanck Ph.L. Naturally acidic surface and ground waters draining porphyry-related mineralized areas of the Southern Rocky Mountains, Colorado and New Mexico / Verplanck Ph.L., Nordstrom D.K., Bove D.J., Plumlee G.S., Runkel R.L. // *Appl. Geochem.* 2009. V. 24. P. 255–267.
3. Miller W.R. Hydrogeochemical prospecting for porphyry copper deposits in the tropical-marine climate of Puerto Rico / Miller W.R., Ficklin W.H. and Learned R.E. // *J. Geochem. Explor.* 1982. V. 16. P. 217–233.
4. Learned R.E. A comparative study of stream water and stream sediment as geochemical exploration media in the Rio Tanama porphyry copper district, Puerto Rico / Learned R.E., Chao T.T. and Sanzalone R.F. // *J. Geochem. Explor.* 1985. V. 24. P. 171–195.
5. Eppinger R.G. An exploration hydrogeochemical study at the giant Pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit, Alaska, USA, using high resolution ICP-MS / Eppinger R.G., Fey D.L., Giles S.A., Kelley K.D. and Smith S.M. // *Geochem-Explor, Env.* 2012. V. 12 (3). P. 211–226.
6. Leybourne M.I. Groundwater in geochemical exploration / Leybourne M.I., Cameron E.M. // *Geochem-Explor, Env.* 2010. V. 10 (2). P. 99–118.
7. Волков А.В. Закономерности размещения и условия формирования Au-содержащих Cu-Мо-порфировых месторождений северо-востока России / Волков А.В., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Егоров В.Н., Шаповалов В.С., Прокофьев В.Ю., Колова Е.Е. // *Геология рудных месторождений*. 2006. Т. 48. № 6. С. 512–539.
8. Чукотка: Природно-экономический очерк / Под ред. А.Н. Котова. М.: Арт-Литэкс, 1995. 370 с.
9. Николаев Ю.Н. Новые данные по геологии, минералогии и геохимии Находкинской золото-молибден-медно-порфировой системы / Николаев Ю.Н., Читалин А.Ф., Калько И.А., Бакшеев И.А., Сидорина Ю.Н., Нагорная Е.В. // Тез. докл. науч. конф. Ломоносовские чтения, секция геологии, Москва, 2011. Электронный ресурс: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1186049&uri=nikolaev.html>
10. Резников А.А. Методы анализа природных вод / Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. М.: Недра, 1970. 488 с.
11. ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003. 152 с.
12. ГН 2.1.5.2280–07. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Доп. и изм. № 1 к ГН 2.1.5.1315–03. М.: Минздрав России, 2007. 6 с.
13. Бражник С.Н. Закономерности формирования и криогенного преобразования химического состава и минерализации природных вод Чукотки. Автореф. дис. ... канд. геол. — мин. наук. М., 1994. 21 с.
14. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 287 с.
15. Plumlee G.S. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types / Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R., Ficklin W.H., Mosier E.L. // *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B: Case Studies and Research Topics. Reviews in Economic Geology. Society of Economic Geologists, Inc.* 1999. V. 6B. P. 373–432.

T.N. Lubkova, D.A. Yablonskaya, T.V. Shestakova, V.V. Pukhov

## GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF SURFACE WATER COMPOSITION OF THE NAKHODKA PORPHYRY COPPER ORE FIELD

This article represents results on geochemical investigations of the area of the Nakhodka porphyry copper ore field (Chukotka). Reliable information about a composition of water forming under neutral conditions of hypergenesis and zones of porphyry molybdenum copper development and epithermal gold-silver mineralization is obtained. Influence of a water draining ore on the chemical composition of a receiving stream is estimated.

**Key words:** porphyry copper ore, surface water, chemical composition, Chukotka, inductively coupled plasma mass spectrometry

# ВОЗМОЖНОСТЬ **ИНТЕНСИФИКАЦИИ** ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ при ОЧИСТКЕ ВОДЫ за СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭФФЕКТА КАВИТАЦИИ

**Актуальной на сегодняшний день задачей охраны окружающей среды является использование безреагентных методов очистки воды. Выполнены экспериментальные исследования кавитации в высокоскоростных потоках жидкости, сопровождающейся образованием пузырьков слабоионизированного газа. Подтверждено образование химически активных радикалов, способствующих окислению примесей органической и неорганической природы в воде.**

## Введение

**С**нижение пагубного воздействия промышленных и хозяйственных стоков является предметом повышенного внимания современной экологии. В целях рационального природопользования разрабатываются новые экологически безопасные технологии обезвреживания и очистки сточных вод. Одним из перспективных глубоко изученных методов деструкции органических веществ, извлечения тяжелых металлов и обеззараживания воды является применение кавитации в потоках жидкости.

Известно [1], что явление кавитации возникает при локальном понижении давления в жидкости ниже давления насыщенного пара при её пропускании через кавитационное устройство. Таким образом, в области локального понижения давления, в жидкости происходит образование микроскопических кавитационных пузырьков. В области локального повышения давления происходит их схлопывание, сопровождающееся возникновением ударных волн, приводящих к краткосрочному повыше-

**В.В. Багров,**  
кандидат технических наук, заместитель директора, НИИ энергетического машиностроения Московского государственного технического университета им. Н.Э.

Баумана  
**Д.Ю. Графов,**  
ведущий инженер, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**А.В. Десятов\*,**  
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

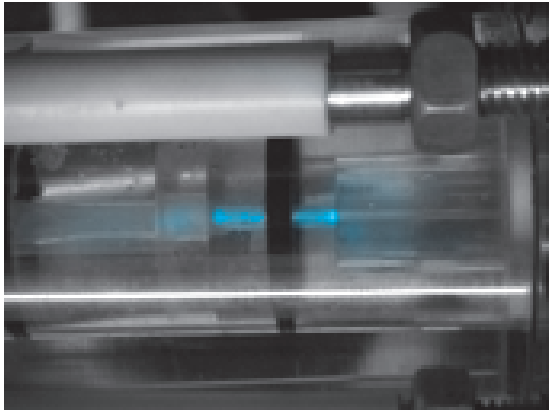
нию температуры и давления до 2500 °С и 100 атм, соответственно.

Ударные волны, образующиеся при схлопывании кавитационных пузырьков, приводят к разрыву связей в молекулах воды и образованию химически активных частиц ОН — радикалов и атомарного водорода. Впоследствии, атомы водорода и гидроксил-радикалы рекомбинируют, образуя молекулярный водород и перекись водорода. Таким образом, при наличии в воде примесей неорганической и органической природы возможно их окисление.

При кавитации в диэлектрических и проводящих каналах в технической практике известно явление электризации жидкостей и эмульсий [2]. Это явление связано с накоплением заряда статического электричества на границе жидкости и стенках канала. Последующий сток заряда с поверхности проводника в поток диэлектрической жидкости сопровождается электрическим пробоем, образованием слабоионизированной плазмы и свечением в области плазменного канала [3].

Явление кавитации с эффектом образования слабоионизированной плазмы способно обеспечить одновременное воздействие на очищаемую воду не только активных частиц, но и других факторов: ультрафиолетового излучения, озона и электрического поля. Такое комплексное воздействие может представляться весьма эффективным. Созданные в достаточных количествах активные частицы, наряду с остальными перечисленными факторами, способны интенсифицировать процессы окисления органических веществ до форм, легко подверженных биоразложению, увеличивать степень извлечения ионов тяжелых металлов в виде оксидов и гидроксидов и вызы-

\*Адрес для корреспонденции: avdesyatov@mail.ru



**Рис. 1.** Эффект триболюминесценции в кавитационной ячейке.

вать гибель болезнетворных микроорганизмов в результате разрушения их клеточных стенок [4].

## Результаты и их обсуждение

**Н**а рис. 1 представлен процесс кавитации в жидкой среде, сопровождающийся наблюдаемым эффектом триболюминесценции (свечением электростатической природы).

В спектрах люминесценции, получаемых при проведении экспериментов с использованием металлического шнека и капилляра диаметром 1,5 мм, обнаруживались полосы излучения гидроксильной группы ОН (306-330 нм), интенсивные линии излучения атомарного водорода Н (434,1 нм, 486,1 нм и 656,3 нм). В этих же спектрах люминесценции наблюдались линии излучения одно-

**Н.Е. Кручинина**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**К.А. Кутербеков**, доктор технических наук, профессор, РГП на ПХВ «Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилёва

**Т.Н. Нурахметов**, доктор технических наук, профессор, РГП на ПХВ «Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилёва

**Р.В. Якушин**, аспирант, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

кратно ионизованных атомов кислорода  $O^{II}$  в сине-фиолетовой области спектра.

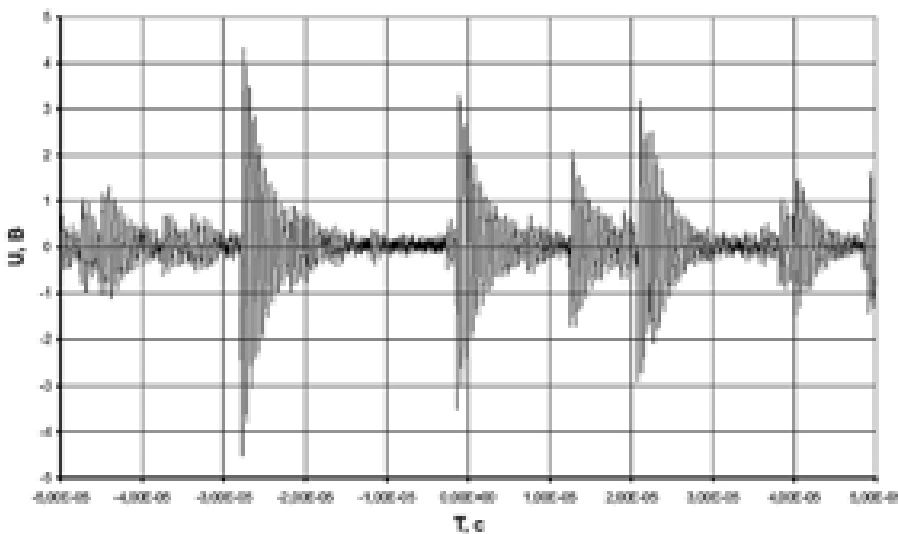
При скорости потока в канале 65 м/с, проводимости воды  $0,04 \text{ мкС/см}^2$ , при входной нагрузке 1 МОм были зарегистрированы электромагнитные импульсы (рис. 2).

Сигналы, отвечающие наведенной в рамке э.д.с., соответствуют вспышкам люминесценции микрозарядов, наблюдаемых в ячейке. Характерное время между импульсами составляет величину  $\Delta T \sim 10 \text{ мкс}$ . Затухающие периодические осцилляции сигнала определяются реактивными и активными электрическими параметрами колебательного контура, состоящего из последовательно соединенных индуктивной катушки, сопротивления и емкости входного каскада осциллографа. На основании вида сигнала, полученного на датчике с малой индуктивностью, характерную длительность электромагнитного импульса можно оценить величиной  $t \sim 10 \text{ нс}$ .

Основная задача выполненного исследования состояла в обнаружении по средствам снятия спектров химически активных частиц, способных интенсифицировать окислительно-восстановительные процессы в водной среде. Полученные данные показывают, что в спектре люминесценции наблюдались полоса излучения гидроксил-радикала (309 нм), яркие линии излучения атомарного водорода и кислорода. Спектры люминесценции не сплошные, состоят из отдельных атомарных и ионных линий и молекулярных электронных колебательно-вращательных полос.

В середине потока на участке от закручивающего устройства до расширительной камеры формировалась парогазовая каверна цилиндрической формы с диаметром, равным диаметру капилляра конфузора. Люминесценция наблюдалась вдоль всей оси конфузора, достигая максимума в капилляре. Спектр люминесценции измерялся в точке входа в капилляр, где свечение имело наибольшую яркость при визуальном наблюдении.

Наличие в спектрах люминесценции линий таких высокоактивных частиц, как ОН-радикалы, пероксид водорода ( $H_2O_2$ ),  $O^{2-}$  и  $O^-$  указывает на перспективы использования данного метода с целью деструкции органических



**Рис. 2.** Сигнал, регистрируемый электромагнитным датчиком.

веществ, содержащихся в жидких средах. Кроме того, зарегистрированы электрические импульсы, вызванные нестационарным потоком заряженных частиц, индуцирующим э.д.с. в приемной антенне. Независимо от причины появления зарядов, перенос заряженных частиц вдоль канала определяет ток, приводящий посредством индукции к сигналу э.д.с.

Важно отметить, что регистрируемый импульс тока являлся униполярным — отрицательным. Это указывает на то, что плазменный пробой в канале ячейки образуется потоком электронов, т.е. в капилляре реализуется искровой пробой с отрицательным начальным потенциалом с формированием электронной лавины, приводящей к столкновительному возбуждению и ионизации паровых частиц.

Отмечена прямая зависимость роста величины электрических импульсов с ростом интенсивности наблюдаемой люминесценции.

Известно, что воздействие кавитации способствует процессам окисления ионов металлов и образованию их малорастворимых соединений, которые могут быть легко удалены из обрабатываемой воды.

## Заключение

Таким образом, конструкционные особенности кавитационной ячейки способны интенсифицировать окислительно-восстановительные процессы в жидкости за

**Ключевые слова:** экология, водоподготовка, сточные воды, кавитация, низкотемпературная плазма

счёт проявления трибоэлектрических эффектов. Совместное воздействие кавитации и образования слабоионизированного газа (холодной плазмы) может проявить синергетический деструктивный эффект по отношению к загрязняющим веществам и микроорганизмам в воде, что требует проведения дополнительных исследований на конкретных модельных растворах.

## Литература

1. Бродский В. А. Анализ перспективных физико-химических методов обработки и обезвреживания воды, содержащей высокотоксичные химические вещества и микроорганизмы / В. А. Бродский, Е. С. Кондратьева, Р. В. Якушин, А. Ю. Курбатов, Ю. М. Артёмкина // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 2. С. 52–56.
2. Колдомасов А. И. Плазменное образование в кавитирующей диэлектрической жидкости // Журнал технической физики. 1991. Т. 61. № 2. С. 188–190.
3. Багров В. В. Вода, эффекты и технологии (монография) / В. В. Багров, А. В. Десятов, Н. Н. Казанцева, А. С. Камруков, Н. П. Козлов, А. А. Корнилова, Б. С. Ксенофонтов, А. П. Кубышкин, И. П. Кужекин, Н. В. Кулешов, Ю. А. Нагель, С. Г. Черкасов // Под ред. А. В. Десятова. М.: Изд-во ООО НИЦ «Инженер», ООО «Онико-М», 2010. 488 с.
4. Сериков Л. В. Деструкция органических веществ в растворах под действием импульсных электрических разрядов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. 59 с.

V.V. Bagrov, D.Yu. Grafov, A.V. Desyatov, N.E. Kruchinina, K.A. Kuterbekov, T.N. Nurachmetov, R.V. Yakushin

## POSSIBILITY OF INTENSIFICATION OF OXIDATION-REDUCTION PROCESSES DURING WATER TREATMENT USING CAVITATION

Application of reagentless water treatment is a currently important task of environmental control. The article is concerned with an experimental study of cavitation in high-speed liquid flows which was accompanied with generation of bubbles of a slightly ionized gas. Formation of chemically-active radicals contributing to oxidation of organic or inorganic traces in water was proved.

**Key words:** ecology, water treatment, waste water, cavitation, low-temperature plasma

# ИЗУЧЕНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ МЕГАПОЛИСОВ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ

**Проведен анализ бактериального состава водной среды города. Материалом для исследований явились данные многолетнего мониторинга поступающих на очистные сооружения и очищенных стоков. Проведен анализ новейших методов по изучению метагенома активного ила и других городских сред. Отмечено взаимное влияние подсистем водной среды мегаполиса, обусловленное обменом бактериальными сообществами. Выделены подсистемы, наиболее подходящие для осуществления селекции бактериальных сообществ: коллекторная сеть города, очистные сооружения, искусственно созданные экотопы в водоприемниках.**

## Введение

**В**одная система мегаполисов или городов, испытывающих дефицит воды, диктует принципиально новые подходы к водоочистке. Водный ресурс должен достаточно быстро восстанавливаться до нормативов питьевой воды. Реклейминг ныне становится базовым принципом для многих городов [1, 2]

Качество городских поверхностных и грунтовых вод зависит от состава (гидрохимического, гидробиологического и пр.) сточных вод. Этот состав, в свою очередь, определяется социальными, культурными, техническими и пр. особенностями городской структуры. Еще в начале 20 века С.Н.Строгановым [3] введен в научный обиход термин «физиология города». По утверждению автора качество жидкости, поступающей на очистные сооружения, определяется пищевым рационом горожан — «Городское поселение, рассматриваемое как своеобразный колониальный организм, в своем возникновении, развитии, упадке и смерти, подчинено определенным

**Н.М. Щеголькова\***, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

**М.А. Перцева**, студентка биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им М.В. Ломоносова

закономерностям. Статистика движения населения — рождаемость, заболеваемость, смертность, рост территории, движение грузов, экономическое и промышленное развитие и т. д., и т. д. — все это, несомненно, находится во взаимной связи и в зависимости от целого ряда природных факторов и, следовательно, может составить предмет научного исследования, столь же интересного, как изучение человека—элемента этой колонии.» [3]. Строганов наблюдал качество сточной жидкости г. Москвы в периоды 1903-1914 г. (нормальной жизни города); 3 года войны (1915—1917) и, наконец, с 1918 по 1922 г. — годы революции и резкого изменения социального быта города. В его работе было доказано, что в голодные годы доля белкового азота в сточной жидкости существенно снижается, что ощутимо влияет на процессы биологической очистки воды.

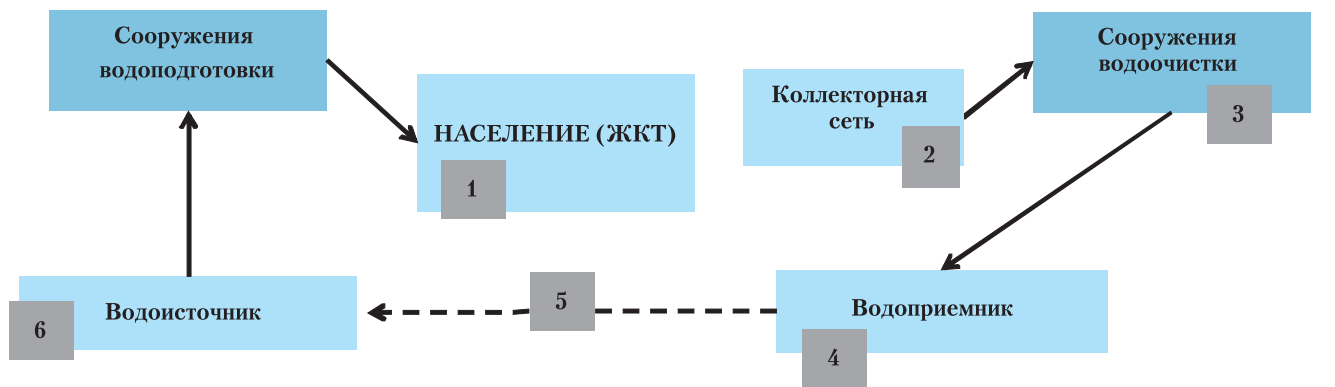
Процессы биологической очистки протекают при участии активного ила (**АИ**) (взвешенного или прикрепленного), который индивидуален для каждого города [4]. Технолог очистного сооружения учитывает видовой состав этого бактериоценоза для эффективной очистки от азота [5-7], от фосфора [8], от ксенобиотиков [9-11], пр.

Известно, что биологическая очистка воды базируется на процессах жизнедеятельности бактериальных сообществ. Выделять и описывать такие сообщества человечество училось более ста лет, с момента разработки метода биологической очистки. В последние годы появились методики и соответствующее оборудование, позволяющие наиболее полно определить видовой состав бактериоценозов: новейшая масс-спектрометрия, секвенирование нового поколения [12, 13], метод ПЦР и использование ДНК микрочипов [14, 15]. Вышеприведенные методы позволяют изучить бактериоценозы водной среды города быстро и досконально.

Суть проблемы состоит в том, что современные технологии очистки вод, в основ-

\*Адрес для корреспонденции: nshegolkova@mail.ru





**Рис. 1.** Общая структура водной системы мегаполиса. В серых квадратах отмечены места селекции бактериальных сообществ.

ном, дороги, энергозатратны, недостаточно эффективны (например, в тех случаях, когда нужно удалить ксенобиотики). На наш взгляд, без учета и использования структурных и функциональных особенностей бактериоценозов водной среды города (как системы) эти три проблемы не устраняются.

Цель работы — показать на базе многолетнего мониторинга и новейших научных достижений пути решения проблем, приведенных выше, которые с высокой вероятностью способны наметить новое научное направление.

## Материалы и методы исследования

**М**атериалом для анализа послужили данные, полученные от многолетнего наблюдения за содержанием бактерий в поступающих и очищенных водах московских сооружений очистки, а также в реке-водоприемнике очищенных вод — р. Москве. Использованы общепринятые в производственном экомониторинге методы анализа — определение содержания бактерий по посеву на МПА (гетеротрофные бактерии), на среду Эндо (колиформные бактерии).

Период наблюдения включает 1951–2003 гг. Кроме того, проведен анализ новейших материалов по изучению метагенома АИ и других городских сред.

## Результаты и их обсуждение

**Б**иологическое единство водной среды города  
Водоснабжение и водоотведение — базовые части единой системы города.

Рассмотрим этапы движения воды в процессе потребления ее мегаполисом (рис. 1). На станциях водоподготовки вода из поверхностных или подземных источников доводится до нормативного качества, после чего она поступает к потребителям.

Вода, как известно, расходуется на питьевые и санитарные нужды. После бытового использования стоки поступают в систему канализации. При этом важно отметить, что в развитых странах и в современной России стоки формируются различно: черные (собственно канализационные) и серые (воды душевых и кухонь) стоки в развитых странах и единое водоотведение у нас.) «Использованные» бытовые сточные воды следуют на станции биологической очистки. Затем очищенные стоки направляются в местный водоприемник (река, водоем, море). В случае повторного использования воды (реклеиминг) водоприемник является одновременно и водоисточником. Если же водоприемник — река, то смесь сточных и речных вод становится питьевым ресурсом городов, имеющих водозаборы ниже по течению (пунктирная линия на рис. 1).

Каждый этап движения воды характеризуется специфическим бактериальным сообществом. Основные структурные особенности бактериоценозов на каждом из этапов приведены в табл. 1. Количество бактерий для питьевой воды на выходе со станции водоподготовки и биологически очищенной воды после обеззараживания принимались в соответствии с нормативными документами (СанПиН 2.1.4.1074-01 и МУ 2.1.5.800-99, соответственно)

Качество питьевой воды — один из базовых факторов, определяющих здоровье человека. Российский СанПиН на питье-



вую воду допускает в ней некоторое количество бактерий (не более 50 в 1 мл), при этом наличие патогенов запрещается вообще. Рассмотрим теперь взаимовлияние человеческой популяции города и водной среды, используемой для нужд населения.

Из данных *табл. 1* следует, что наибольшее количество бактерий содержится в бытовых стоках и в АИ. Бактериоценоз стоков формируется в значительной мере за счет бактериоценоза желудочно-кишечного тракта (**ЖКТ**).

#### *Бактериоценоз ЖКТ жителей города*

В последние годы, опубликовано немало статей по метагеному ЖКТ жителей земли. Появление этих статей обусловлено интенсивным развитием методов качественной и количественной оценки видового состава бактериальных сообществ (**БС**). Видовой состав и функционирование БС ЖКТ вызывает повышенный научный интерес, что связано со следующими причинами: влиянием БС ЖКТ на здоровье человека и иммунитет [16-18], большим числом бактерий ЖКТ, на порядок превышающим количество клеток человека [19], варьированием видового состава БС ЖКТ в зависимости от возраста, пола и состояния здоровья людей, от их места жительства и питания [20-23].

За последние годы выявлено, что у детей до 3-х лет микробиом ЖКТ обладает рядом структурных и функциональных отличий от микробиома взрослых. Видовой состав БС ЖКТ взрослых значительно различает-

**Ключевые слова:** метагеном, активный ил, сточные воды, водная система города, физиология города

ся у жителей разных стран [22]. Например, только в ЖКТ японцев есть бактерии, производящие особые ферменты для расщепления порфирана. Это вещество содержится в красных водорослях, которые составляют важную часть рациона японцев [24]. Таким образом, БС ЖКТ каждого города уникален.

Чем выше плотность городского населения, тем значимей становится фактор селекции БС суммарного ЖКТ горожан. Возможная причина заключается в том, что ежедневно часть БС ЖКТ попадает в канализационные сточные воды, являющиеся средой обитания и субстратом для находящихся в них БС. Канализационные воды, обогащенные бактериями, далее движутся на очистные сооружения.

#### *Сезонная динамика изменения численности и видового состава БС сточных вод*

Данные многолетнего наблюдения выявили сезонную изменчивость количества и видового состава БС поступающих сточных вод в периоды 1959-1969 и 1999-2003 гг. Достоверно (*рис. 2*) показано для первого периода, что количество гетеротрофных бактерий, количество колиформных бактерий, а также доля этих бактерий в течение года различалось в 2-3 раза. В среднем доля колиформных бактерий от гетеротрофов достоверно снижалась с 18 летом до 8 % зимой.

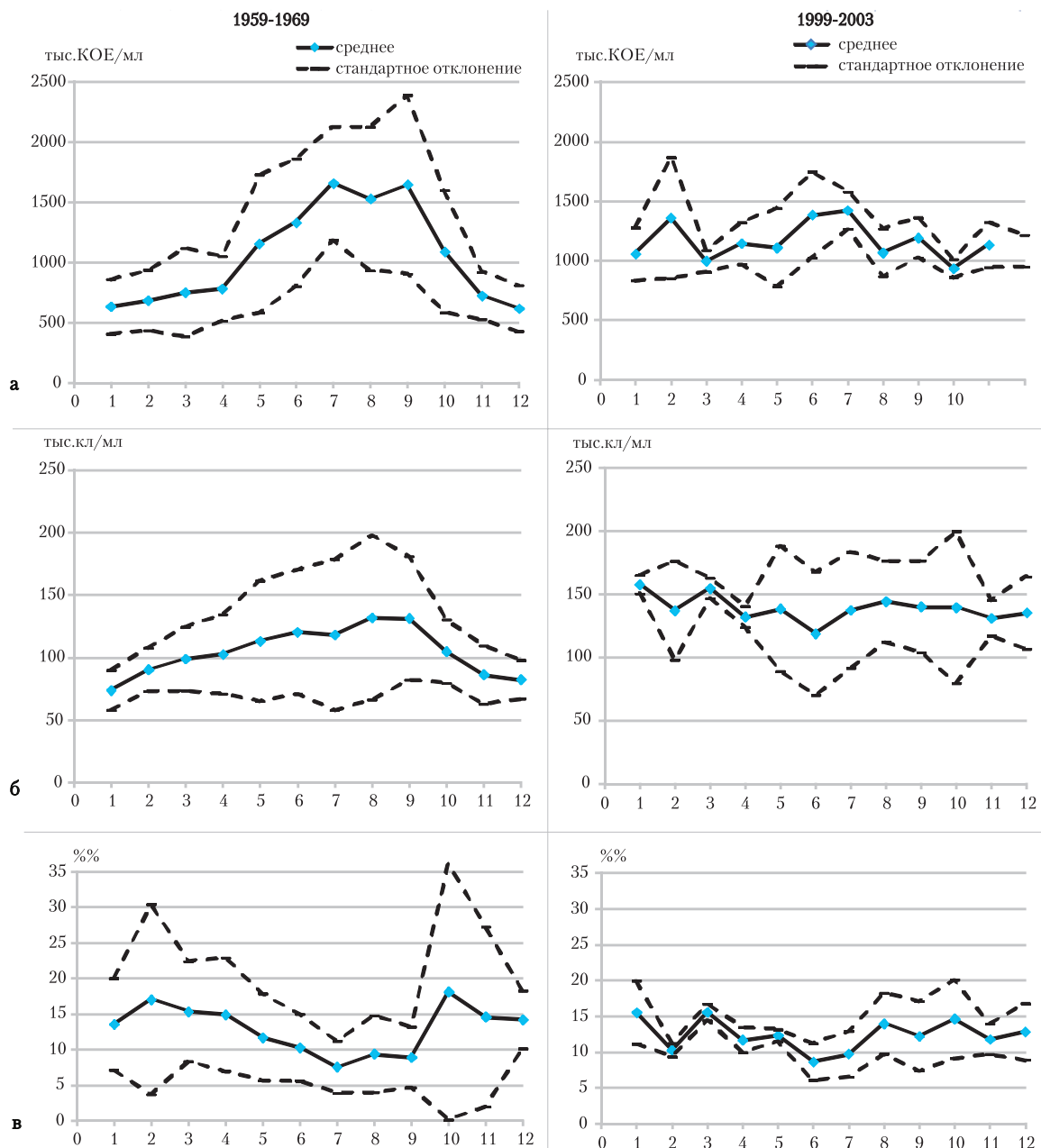
Для второго периода достоверно значимой сезонной изменчивости не наблюдалось, заметна лишь тенденция в уменьшении доли колиформных бактерий летом. Это обусловлено тем, что количество бактерий в стоках зависит от двух факторов: поступление их в бытовые сточные воды и прирост бактерий в коллекторной сети города. Поступление происходит большей частью с «черными водами». На первом графике для периода середины 20 в. (*рис. 2 а*) заметно, что летом количество поступающих гетеротрофов увеличивалось втрое. Это объясняется интенсификацией прироста бактерий при повышении температуры и дополнительным поступлением с органическими отходами. В московской климатической зоне летом этих отходов поступало в канализацию значительно больше в связи с обилием фруктов и овощей.

В первый период (середина века) достоверная сезонная неоднородность содержания в стоках колиформных бактерий, связанных с ЖКТ человека, однозначно демонстрирует прирост этих бактерий в кана-

**Таблица 1**

Характеристика бактериальных сообществ на разных этапах движения воды.

Этапы	Количество гетеротрофных бактерий по посеву на МПА (тыс. КОЕ /мл)
Водоисточники (поверхностные)	≤ 0,15
Питьевая вода на выходе со станции водоподготовки (СанПиН 2.1.4.1074-01)	≤ 0,00005
Желудочно-кишечный тракт человека	≥ 10000
Поступающая сточная вода на сооружения очистки	800-2000
АИ	≥ 10000
Биологически очищенная вода без обеззараживания	15-100
Биологически очищенная вода после обеззараживания (МУ 2.1.5.800-99)	≤ 0,001
Вода водоприемника ниже створа смешения	≥ 15



**Рис. 2.** Сезонная динамика структуры бактериоценозов, поступающих на очистное сооружение стоков по данным наблюдений поступающих сточных вод в периоды с 1959 по 1969 и с 1999 по 2003 гг.: а – содержание бактерий на среде МПА (гетеротрофы); б – содержание бактерий на среде Эндо (бактерии колиформные); в – отношение (%) колиформных бактерий от общего числа гетеротрофов.

лизационных трубах и каналах. Последний график для периода 1959-1969 гг. (рис. 2 в) свидетельствует о том, что суммирование этих трех процессов (прирост как гетеротрофных, так и колиформных бактерий и увеличение поступления гетеротрофов летом) приводило к сезонности структуры поступающего бактериоценоза в стоках города.

Выявленная нами сезонная неоднородность фиксировалась до середины 90-х 20 в., после чего летний и зимний периоды

практически перестали различаться, а средний уровень поступления гетеротрофных бактерий стал выше. Объяснить изменения, произошедшие в 90-е годы, можно следующим. В 2007 г. (продолжая концептуальный подход С.Н. Строганова) было показано, что работа канализационной системы во многом определяется «физиологией» города [25]. В «перестроечные» годы нагрузка на очистные сооружения по биоокисляемому органическому веществу и азоту сокращалась аналогично тому, что наблюдал

Таблица 2

Сравнение родового состава бактерий ЖКТ и АИ

	Родовой состав бактерий	АИ [26]	ЖКТ [22]
1	<i>Acidovorax</i>	да	нет
2	<i>Alicyciphilus</i>	да	да
3	<i>Anaeromyxobacter</i>	да	да
4	<i>Candidatus</i>	да	нет
5	<i>Cupriavidus</i>	да	да
6	<i>Dechloromonas</i>	да	да
7	<i>Dyadobacter</i>	да	да
8	<i>Escherichia</i>	да	да
9	<i>Leptothrix</i>	да	да
10	<i>Lutiella</i>	да	нет
11	<i>Marivirga</i>	да	да
12	<i>Methylocystis</i>	да	нет
13	<i>Methylosinus</i>	да	нет
14	<i>Nitrosomonas</i>	да	да
15	<i>Nitrospira</i>	да	да
16	<i>Nitrosovibrio</i>	да	нет
17	<i>Paracoccus</i>	да	да
18	<i>Ralstonia</i>	да	да
19	<i>Riemerella</i>	да	да
20	<i>Vibrio</i>	да	да

С.Н. Строганов в революционный и военный период начала 20 в. Так, с 1989 по 1999 гг. нагрузка по органическому веществу и общему азоту уменьшилась на 30 %. Период середины 90-х годов 20 в. характеризовался как время смены социально-бытовых показателей города. Менялись многие моющие препараты, бытовая химия, продукты питания и др. факторы, влияющие на качество поступающей воды. Сегодня в Москве наличие/отсутствие овощей и фруктов перестало быть сезонным фактором и, одновременно с этим, сезонная динамика содержания бактерий в стоках, поступающих на очистные сооружения, сгладилась. И если ранее температура являлась базовым фактором в приросте биомассы БС, то ныне равномерное (в среднем) поступление субстрата нивелировало температурный фактор. Таким образом, если коллекторную сеть рассматривать как проточный реактор, формирующий БС, то с уверенностью можно утверждать, что видовой состав этого БС до сих пор практически не изучался.

*Видовой состав АИ очистных сооружений в зависимости от видового состава ЖКТ горожан*

Новейшие методы позволили изучить родовой состав бактерий ЖКТ и АИ [26]. Публикаций на данную тему пока не достаточно. Однако их хватило для оценочного анализа родового состава бактерий ЖКТ и АИ. В табл. 2 приведены основные роды бактерий, населяющих АИ, и наличие/отсутствие этих родов в ЖКТ горожан. Из 20 родов БС, обнаруженных в АИ, 14 функционируют в ЖКТ.

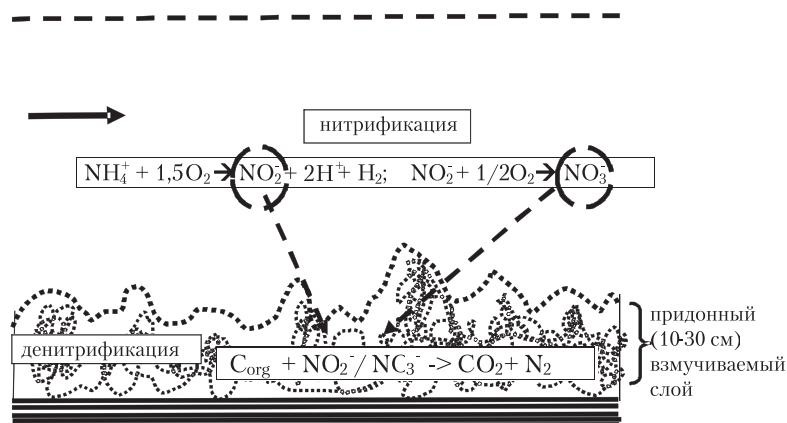
Роль этих бактерий в ЖКТ и АИ различна и в данной статье не рассматривается. Для нашей работы важно их наличие/отсутствие в конкретных БС.

Из ЖКТ эти бактерии поступают на очистные сооружения и селекционируются, после чего выполняют важнейшую работу по удалению органики и азота из сточных вод. Состав БС ЖКТ, в свою очередь, зависит от субстрата, т.е. структуры и качества питания жителей (что подтверждали примеры, приведенные выше).

*Процессы самоочищения в водоприемнике в зависимости от видового состава бактерий биологически очищенных сточных вод*

Сточные воды, как правило, рассматриваются как агент химического влияния на реки и водоемы, в то время как стоки содержат также активную биоту (бактерии, простейшие, грибы, микроводоросли). Речь, в данном случае, идет о биологически очищенных сточных водах. Их влияние на процессы самоочищения стало очевидным лишь в последние годы. На основании многолетнего наблюдения р. Москвы сделаны балансовые расчеты удаления азота из реки [27, 28]. Показано, что в годы поступления стоков, содержащих бактерии-нитрификаторы, река в нижнем течении очищалась от азота до 80 % от общего поступления.

Система удаления азота из реки работает следующим образом. Денитрификация и анаммокс (процессы, удаляющие азот из реки в атмосферу), протекают: 1) в анаэробном режиме (в донных отложениях и в придонных слоях воды), 2) при постоянном поступлении окисленных форм азота (нитраты, нитриты), 3) при селекции специфического бактериоценоза. Второе условие выполняется при одновременном протекании нитрификации в толще воды и процессов удаления азота в донных отложениях. При учете низких скоростей роста бактерий-нитрификаторов, селекция нитрифицирующих бактериоценозов в реках происходит при наличии исходной биомассы бактерий-нитрификаторов. В те годы, когда бакте-



**Рис. 3.** Река как проточный нитри-денитрификационный реактор.

рии-нитрификаторы не могли быть селективированы на очистных сооружениях (из-за недостаточного времени пребывания, в связи с токсичностью поступающих вод, по др. причинам), река от азота практически не очищалась.

Нами было показано, что река может функционировать как эффективный проточный реактор с нитрификацией в верхней толще воды и денитрификацией (и/или анаммоксом) в постоянно взмучиваемом слое придонных илов (рис. 3). Именно бактерии-нитрификаторы очистных сооружений «запускают» работу этого реактора. В результате процесса денитрификации из реки, предположительно, удаляются и ксенобиотики, опасные органические соединения, созданные человеком, а не природой [29-34]. Поступление бактерий-нитрификаторов из очистных сооружений, таким образом, является механизмом тонкой настройки экосистемных процессов в реке [35].

Ранее нами была показана роль зарегулирования реки в увеличении разнообразия биотопов [36]. Формирование зон с застойным режимом позволило увеличить «возраст» бактериальных сообществ в речных биотопах и повысить самоочищающую способность реки — т.е. река-водоприемник является одним из мест, пригодных для формирования мест селекции БС (рис. 1).

Общее количество бактерий в очищенных стоках неоднородно в течение года (рис. 4). Летом их число выше, чем зимой. Видовой состав также меняется сезонно, но исследовать подобную неоднородность позволяют только новейшие биологические методы, появившиеся в последние годы.

#### *Селекция бактериальных сообществ в водной урбозкосистеме и экомониторинг*

В данной работе мы продемонстрировали бактериальное единство водной среды города: БС водоисточника с БС ЖКТ горожан, ЖКТ горожан с АИ сооружений очистки, БС АИ с сообществом водоприемника, и, наконец, замыкая цепочку, БС водоприемника с БС водоисточника. Многие пока нуждаются в тщательном изучении, которое позволит качественно улучшить и удешевить процесс водоподготовки. Используя новейшие биологические методы, уже сейчас возможно продвинуться в этом научном направлении.

Практические перспективы указанного научного направления, как нам представляется, очевидны.

На рис. 1 отмечены подсистемы, где уже осуществляется селекция БС. Единственная из приведенных подсистем, где селекция осуществляется целенаправленно (а не стихийно), — очистное сооружение бытовых



**Рис. 4.** Сезонная динамика содержания гетеротрофных бактерий в биологически очищенных стоках (без обеззараживания).



стоков. Технические решения по осуществлению целенаправленной селекции гидробионтов в водоемных источниках и водоприемниках (реках, водохранилищах) уже разработаны. Это, так называемые, биоплато и другие фито-очистные системы (системы с обязательным присутствием водных растений). Их все шире применяют для очистки природных водоемов. Представляется, что и в других водных подсистемах города такая селекция осуществима. Например, в коллекторной сети города, где сточные воды находятся от нескольких часов до суток.

В качестве агента очистки воды все чаще используются бактериальные препараты. С учетом целостности, а иногда и частичной замкнутости бактериальной системы мегаполиса структура наиболее эффективных (для очистки воды) бакпрепаратов должна подбираться специфично для каждой географической зоны.

Используя введенное С.Н.Строгановым понятие «физиология города», подход к производственному мониторингу очистных сооружений, принципиально меняется. Например, малоизвестно, что по концентрации метаболитов этилового спирта (этилсульфата), содержащихся в поступающих на очистку сточных водах, определяется количество спиртного, выпитого в городе [37]. Изучая сточные воды как продукт «физиологии города», можно разработать биологические критерии, характеризующие: питание жителей (например, удельное содержание консервантов в продуктах), состояние коллекторной сети (по соотношению аэробных/ анаэробных организмов или по наличию в стоках специфических для почв бактерий), т.п.

## Заключение

**П**одсистемы водной среды мегаполиса оказывают взаимное влияние друг на друга посредством обмена бактериальными сообществами. Показано, что сходство родового состава бактерий ЖКТ жителей и бактериального сообщества, осуществляющего очистку стоков (АИ), составляет около 70%.

Биологическая очистка стоков основана на селекции БС, которая целенаправленно осуществляется на очистных сооружениях. Новейшие биологические методы (масс-спектрометрия, секвенирование нового поколения, метод ПЦР) позволяют подробно исследовать особенности различных БС мегаполиса для того, чтобы осуществлять их направленную селекцию для более эффективной и менее энергозатратной очистки водной среды. Подсистемы, наиболее подходящие для осуществления подобной селекции: коллекторная сеть города, очистные сооружения, искусственно созданные экотопы в водоемных источниках и водоприемниках.

## Литература

1. Michael Saunders F. Climate change and management of water recycling & reclamation systems / *Climate Change: Global Risks, Challenges and Decisions* // OP Publishing. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2009. Vol.6. P.1755–1307.
2. Haw Cheng NG. Water Treatment in Singapore/ *Water Treatment & Wastewater Recycling, Systems in Singapore*. 22 February 2010. Электронный ресурс: <http://www.globaltrade.net>.
3. Строганов С. Н. Питание Москвы в 1903–1922 г.г. по наблюдениям над сточной жидкостью. М.: Тип. М. К. Х., 1923. 32 с.
4. Хенце М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы / Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. М.: Мир, 2004. 480 с.
5. Grunditz C. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter* / Grunditz, C. & Dalhammar, G. // *Water Research*. 2001. Vol.35. P. 433–440.
6. Third, K.A. The CANON System (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under Ammonium Limitation: Interaction and Competition between Three Groups of Bacteria / Third, K.A., Sliemers, O., Kuenen, J.G. & Jetten, M.S.M. // *System & Applied Microbiology*. 2001. Vol. 24, P.588–596.
7. Степанов С. В. Исследование технологии нитри-денитрификации для очистки нефтесодержащих сточных вод / Степанов С. В., Швецов В. Н., Морозова К. М., Беляков А. В., Блинкова Л. А. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2013. № 5. С. 50–56
8. Janssen P.M.J. Biological Phosphorus Removal / Janssen P.M.J., Meinema K., van der Roest H.F. // *Manual for design and operation*. IWA Publishing. 2002. 210 p.
9. Elder D.J.E. The bacterial degradation of benzoic and benzenoid compounds under anaerobic conditions: Unifying trends and new perspectives / Elder D.J.E., D.J. Kelly. // *Microbiology Reviews*. 1994. Vol.13. P.441–468.
10. Ficker M. Molecular Characterization of a Toluene-Degrading Methanogenic Consortium / Ficker M., Krastel K., Orlicky St., Edwards E. // *Applied and Environmental microbiology*. 1999. Vol. 65. № 12. P.5576–5585.
11. Kleerebezem R. The role of benzoate in anaerobic degradation of terephthalate / Kleerebezem R., Look W. Hulshoff Pol, Gatzke Lettinga // *Applied and Environmental microbiology*. 1999. Vol.65. № 3. P.1161–1167
12. Ansorge WJ. Next-generation DNA sequencing techniques // *New Biotechnol*. 2009 Vol.25 № 4. P.195–203.
13. Metzker M. Sequencing technologies – the next generation // *Nature Reviews Genetics* 2010. Vol.11. P. 31–46.
14. Leung Yuk Fai Fundamentals of cDNA microarray data analysis / Leung Yuk Fai, Cavalieri Duccio // *TRENDS in Genetics*. 2003. Vol.19. № .11. P. 649–659.
15. Shalon D. A DNA microarray system for analyzing complex DNA samples using two-color fluorescent probe hybridization / Shalon D, Smith S.J., Brown P.O. // *Genome Res*. 1996. Vol.6. № 7. P.639–645

16. Gillevet P. Quantitative assessment of the human gut microbiome using multitag pyrosequencing / Gillevet, P., Sikaroodi, M., Keshavarzian, A., Mutlu, E. // *Chemistry & biodiversity*. 2010. Vol. 7. № 5. P. 1065–1075.
17. Guarner F. Gut flora in health and disease / Guarner F., Malagelada J.R. // *Lancet*. 2003. Vol. 360. № 8. P. 512–519.
18. Neish A.S. Microbes in gastrointestinal health and disease // *Gastroenterology*. 2009. Vol. 136. P. 65–80.
19. Qin J. A human gut microbial gene catalogue established by metagenomic sequencing / Qin J., Li R., Raes J., Arumugam M., Burgdorf K. // *Nature*. 2010. № 4. P. 59–65.
20. Arumugam M. Enterotypes of the human gut microbiome. / Arumugam M., Harrington E.D., Foerstner K.U., Raes J., Bork P. // *Nature*. 2011. Vol. 473. № 12. P. 174–80.
21. Wu G.D. Linking long-term dietary patterns with gut microbial enterotypes / Wu G.D., Chen J., Hoffmann C., Bittinger K., Chen Y.Y. // *Science*. 2011. № 7. P. 105–108.
22. Yatsunenko T. Human gut microbiome viewed across age and geography / Yatsunenko T., Rey F.E., Manary M.J., Trehan I. // *Nature*. 2012. № 14. P. 222–227.
23. Young-Do Nam. Comparative analysis of Korean human gut microbiota by barcoded pyrosequencing / Young-Do Nam, Mi-Ja Jung, Seong Woon Roh, Min-Soo // 2011. Электронный ресурс: <http://www.plosone.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pone.0022109>.
24. Hehemann J-H. Transfer of carbohydrate-active enzymes from marine bacteria to Japanese gut microbiota / Hehemann J-H., Correc G., Barbeyron T., Helbert W., Czjzek M., Gurvan M. // *Nature*. 2010. Vol. 464. P. 908–912.
25. Щеголькова Н.М. Влияние города на формирование экологического состояния реки Москвы (исторический аспект) // *Водные ресурсы*. 2007. Т. 34. № 2. С. 238–248.
26. Yu K. Metagenomic and metatranscriptomic analysis of microbial community structure and gene expression of activated sludge / Yu K., Zhang T. // *PLoS One*. 2012. Электронный ресурс: <http://www.plosone.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pone.0038183>.
27. Щеголькова Н.М. Роль московских очистных сооружений в самоочищении р.Москвы по азоту / Щеголькова Н.М., Козлов М.Н., Данилович Д.А., Мойжес О.В. // *Экология и промышленность России*. 2007. № 3. С.40–43.
28. Щеголькова Н.М. Охрана загрязненной реки: интенсификация самоочищения и оптимизация водоотведения / Щеголькова Н.М., Веницианов Е.В. М.: РАСХН.2011. — 388 с.
29. Her J.J. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/ nitritedenitrification and carbon breakthrough / Her J.J., Huang J.S. // *Biores. Technol.* 1995. Vol. 54. № 1. P. 45–51.
30. Casella S. Potential of denitrifiers for soil environment protection / Casella S., Payne W.J. // *FEMS Microbiol. Lett.* 1996. Vol. 140. № 1. P. 1–8.
31. Manuel Clarens Effects of nitrogen oxides and denitrification by *Pseudomonas stutzeri* on acetotrophic methanogenesis by *Methanosarcina mazei* / Manuel Clarens, Nicolas Bernet, Jean-Philippe Delgenès, René Moletta // *FEMS Microbiology Ecology*. 1998. Vol. 25, P.271–276.
32. Liu S.M.. Influence of redox potential on the anaerobic biotransformation of N-heterocyclic compounds in anoxic freshwater sediments / Liu S.M., Jones W.J., Rogers J.E. // *Abstr. Gen. Meet. Am. Soc. Microbiol.* 1993. Vol. 93. P. 368.
33. Tenuta M. Denitrification following herbicide application to a grass sward / Tenuta M., Beauchamp E.G. // *Can. J. Soil Sci.* 1996. Vol. 76. № 1. P. 15–22.
34. Kibret Mulugeta Characterization of a phenol degrading mixed population by enzyme assay / Kibret Mulugeta, Somitsch Walter, Robra Karl-Heinz // *Water Res.* 2000. Vol. 34. № 4. P. 1127–1134.
35. Щеголькова Н.М. Тонкая настройка экосистемы реки в экстремальных условиях // Сб. докладов Международной конференции «Управление водно-ресурсными системами в экстремальных условиях». М., 2008. С. 345–346.
36. Щеголькова Н.М. Роль селекции бактериоценозов в самоочищении реки мегаполиса от азота // Материалы Международной научной конференции «Проблемы устойчивого функционирования водных и наземных экосистем». Ростов-на-Дону. 2006. С. 484–488.
37. Козлов М. Надежный биомаркер. Определение потребления алкоголя в Москве по результатам анализа специфических метаболитов в сточной жидкости / Козлов М., Кевбрина М., Щеголькова Н., Аксенов А. // *ВодаMagazine*. 2013. № 3. С.22–25.

N.M. Shchegolkova, M.A. Pertseva

## STUDY AND REGULATION OF A CITY HYDROSPHERE: NEW APPROACHES

An analysis of bacterial composition of a city hydrosphere was carried out. The research material was data of a long-time monitoring of waste water influent into treatment facilities and purified. New information about studies of an activated sludge metagenom and other city environment was analyzed. A cross impact of city hydrosphere subsystems due to exchange of bacterial communities was revealed. The most relevant subsystems for bacterial community selection such as a collection network, treatment facilities and artificially made ecotopes were recommended.

**Key words:** metagenom, activated sludge, waste water, water system of city, urbo-metabolism



# ИЗМЕНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СМЕРТНОСТИ ЗООПЛАНКТОНА КУРШСКОГО ЗАЛИВА В УСЛОВИЯХ АНОМАЛЬНО ЖАРКОГО ЛЕТА 2010 г.

**В 2007-2010 гг. были исследованы показатели смертности зоопланктона Куршского залива. В условиях аномально жаркого лета 2010 г. наблюдался неблагоприятный кислородный режим и массовое развитие токсичных синезеленых водорослей, что приводило к существенному возрастанию доли мертвых особей в зоопланктоне. В июле 2010 г. были зафиксированы максимальные за весь период исследований значения доли мертвых особей. На акватории Куршского залива формировались «заморные зоны» – участки с пониженной численностью, биомассой и продукцией зоопланктона, на которых были отмечены максимальные показатели его смертности. Возрастание доли мертвых особей происходило не одинаково в разных таксономических группах; одними из самых устойчивых были взрослые циклопы, но их младшие возрастные стадии оказались более чувствительными, поэтому в конечном итоге происходило снижение количественных показателей как чувствительных, так и устойчивых к «цветению» воды видов.**

## Введение

**Ф**акт изменения климата за последнее столетие можно считать доказанным. Данные метеорологических наблюдений свидетельствуют о том, что за последние 100 лет средняя температура поверхности Земли выросла на 0,74 °С, причем темпы ее роста увеличиваются. Вместе с тем все больше ученых поддерживают гипотезу антропогенного характера наблюдаемых изменений климата [1].

2010 г. стал в Северном полушарии Земли самым теплым за 120 лет регулярных метеорологических наблюдений, в этом году в це-

лом по полушарию была самая теплая весна и самое жаркое лето [2]. Аномально высокие летние температуры были зафиксированы как в Европе, так и на большей части России [3, 4]. По некоторым данным лето 2010 г. в Европе стало самым жарким за последние 500 лет [5]. В России в целом по стране было самое жаркое в истории лето. В мае и июле среднемесячная температура достигла абсолютного максимума, а в июне и августе заняла 2-ю строку среди экстремально высоких значений в ранжированных рядах с 1891 г. [2].

Куршский залив представляет собой крупную мелководную (площадь 1584 км<sup>2</sup>, объем 6,2 км<sup>3</sup>, средняя глубина 3,8 м) пресноводную лагуну Балтийского моря, подверженную сильному антропогенному воздействию. Водоем имеет важное рыбохозяйственное и рекреационное значение. Продолжающееся эвтрофирование залива провоцирует «гиперцветения» воды при массовом развитии синезеленых водорослей, биомасса которых в отдельные годы значительно превышала уровень, обуславливающий вторичное загрязнение водоема [6]. В последнее годы повторяемость «гиперцветений» возросла [7]. В период «гиперцветения» – в июле-сентябре – в фитопланктоне в массе развиваются потенциально токсичные виды фитопланктона [8]. Рядом исследователей в воде Куршского залива были обнаружены токсины синезеленых водорослей [8-10].

Доля мертвых особей, которая является показателем смертности зоопланктона – важный индикатор, отражающий состояние экосистемы Куршского залива [11-13]. В исследованиях проводившихся на акватории Куршского залива было показано, что доля мертвых особей значительно увеличивается в момент массового развития токсичных синезеленых водорослей и после их отмирания, однако в годы, когда они проводились не от-

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

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

мечалось аномально высоких температур в летний период.

Целью данного исследования было изучение влияния условий экстремально теплого лета 2010 г. на изменение показателей смертности зоопланктона Куршского залива.

## Материалы и методы исследования

Исследования зоопланктона Куршского залива проводили на протяжении четырех лет в 2007-2010 гг. В центральной части водоема исследования осуществляли ежемесячно с апреля по октябрь на 6 станциях стандартных наблюдений АтлантНИРО. Кроме того, в июле 2010 г. был выполнен рейс в северо-восточной части Куршского залива в районе пос. Мысовка в момент «гиперцветения» воды, вызванного массовым развитием

## Ключевые слова:

Куршский залив, зоопланктон, доля мертвых особей, «цветение» воды, синезеленые водоросли, аномально жаркое лето 2010 г.

синезеленых водорослей. Пробы отбирали батометром Ван-Дорна объемом 6 л с глубин 0,5, 1,5 и 3,0 м. Для концентрации зоопланктона использовали планктонную сеть из мельничного газа №70. Сразу после отбора проб с целью дифференциации зоопланктона на живой и мертвый осуществлялось его окрашивание анилиновым голубым красителем [14-16]. Окрашивание производилось на борту судна, что исключало дополнительную гибель зоопланктона в результате транспортировки проб. После окрашивания пробы зоопланктона промывали и фиксировали по стандартной методике 4 % формалином с сахарозой [17]. Обработку проб осуществляли стандартным счетным методом [18, 19], при этом живые (неокрашенные и частично окрашенные) и мертвые (полностью окрашенные) зоопланктоны учитывались отдельно [14]. В качестве показателей смертности зоопланктона использовали долю численности или биомассы мертвых особей от суммарной численности или биомассы зоопланктона [20]. Всего за период исследования было собрано и обработано около 800 проб зоопланктона.

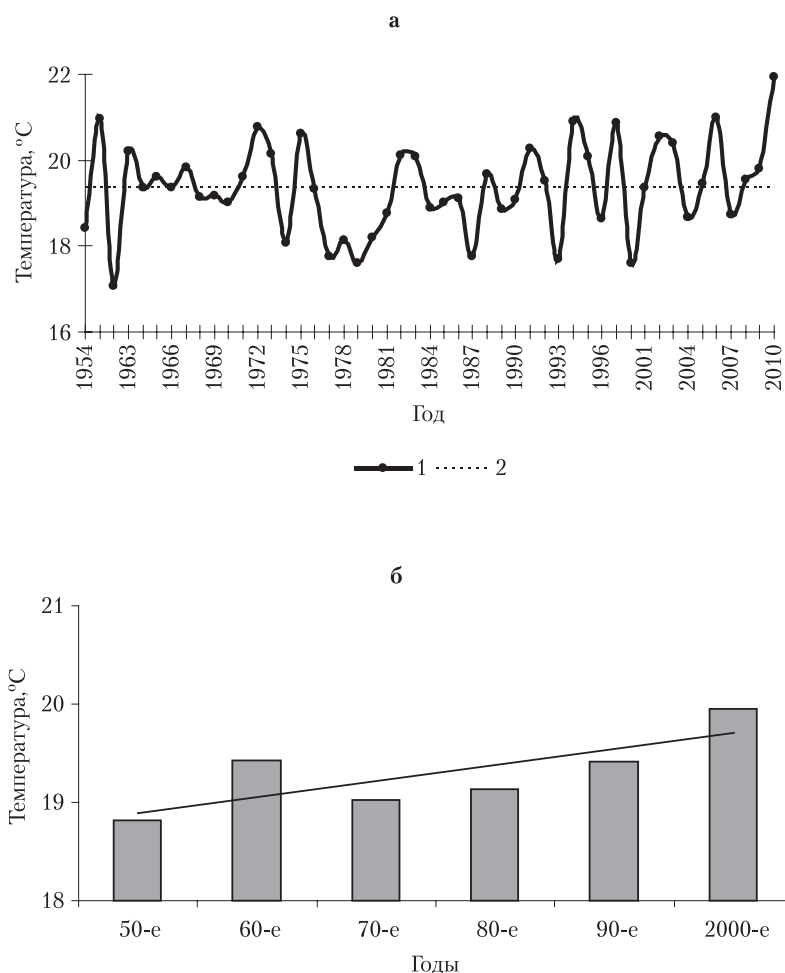


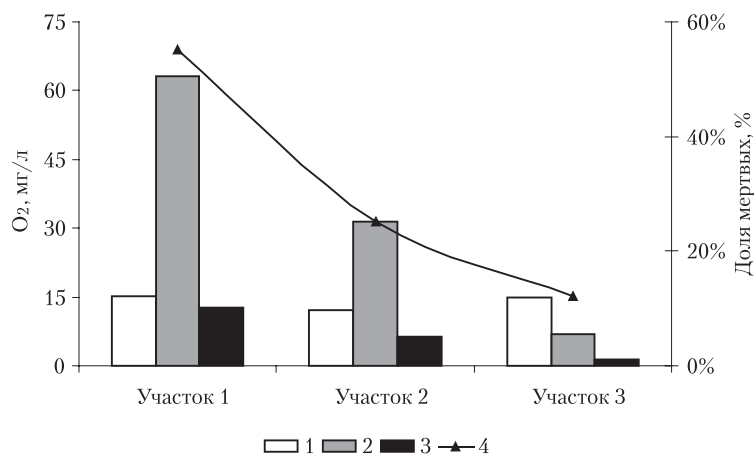
Рис. 1. Многолетняя динамика средней за июль-август температуры воды Куршского залива: а — изменения средней по годам температуры (1 — среднегодовая температура, 2 — средняя за 1954-2010 гг.); б — изменение средней по десятилетиям температуры.

## Результаты и их обсуждение

В период аномально жаркого лета, которое отмечалось в России и Европе в 2010 г., наблюдалось существенное возрастание температуры воды Куршского залива. В среднем за июль-август 2010 г. температура воды Куршского залива была самой высокой за более чем 50-летний период регулярных гидрометеорологических наблюдений на этом водоеме (рис. 1 а). Если судить о средней за июль-август температуре в многолетнем аспекте, то, начиная с 50-х годов прошлого века, наблюдается постепенное увеличение температуры, которая достигла своих максимальных значений в первое десятилетие 21 века (рис. 1 б), что соответствует общей тенденции потепления климата.

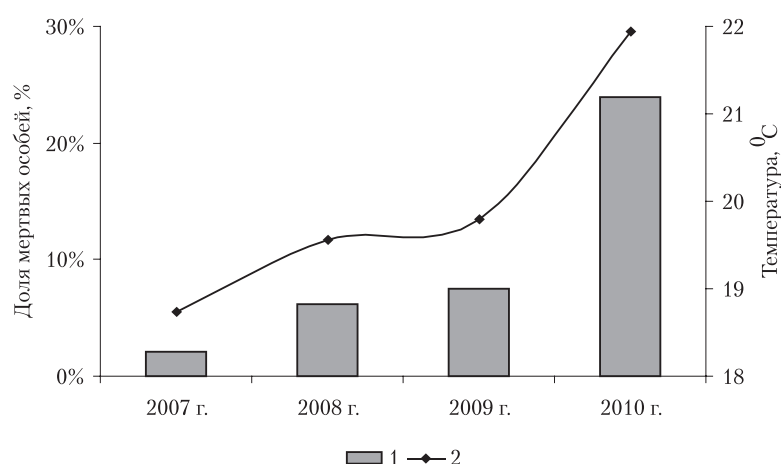
Такая аномально высокая температура привела к массовому развитию потенциально токсичных синезеленых водорослей до состояния «гиперцветения» воды. После массового развития происходило отмирание фитопланктона и в водоем поступало большое количество органических веществ, что приводило к его вторичному загрязнению и недостатку кислорода.

В июле 2010 г. с целью более подробного изучения влияния «гиперцветения» воды на кислородный режим водоема и показате-



**Рис. 2.** Изменение содержания кислорода (мгО<sub>2</sub>/л) (1), БПК<sub>5</sub> (2), БПК<sub>1</sub> (3) (мгО<sub>2</sub>/л) и доли мертвых особей от численности зоопланктона (в %) (4) на участках с разной интенсивностью «гиперцветения» воды в период массового развития синезеленых водорослей.

ли смертности зоопланктона в дополнение к стандартным был проведен рейс в северо-восточной части российской зоны Куршского залива. В этом районе исследования выполнены на трех участках: на мелководном, непосредственно в зоне пятна «цветения», где также визуально было отмечено скопление мертвой рыбы (участок 1), в более глубоководной зоне на некотором удалении от пятна «цветения», где уже не отмечалось такого массового скопления фитопланктона и почти не было отмечено мертвой рыбы (участок 2) и в районе впадения в Куршский залив одного из рукавов р. Неман, где не было отмечено массовых скоплений фитопланктона и



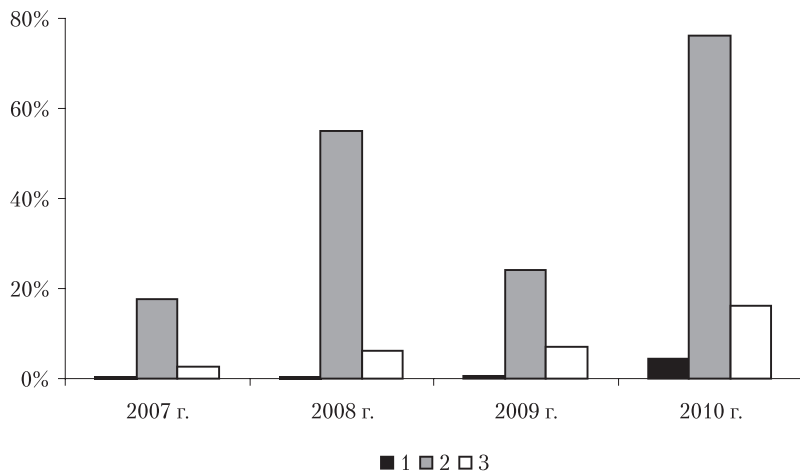
**Рис. 3.** Изменения доли мертвых особей от численности зоопланктона Куршского залива в июле-августе 2007-2010 гг.: 1 — доля мертвых особей в зоопланктоне, 2 — средняя за июль-август температура воды.

мертвой рыбы (участок 3). Кислородный режим на всех исследованных участках находился в удовлетворительном состоянии, основные различия между участками были в содержании органических веществ, что отражает такой показатель как биохимическое потребление кислорода за 1 (БПК<sub>1</sub>) и 5 сут (БПК<sub>5</sub>) (рис. 2).

БПК было максимальным на участке 1 и достигало значений, близких к наблюдаемым в сточных водах, на участке 2 оно было в 2 раза ниже, а на участке 3 — в 9 раз ниже, чем на участке 1. Если рассматривать показатель БПК<sub>1</sub> в зоне пятна «цветения», то можно отметить, что он сопоставим с содержанием кислорода в этой зоне, таким образом за сутки может потребляться весь кислород и создаются бескислородные условия, губельные для всего живого. Скорее всего, это происходит в предутренние часы. Аналогичные условия наблюдались локально в прибрежной зоне Куршского залива в 2002 г., когда при нагонных ветрах в прибрежной зоне скапливался и массово отмирал фитопланктон, что приводило к полному отсутствию кислорода и заморам рыб [6]. Однако в 2010 г. такие условия наблюдались уже не локально в прибрежье, а на довольно обширном участке акватории Куршского залива, на котором активно ведется промысел.

Доля мертвых особей в зоопланктоне также была максимальной на участке 1, где отмечалось пятно «цветения», составляя в самом центре пятна «цветения» 65 %, а на его краю 48 %. На участке 2 доля мертвых особей была значительно ниже, минимальных значений достигая на участке 3, в районе впадения р. Неман. Таким образом, показатели смертности зоопланктона были наибольшими на участке с максимальным развитием потенциально токсичных синезеленых водорослей, на котором в ночной период могут наблюдаться бескислородные условия и отмечен замор рыб, минимальны показатели смертности зоопланктона были в районе влияния р. Неман, где не отмечалось столь массового развития синезеленых водорослей, а также наблюдался более благоприятный кислородный режим.

В целом на российской части акватории Куршского залива в июле-августе 2010 г. доля мертвых особей в зоопланктоне была максимальной за все годы исследований, при этом четко прослеживается зависимость доли мертвых особей от температуры воды в эти месяцы (рис. 3). В среднем за вегетационный период 2010 г. по сравнению с други-



**Рис. 4.** Межгодовые изменения минимальной (1), максимальной (2) и средней за вегетационный период (3) доли мертвых особей от численности зоопланктона Куршского залива.

ми годами исследований также наблюдались максимальные значения доли мертвых особей в зоопланктоне Куршского залива (рис. 4). В июле 2010 г. на станции, расположенной в западной части акватории Куршского залива, были зафиксированы максимальные за весь период исследований значения доли мертвых особей от численности и биомассы зоопланктона — 76,2 % и 62,0 %, соответственно; ранее максимальная зафиксированная за 2007-2009 гг. доля мертвых особей составляла 47,8 % [13].

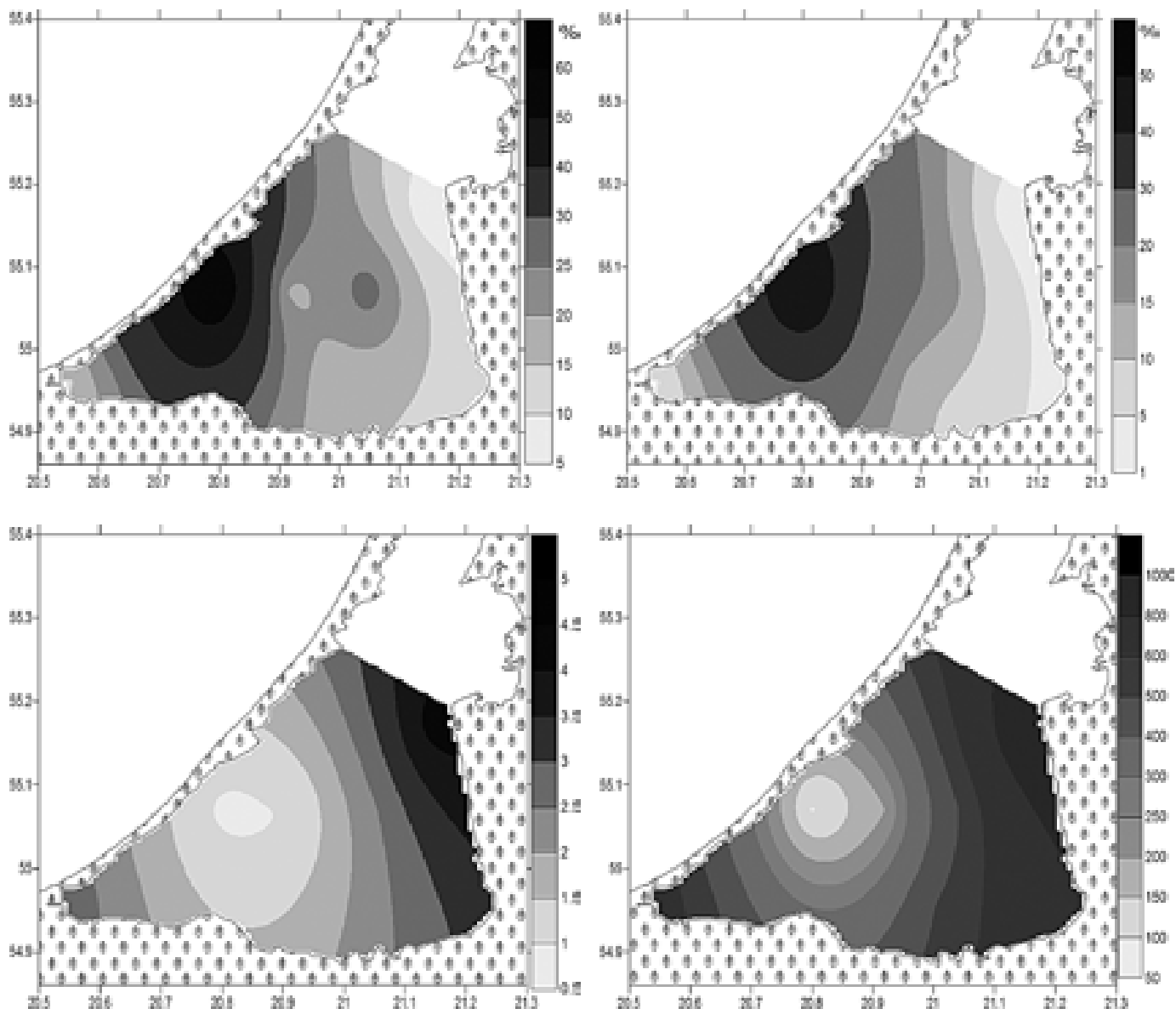
Массовое скопление и последующее отмирание фитопланктона, доминирующие виды которого являются токсичными или потенциально токсичными, приводит к ухудшению кислородного режима Куршского залива, массовой гибели зоопланктона и возникновению так называемых «заморных зон» — участков, на которых отмечается пониженная биомасса и продукция зоопланктона. Особенно ярко это явление было выражено в июле-августе 2010 г. В этот период на обширной акватории в западной части Куршского залива, примыкающей к национальному парку «Куршская коса», отмечалась высокая доля мертвых особей от численности и биомассы зоопланктона, которая была в 3-4 раза выше, чем на оставшейся части акватории. На этом же участке наблюдались минимальные значения численности, биомассы и продукции зоопланктона, при этом численность и биомасса зоопланктона были в 2-3 раза ниже, а продукция в 5-6 раз ниже, чем на остальной части Куршского залива (рис. 5).

В момент массового развития токсичных синезеленых водорослей доля мертвых осо-

бей возрастает не одинаково как среди отдельных видов, так и среди таксономических групп зоопланктона Куршского залива. Наиболее чувствительными к влиянию «цветения» воды являются крупные ветвистоусые ракообразные из р. *Daphnia*, некоторые виды мелкоразмерных коловраток, науплии веслоногих ракообразных, более устойчивы мелкоразмерные ветвистоусые ракообразные и каляниды, наиболее устойчивы некоторые виды коловраток, особенно хищные, и циклопы [13]. В 2010 г. доля наиболее чувствительных к «цветению» воды видов снижалась с 76-87 % в мае-июне до 7-39 % в июле-августе, в то же время отмечалось возрастание доли среднеустойчивых и устойчивых видов от численности и биомассы зоопланктона.

Согласно прогнозам потепление в Северном полушарии (в Европе и Северной Америке) будет наблюдаться в летний период за счет увеличения дневных температур [21], при этом аномально жаркие условия будут регистрироваться все чаще и будут все продолжительнее по времени [22]. По результатам 11 климатических моделей было показано, что вероятность повторения экстремально жаркого лета 2010 г. больше всего на западе и востоке (северо-запад России, отчасти — страны Балтии) Европы [5]. Потепление климата в большей степени влияет на внутренние воды, чем на океаны [21]. Таким образом, оно должно в первую очередь сказаться именно на внутренних водоемах Европы, к которым относится и Куршский залив.

Массовое развитие синезеленых водорослей, которое отмечается в Куршском заливе, угрожает его экосистеме и оказывает влияние на все ее компоненты. Последствия массового развития токсичных синезеленых водорослей, такие как отравление и гибель водных беспозвоночных, рыб, птиц, зверей и даже людей были зафиксированы как в Прибалтийских странах, так и в других регионах мира [23-30]. Рядом авторов было показано, что темп роста и интенсивность фотосинтеза синезеленых водорослей, и в частности родов *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Microcystis* и *Oscillatoria*, формирующих основу фитопланктона в момент «цветения», напрямую зависит от температуры воды [24, 31]. При повышении температуры преимущество получают токсичные формы фитопланктона, к тому же при более высокой температуре наблюдается максимальная продукция токсинов [32-36]. Вследствие этого



**Рис. 5.** Пространственное распределение доли мертвых особей от численности (а) и биомассы (б) зоопланктона, биомасса, в г/м<sup>3</sup> (в) и продукция, в кал/м<sup>3</sup> (г) зоопланктона Куршского залива в июле-августе 2010 г.

изменение климата в сторону его потепления может привести к повышению угрозы вредоносных цветений воды при массовом развитии синезеленых водорослей, что приводит к гибели живых организмов [37-39].

В 2001-09 гг. средняя за лето температура воды колебалась в пределах 17,4-19,8 °С, а в 2010 г. составляла 20,7 °С. В Куршском заливе наибольший вклад цианобактерий (до 82 %) в суммарную биомассу фитопланктона отмечался в годы, когда средняя температура воды за лето превышала 19 °С [8]. За последнее время одним из годов, когда на акватории Куршского залива отмечались высокие температуры воды в летний период, был 2002 г., когда летом наблюдалось массовое

развитие синезеленых водорослей, которые локально скапливались в прибрежной зоне, где было зафиксировано полное отсутствие кислорода и заморы рыб [6].

В 2010 г. на акватории Куршского залива наблюдался еще больший, нежели в 2002 г., прогрев воды и вследствие этого создавались еще более экстремальные условия. Было отмечено массовое развитие токсичных и потенциально токсичных синезеленых водорослей, повышенное содержание органических веществ, в результате разложения которых могло происходить значительное ухудшение кислородного режима водоема, вплоть до полного отсутствия кислорода, что создавало крайне неблагоприятные условия



для существования гидробионтов. Наблюдалась гибель рыбы, а также значительное возрастание показателей смертности зоопланктона. Доля мертвых особей в зоопланктоне Куршского залива в июле-августе 2010 г. достигала своих максимальных за весь период исследований величин, что является следствием нескольких причин. Пусковым механизмом этого явления стала экстремально высокая температура воздуха, которая привела к значительному увеличению температуры воды Куршского залива. Это, в свою очередь, явилось причиной массового развития синезеленых водорослей, переходящего в «гиперцветение» воды. При массовом развитии синезеленых водорослей и их отмирании происходило попадание в воду залива как их токсинов, так и избытка органических веществ, ухудшение газового режима водоема вплоть до полного отсутствия кислорода. Таким образом, причиной массовой гибели зоопланктона и рыб стало, во-первых, ухудшение кислородного режима и, во-вторых, влияние токсинов синезеленых водорослей.

В июле-августе 2010 г. на части акватории залива формировались так называемые «заморные зоны» — участки с большой долей мертвых особей (до 76 %) и пониженной численностью, биомассой и продукцией зоопланктона. Биомасса и продукция на этих участках была характерна для олиготрофных вод, т.е. была на крайне низком уровне, в результате создавались напряженные трофические условия для рыб-планктофагов и молоди рыб, которые, в основном, питаются зоопланктоном. Подобные «заморные зоны» формировались в Кременчугском вдхр. при массовом развитии синезеленых водорослей [40]. Участки, на которых были отмечены наибольшие относительные показатели смертности зоопланктона, являются зонами стагнации, т.е. в них наблюдается минимальная проточность, а грунты представлены илами [41].

Влияние условий аномально теплого лета 2010 г. на водные экосистемы и, в частности, на планктонные сообщества было отмечено и другими авторами [42], но при этом не рассматривалось влияние высоких температур на показатели смертности зоопланктона.

Доля мертвых особей возрастает не одинаково в разных таксономических группах зоопланктона, что связано с их большей или меньшей устойчивостью к влиянию токсичных водорослей и бескислородным условиям [13, 43]. В результате в момент массового развития токсичных водорослей в июле-августе 2010 г. наблюдалось снижение численности и биомассы наиболее чувствительных видов и увеличение доли устойчивых и среднеустойчивых видов. Наиболее устойчивыми как к бескислородным условиям, так и к влиянию токсинов синезеленых водорослей являются циклопы, которые должны за счет этого получать значительное преимущество по сравнению с другими группами зоопланктона, однако этого не

происходило в полной мере. Вслед за вспышкой развития циклопов в момент массового развития синезеленых водорослей в июле-августе 2010 г., их численность и биомасса резко снижались. Это происходит из-за того, что на младших возрастных стадиях циклопы более чувствительны как к недостатку кислорода, так и к влиянию токсинов, что в конечном итоге не дало этой таксономической группе занять доминирующее положение.

## Заключение

**В** летний период (в июле-августе) 2010 г. вследствие аномально высоких температур воздуха наблюдалось существенное возрастание температуры воды Куршского залива, которая была самой высокой за более чем 50-летний период регулярных гидрометеорологических наблюдений на этом водоеме. Такая аномально высокая температура привела к еще более массовому, чем в предыдущие годы, развитию токсичных и потенциально токсичных синезеленых водорослей до состояния «гиперцветения» воды. После массового развития происходило отмирание фитопланктона и в водоем поступало большое количество органических веществ, наблюдалось его вторичное загрязнение и недостаток кислорода. Все это привело к значительному возрастанию доли мертвых особей, в июле-августе 2010 г. средняя по заливу доля мертвых особей в зоопланктоне была максимальной за все годы исследований, в июле 2010 г. были зафиксированы максимальные за весь период исследований абсолютные значения доли мертвых особей. На обширной акватории в западной части Куршского залива, примыкающей к национальному парку «Куршская коса», формировались так называемые «заморные зоны» — участки, на которых отмечались максимальные показатели смертности зоопланктона, и были значительно понижены численность, биомасса и продукция зоопланктона. Максимальные доли мертвых особей были зафиксированы в зонах стагнации, где, вероятно, может наблюдаться полное отсутствие кислорода; отмечено повышенное содержание органических веществ и были визуально зафиксированы заморы рыб; минимальные доли мертвых особей были отмечены на проточных участках, на которых сказывается влияние рек Неман и Дейма с благоприятным кислородным режимом, более низким содержанием органических веществ, на которых не было отмечено заморы рыбы. Возрастание доли мертвых особей происходило не одинаково в разных таксономических группах, поэтому в июле-августе 2010 г. значительно снижалась доля чувствительных к влиянию токсичных водорослей и недостатку кислорода видов, и возрастала доля среднеустойчивых и устойчивых видов. Одними из самых устойчивых являются взрослые циклопы, но в цикле их развития имеются уязвимые места, в частности, на науплиаль-



ных и младших копепоидитные стадиях циклопы более подвержены воздействию токсинов и чувствительны к недостатку кислорода, поэтому в конечном итоге происходило снижение количественных показателей как чувствительных, так и устойчивых к «цветению» видов.

## Литература

1. Climate Change 2007: Synthesis Report Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.) IPCC, Geneva, Switzerland, 2007. 104 p.
2. Бирман Б. А. Основные погодно-климатические особенности Северного полушария Земли. 2010 г. / Б. А. Бирман, Т. В. Бережная // Аналитический обзор. М.: ГУ ГМЦ РФ. 2011. 60 с.
3. Hansen J. Global surface temperature change / J. Hansen, R. Ruedy, M. Sato, K. Lo // *Reviews of Geophysics*. 2010. V. 48. P. 1–29.
4. Dole R. Was there a basis for anticipating the 2010 Russian heat wave? / R. Dole, M. Hoerling, J. Perlwitz, J. Eischeid, P. Pegion, T. Zhang, X. W. Quan, T. Xu, D. Murray // *Geophys. Res. Lett.* 2011. V. 38. P. 1–5.
5. Barriopedro D. The Hot Summer of 2010: Redrawing the temperature record map of Europe / D. Barriopedro, E. M. Fischer, J. Luterbacher, R. M. Trigo, R. Garcia-Herrera // *Science*. 2011. V. 332. № 6026. P. 220–224.
6. Александров С. В. Первичная продукция и показатели фитопланктона как критерии эвтрофирования Куршского залива Балтийского моря / С. В. Александров, О. А. Дмитриева // *Вод. ресурсы*. 2006. Т. 33. № 1. С. 104–110.
7. Александров С. В. Первичная продукция планктона в лагунах Балтийского моря (Вислинский и Куршский заливы). Калининград: АтлантНИРО, 2010. 228 с.
8. Белых О. И. Идентификация токсигенных цианобактерий рода *Microcystis* в Куршском заливе Балтийского моря / О. И. Белых, О. А. Дмитриева, А. С. Гладких, Е. Г. Сорокикова // *Океанология*. 2013. Т. 53. № 1. С. 78–87.
9. Кармайкл В. В. Циклические пептидные гепатотоксины из пресноводных цианобактерий (синезеленых водорослей), собранных в цветущих водоемах Украины и европейской части России / В. В. Кармайкл, В. М. Чернаенко, И. Эванс // *ДАН*. 1993. Т. 330. № 5. С. 659–661.
10. Paldavičiene A. Toxic cyanobacteria blooms in the Lithuanian part of the Curonian Lagoon / A. Paldavičiene, H. Mazur-Marzec, A. Razinkovas // *Oceanologia*. 2009. V. 51 (2). P. 203–216.
11. Семенова А. С. Изменение показателей зоопланктона Куршского залива в период «гиперцветения» синезеленых водорослей // *Вода: химия и экология*. 2009. № 9. С. 2–6.
12. Семенова А. С. Доля мертвых особей в зоопланктоне Куршского залива как показатель качества воды // *Вода: химия и экология*. 2010. № 6. С. 2–7.
13. Семенова А. С. Доля мертвых особей в зоопланктоне Куршского залива Балтийского моря // *Биология внутренних вод*. 2011. № 3. С. 35–44.
14. Дубовская О. П. Оценка количества мертвых особей рачкового зоопланктона в водоеме с помощью окрашивания проб анилиновым голубым: методические аспекты применения // *Журнал Сибирского Федерального университета. Сер. Биология*. 2008. № 2. С. 145–161.
15. Seepersad B. Use of aniline blue for distinguishing between live and dead freshwater zooplankton / B. Seepersad, R. W. Crippen // *J. Fish. Res. Board Canada*. 1978. V. 35. № 10. P. 1363–1366.
16. Bickel S. L. Use of aniline blue to distinguish live and dead crustacean zooplankton composition in freshwaters / S. L. Bickel, K. W. Tang, H. P. Grossart // *Freshwater Biol.* 2008. V. 54. № 5. P. 971–981.
17. Haney J. F. Sugar-coated *Daphnia*: A preservation technique for Cladocera / J. F. Haney, D. J. Hall // *Limnol. Oceanog.* 1973. V. 18. № 2. P. 331–333.
18. Киселев И. А. Планктон морей и континентальных водоемов. М.: Наука, 1969. Т. 1. 657 с.
19. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция. Л.: Гос. НИИ озер. и реч. рыб. хоз-ва, 1984. 33 с.
20. Дубовская О. П. Сезонная динамика численности живых и мертвых особей зоопланктона в небольшом пруду и некоторые варианты оценки смертности / О. П. Дубовская, М. И. Гладышев, В. Г. Губанов // *Журнал общей биологии*. 1999. Т. 60. № 5. С. 543–555.
21. Christensen J. H. Regional climate projections. / J. H. Christensen, B. Hewitson, A. Busuioc, A. Chen, X. Gao, I. Held et al. // *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Eds S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor & H. L. Miller), Cambridge University Press, Cambridge, 2007. U.K. P. 847–940.
22. Meehl G. A. Global climate projections / G. A. Meehl, T. F. Stocker, W. D. Collins, P. Friedlingstein, A. T. Gaye, J. M. Gregory et al. // *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Eds S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor & H. L. Miller), Cambridge University Press, Cambridge, 2007. U.K. P. 747–845.
23. Falconer I. R. Algal toxins and human health // *The handbook of environmental chemistry*, J. HRUBEC, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 5 Part C Quality and treatment of drinking water II. Berlin, 1998. P. 53–82.
24. Chorus I. Toxic Cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management / I. Chorus, J. Bartram. L.; N.Y.: E & FN Spon, 1999. 400 p.
25. Briand J-F. Health hazards for terrestrial vertebrates from toxic cyanobacteria in surface water ecosystems / J-F. Briand, S. Jacquet, C. Bernard, J-F. Humbert // *Vet. Res.* 2003. V. 34. P. 361–377.

26. Sigee D.C. Freshwater microbiology: biodiversity and dynamics interactions of microorganisms in the freshwater environment. Chichester: Wiley, 2005. 524 p.
27. Stewart I. Cyanobacterial poisoning in livestock, wild mammals and birds – an overview / I. Stewart, A.A. Seawright, G.R. Shaw // *Adv. Exp. Med. Biol.* 2008. V. 619. P. 613–637.
28. Vasconcelos V. Eutrophication, toxic cyanobacteria and cyanotoxins: when ecosystems cry for help // *Limnetica*. 2006. V. 25. № 1–2. P. 425–432.
29. Mancini M. Cyanobacterial bloom and animal mass mortality in a reservoir from Central Argentina / M. Mancini, C. Rodriguez, G. Bagnis, A. Liendo, C. Prosperi, M. Bonansea, J.G. Tundisi // *Braz. J. Biol.* 2010. V. 70. № 3. P. 841–845.
30. Ferrão-Filho A.S. Cyanotoxins: bioaccumulation and effects on aquatic animals / A.S. Ferrão-Filho, B. Kozłowski-Suzuki // *Marine Drugs*, 2011. № 9., P. 2729–2772.
- Robarts R.D. Temperature effects on photosynthetic capacity, respiration, and growth rates of bloom-forming cyanobacteria / R.D. Robarts, T. Zohary // *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*. 1987. V. 21. P. 391–399.
31. Van der Westhuizen A.J. Effect of temperature and light on the toxicity and growth of the blue-green alga *Microcystis aeruginosa* (UV-006) / A.J. Van der Westhuizen, J.N. Eloff // *Planta*. 1985. V. 163. P. 55–59.
32. Rapala J. Anatoxin<sub>a</sub> concentration in *Anabaena* and *Aphanizomenon* under different environmental conditions and comparison of growth by toxic and non-toxic *Anabaena* strains, a laboratory study / J. Rapala, K. Sivonen, R. Luukkainen, S.I. Niemela // *J. Appl. Phycol.* 1993. V. 5. P. 581–591.
33. Davis T.W. The effects of temperature and nutrients on the growth and dynamics of toxic and non-toxic strains of *Microcystis* during cyanobacteria blooms / T.W. Davis, D.L. Berry, G.L. Boyer, C.J. Gobler // *Harmful Algae*. 2009. Vol. 8. P. 715–725.
34. Delpla I. Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production / I. Delpla, A. – V. Jung, E. Baures, M. Clement, O. Thomas // *Environment International*. 2009. V. 35. P. 1225–1233.
35. O’Neil J.M. The rise of harmful cyanobacteria blooms: The potential roles of eutrophication and climate change / J.M. O’Neil, T.W. Davis, M.A. Burford, C.J. Gobler // *Harmful Algae*. 2012. V. 14. P. 313–334.
36. Jöhnk K.D. Summer heat waves promote blooms of harmful cyanobacteria / K.D. Jöhnk, J. Huisman, J. Sharples, B. Sommeijer, P.M. Visser, J.M. Stroom // *Global Change Biology*. 2008. V. 14. № 3. P. 495–512.
37. Paul V.J. «Global warming and cyanobacterial harmful algal blooms» / Cyanobacterial Harmful Algal Blooms: State of the Science and Research Needs // *Advances in Experimental Medicine and Biology*. 2008. V. 619. P. 239–257.
38. Paerl H.W., Huisman J. Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms / H.W. Paerl, J. Huisman // *Environmental Microbiology Reports*. 2009. V. 1. № 1. P. 27–37.
39. Брагинский Л. П. «Пятна цветения», нагонные массы, выбросы синезеленых водорослей и происходящие в них биологические процессы / Л. П. Брагинский и др. // «Цветение» воды. Сб.ст. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 92–149.
40. Ferrarin C. Hydraulic regime-based zonation scheme of the Curonian Lagoon / C. Ferrarin, A. Razinkovas, S. Gulbinskas, G. Umgiesser, L. Bliudziute // *Hydrobiologia*. 2008. V. 611. P. 133–146.
41. Kopylov A.I. Influence of anomalous high water temperatures on the development of the plankton community in the Middle Volga reservoirs in summer 2010 / A.I. Kopylov, V.I. Lazareva, N.M. Mineeva, T.S. Maslennikova, Y.V. Stroinov // *Dokl. Biol. Sci.* 2012. V. 442. № 1. P. 133–135.
42. Семенова А. С. «Цветение» синезеленых водорослей как одна из причин повышения смертности зоопланктона Куршского залива Балтийского моря / А. С. Семенова, О. А. Дмитриева // *Бюллетень МОИП. Отдел Биологический*. 2010. Т. 118. № 6. С. 32–38.

A.S. Semenova

## CHANGE OF ZOOPLANKTON DEATH RATE IN THE CURONIAN LAGOON UNDER CONDITIONS OF THE RUSSIAN HEAT WAVE IN 2010

Zooplankton death rate in the Curonian lagoon was studied in 2007-2010. It was shown that unfavourable oxygen conditions and explosive development of cyanobacteria occurred in the Russian heat wave in 2010 that led to strong growth of zooplankton death rate. Maximum death rates for all time were detected in July 2010. «Dead zones» in the Curonian Lagoon were detected. These zones of the Curonian lagoon were characterized by decreased zooplankton population, biomass and productivity. A growth of death rate varied for different taxonomic groups. Some of the most withstanding were adult cyclops but their more young stages were more sensitive.

**Key words:** the Curonian Lagoon, zooplankton, rate of dead individuals, water bloom, Cyanophyta, 2010 Russian heat wave.

# НАКОПЛЕНИЕ РТУТИ в МЫШЦАХ и ТЕМПЫ РОСТА ОКУНЯ (*Perca fluviatilis linnaeus*) из ОЗЕР ПОЛИСТОВО- ЛОВАТСКОГО ВЕРХОВОГО БОЛОТНОГО МАССИВА

**Исследована зависимость темпов роста окуня от уровней накопления ртути в мышцах рыб из озер Полистово-Ловатского верхового болотного массива. Установлено, что окунь из озер, для которых характерно повышенное содержание ртути в мышцах рыб (0,45 мг/кг), в первые годы жизни растет быстрее по сравнению с окунем из озер, где содержание металла в мышцах низкое (0,2 мг/кг). В старших возрастных группах ситуация меняется на противоположную.**

## Введение

**П**овышенное содержание ртути в рыбе из слабоминерализованных и закисленных озер, удаленных от промышленных источников металла, отмечено во многих странах северного полушария, включая Россию [1-4].

Основными причинами, определяющими высокие уровни накопления ртути в мышцах рыб, из водоемов, не имеющих локальных источников загрязнения металлом, принято считать высокую степень заболоченности водосборного бассейна [5], низкие значения рН воды [6] и низкий темп роста рыб [7].

Окунь — один из эврибионтных видов рыб. Ему свойственно широкое географическое распространение и обитание в водоемах с различными условиями. Темп его роста связан с характером питания [8]. В природ-

**Т.Б. Камшилова\***, научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

**В.Т. Комов**, доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

**В.А. Гремячих**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

ных и антропогенно закисленных озерах окунь — единственный представитель ихтиофауны [9]. В озерах с повышенной степенью гумификации, кислотности и высоким уровнем содержания ртути в рыбах обитает, так называемая, «тугорослая» форма окуней. Установлено, что для этих рыб характерны изменения белкового, пептидного и липидного обмена [10].

Анализ зависимости темпа роста от накопления ртути в природных популяциях рыб ранее не проводился.

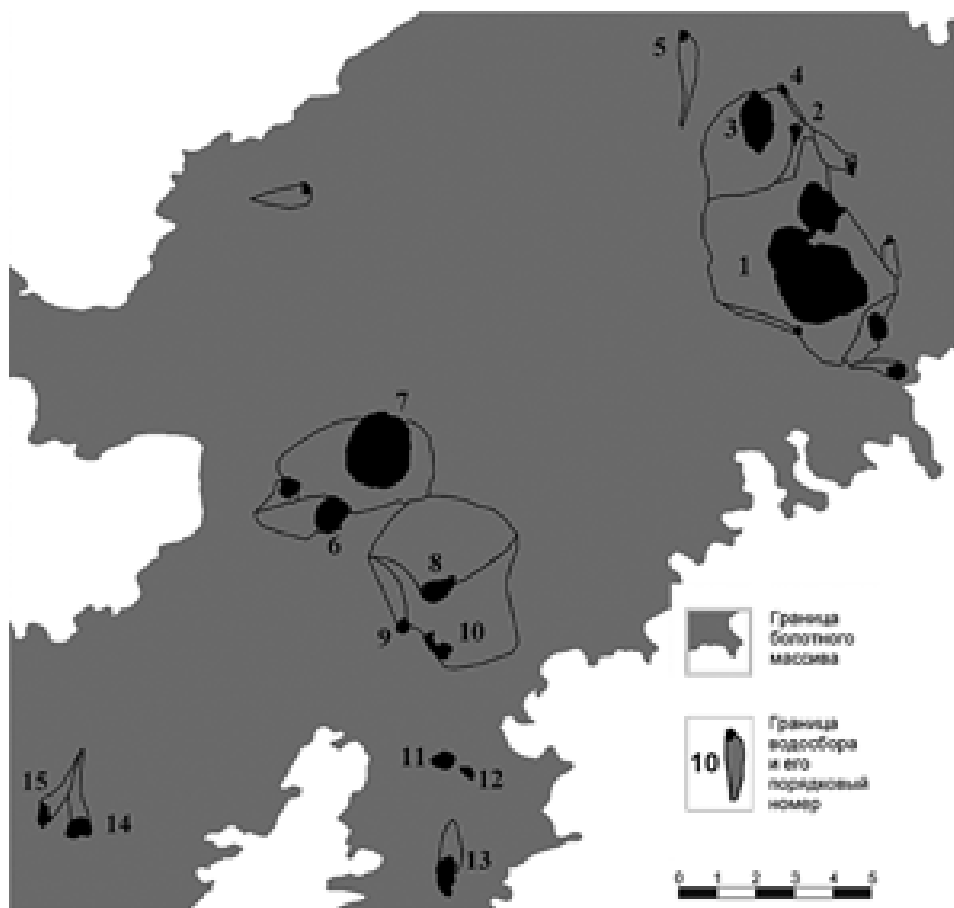
Цель работы — исследовать связь темпа роста окуня (*Perca fluviatilis* L.) и уровней накопления ртути в мышцах рыб из озер Полистово-Ловатского верхового болотного массива.

## Материалы и методы исследования

**И**сследования проводили в 2005 и 2006 гг. на 15 озерах Рдейского (Новгородская обл.) и Полистовского заповедников (Псковская обл.) (57°00'-57°30' с.ш., 30°30'-31°10' в.д.) (рис. 1).

Все озера объединяет то, что территории их водосборных бассейнов заболочены и не выходят за пределы охраняемой зоны, что исключает локальное техногенное загрязнение. Большинство озер представляют собой малые и очень малые водоемы площадью менее 1 км<sup>2</sup>, самые крупные — не более 8 км<sup>2</sup>. Это бессточные, реже сточные озера с максимальными глубинами 1-5 м. Большинство озер сильно гумифицированы, цветность воды в некоторых из них превышает 400 град. Преобладающие значения рН воды озер в течение года лежат в пределах 4,5-5,5. (табл. 1).

\*Адрес для корреспонденции: ktb@ibiw.yaroslavl.ru



**Рис.1.** Схема частных внутриболотных водосборов озер Полистово-Ловатской болотной системы.

Материал добывали ставными сетями и удочкой, затем помещали в полиэтиленовые пакеты и замораживали до  $-4-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В таких условиях рыбу хранили до определения в ней ртути.

В лаборатории рыбу взвешивали, измеряли ее длину от начала рыла до конца чешуйного покрова и определяли пол. Чтобы избежать возможного вторичного загрязнения ртутью процедуру размораживания и препарирования проводили в эмалированных кюветах. С этой же целью весь инструмент и стеклянную посуду после каждой пробы мыли 5-10 % азотной кислотой и ополаскивали дистиллированной водой. Из каждой рыбы вырезали 2-4 г скелетных мышц с левой стороны под спинным плавником. Пробу мышц от каждой рыбы делили на две части и делали по три определения из каждой пробы мокрого озоления. Для этого навеску в 1-2 г после взвешивания заливали (в стеклянном стаканчике) смесью азотной кислоты и перекиси водорода в соотношении 1:1 и оставляли в вытяжном шкафу до полного растворения пробы и прекращения пенообразования (FAO/SIDA, 1983).

После охлаждения раствор доводили до 25 мл дистиллированной водой и 1-2 мл использовали для определения общего содержания ртути на анализаторе Юлия 5-К с использованием резонансной линии 253,7 нм. В качестве восстановителя применяли двуххлористое олово. Стандартом служил сертифицированный биологический материал (мышцы акулы) с содержанием ртути 4,64 и 2,14 мг/кг сухой массы (DORM-2; DOLT-2), полученный в Институте химии окружающей среды (Канада). Для каждой рыбы проводили шесть измерений. Различия между повторностями составляли в среднем 5,7 % (в пределах 1,7-9,7 %).

Для определения возраста рыб использовали жаберные крышки. Возрастная группа рыб определялась числом полных лет. Проанализировано 311 экземпляров окуня из 15 озер заповедника. В ходе предварительного анализа озера были

разделены на три группы. Первую группу составили озера, где среднее содержание ртути в мышцах окуней не превышало 0,2 мг/кг сырой массы, т.е. в пределах фоновых значений (Домшинское, Корниловское, Роговское, Островистое, Долгое, Русское). Для второй — от 0,2 до 0,45 мг/кг (Глубокое, Чудское, Глухое, Рдейское, Круглое); в третью вошли озера, где содержание ртути в рыбе превышало 0,45 мг/кг (Большое и Малое Горецкие, Березайка, Межницкое).

Достоверность различий оценивали методом однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA, LSD-тест,  $p = 0,05$ , если не указано иное). Результаты представлены в виде средних значений и их доверительных интервалов. Статистическую обработку данных проводили с использованием программ Excel и Statgraphics Plus.

## Результаты и их обсуждение

### Размерно-весовые характеристики окуня и содержание ртути в мышечной ткани

Длина рыб во всей выборке варьировала от 9 до 26 см, масса тела от 14 до 300 г и возраст от 2 до 6 лет. Средние значения этих

Таблица 1

Характеристика исследуемых озер

№	Озеро	Площадь озера, км <sup>2</sup>	pH	Цветность, град.	Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	Бассейн реки
1	Рдейское	8,93	4,4-4,9	260-494	25,82	Редья
2	Березайка	0,14	4,1	139	0,77	Редья
3	Чудское	1,62	4,5-5,4	242-388	8,49	Редья
4	Глубокое	0,07	5,0	139	0,19	Редья
5	Глухое	0,07	4,2	484	1,13	Порусь
6	Межницкое	0,97	4,7-4,8	126-327	3,01	Порусь
7	Русское	4,29	5,1-5,3	94-272	12,44	Порусь
8	Домшинское	0,61	4,8-5,9	180-455	10,11	Хлавица
9	Корниловское	0,15	4,7-5,0	227-310	1,26	Хлавица
10	Островистое	0,40	4,4-5,7	174-624	9,46	Хлавица
11	Большое Горецкое	0,26	4,4-5,3	73-173	0,30	-*
12	Малое Горецкое	0,09	4,3-4,9	53-101	0,12	-*
13	Роговское	0,56	4,5-5,6	147-331	1,34	Тупичинка
14	Круглое	0,43	4,8	308	1,20	Хлавица
15	Долгое	0,23	4,7	330	0,90	Полисть

Примечание: -\* бессточные озера

показателей между рыбами из трех групп озер статистически достоверно не отличались (12,6; 12,8; 12,7 см и 37; 34; 33 г, соответственно). Однако внутри каждой возрастной группы различия были. Окунь из третьей группы озер в возрасте 2 и 3 года имели самую большую среднюю длину тела и достоверно отличались от выборки рыб из первой группы озер. Промежуточные значения показателей

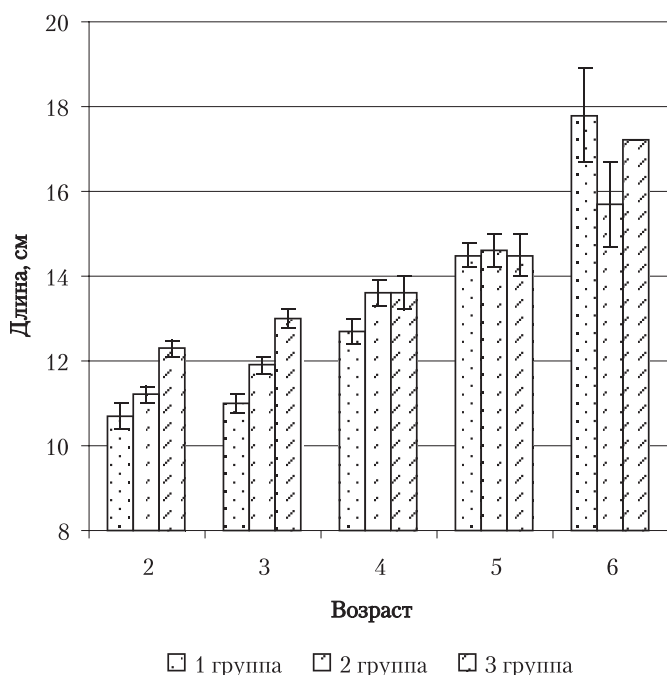


Рис. 2. Длина тела окуней разного возраста в исследованных группах озер.

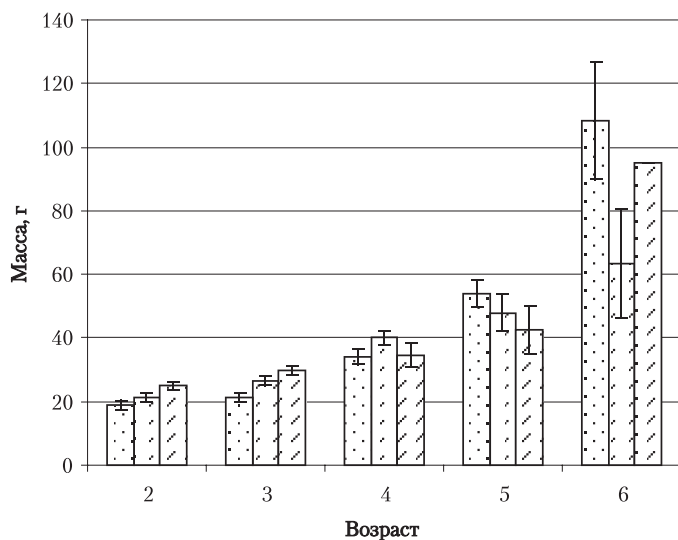
имели окуни из второй группы озер. В возрасте 4 лет и старше рыбы не отличались по массе тела, а в возрасте 5 и старше — по длине (рис. 2; 3).

Содержание ртути в мышцах окуней из разных групп озер в зависимости от возраста рыб варьировало незначительно (рис. 4). У окуня из первой группы озер увеличение концентрации ртути в мышцах наблюдалось при достижении возраста 6 лет.

У рыб из второй группы озер оно в среднем равнялось 0,23-0,27 мг/кг и не зависело от их возраста. В третьей группе озер минимальные значения показателя отмечены у рыб в возрасте 4 лет, в то время как в возрасте 5 лет они были статистически достоверно выше. Слабая, но значимая зависимость содержания ртути от длины тела рыб установлена только для окуня из первой группы ( $r = 0,32$ ,  $p < 0,01$ ,  $n = 107$ ). В третьей группе такая связь ( $r = 0,41$ ,  $p < 0,01$ ,  $n = 90$ ) была только в том случае, если при анализе учитывался крупный (198 г) окунь с очень высоким содержанием металла (2,4 мг/кг). При удалении этого экземпляра из анализа исследуемая зависимость не наблюдалась, во второй группе она не выявлена.

Корреляционный анализ зависимости содержания ртути в мышцах рыб от факторов среды выявил статистически значимую связь с величиной удельного водосбора ( $r = -0,71$ ,  $Rsq = 50$ ,  $p < 0,03$ ) и цветностью воды озер ( $r = -0,72$ ). Для pH воды зависимость была не достоверна ( $r = -0,44$ , при  $p = 0,27$ ). Связь





**Рис. 3.** Масса тела окуней разного возраста в исследованных группах озер. Обозначения как на рис. 2.

между площадью озера и содержанием ртути в мышцах рыб не выявлена.

#### Соотношение полов

Во всех группах в целом соотношение полов было смещено в сторону преобладания самок (табл. 2). С увеличением возраста процент самцов снижался. Во второй и особенно третьей группе озёр у рыб старше 3 лет отмечено значительное снижение количества самцов по сравнению с самками.

В исследованных нами озерах содержание ртути в мышечной ткани окуня варьировало в широких пределах от 0,01 до 2,40 мг/кг сырой массы. Минимальные значения показателя отмечены для рыб из озера Долгое (0,01-0,18 мг/кг), Домшинское (0,04-0,17 мг/кг). Максимальные — для рыб из озера Малое Горецкое (0,43-1,06 мг/кг) и Большое Горецкое (0,64-2,40 мг/кг). Ранее сходные величины этого показателя отмечались в озе-

**Таблица 2**

Соотношение полов (% самцов) у окуня

	1 группа	2 группа	3 группа
Вся выборка	36 ± 5 (114) a*	38 ± 5 (112) a	35 ± 5 (83) a
До 3 лет	44 ± 13 (15) a	55 ± 11 (22) a	67 ± 10 (24) a
3 года	38 ± 8 (37) a	41 ± 8 (37) a	31 ± 8 (36) a
Старше 3 лет	33 ± 6 (57) b	27 ± 6 (52) b	5 ± 1 (21) a

Примечание: \* — наличие одинаковых буквенных символов в строке означает отсутствие статистически значимых различий между выборками, в скобках приведено количество проанализированных особей.

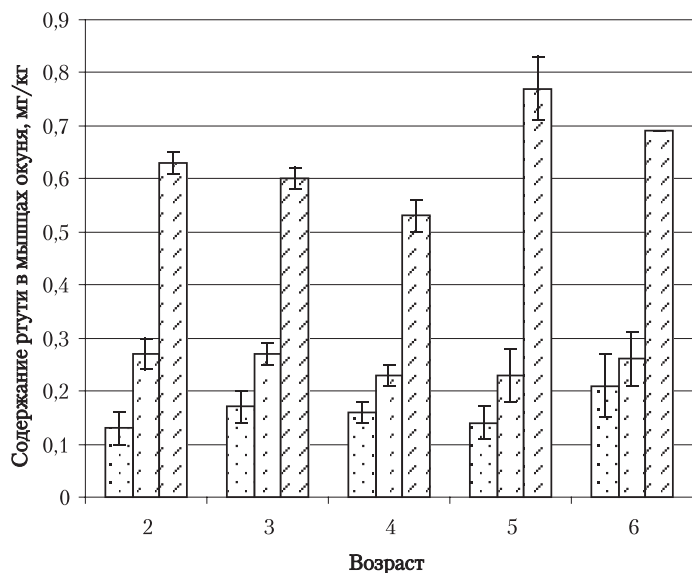
рах северо-запада России — оз. Чухломское (0,04 мг/кг) (Костромская обл.) и оз. Неро (0,06 мг/кг) (Ярославская обл.), в озерах Вологодской области: Дубровское (0,64 мг/кг), Утешково (0,78 мг/кг), Темное (1,06 мг/кг) [11].

Условия обитания окуня в разных частях его обширного ареала различны, что не может не сказаться на темпе его роста. В мелких и малокормных водоемах за первый год он достигает 5 см длины, а к 6 годам — 20 см, в крупных озерах и водохранилищах, в дельтах крупных рек годовалый окунь имеет длину 12 см, а пятилетний — 35 см [12, 13]. Сравнение данных по средним размерам окуня разных авторов и наших исследований показало, что окуни из озера Рдейского и Полистовского заповедников в первые три года жизни имеют такую же длину и массу, как и рыбы из озера Сямозеро (Карелия) [14], Селигер и Угличского вдхр. [15]. Однако в последующие годы наблюдается заметное уменьшение весовых показателей.

Возможно, снижение темпов роста окуня связано с ухудшением условий откорма за счет уменьшения численности доступной по размерам рыбной пищи [16]. У взрослых особей основным фактором, определяющим темп роста, является обеспеченность доступной рыбной пищей, которая обуславливает ранний переход на хищное питание и увеличение рационов [16]. Известно, что с увеличением размера рыбы-хищника возрастает предпочитаемый ею размер жертв, что является важным обстоятельством, определяющим темп роста хищника. Существует некое соотношение размеров хищника и жертвы. Чем мельче корм, тем больше энергии тратит хищник на поиск, захват и переваривание жертвы, поэтому хищники стремятся потреблять как можно более крупные кормовые объекты, однако не всегда такие условия кормления могут обеспечить населяемые ими водоемы. В результате этого темп роста таких рыб замедляется [17].

Изменения в обеспеченности доступной и калорийной пищей на всех этапах жизненного цикла отражаются в изменениях темпа роста рыб в ходе онтогенеза [16]. Поэтому снижение темпа роста окуня старше 3 лет можно объяснить качественным составом его рациона. Известно, что в кислых озерах окунь питается преимущественно беспозвоночными [18].

Низкий темп роста рыб принято считать одним из основных биологических факторов, способствующих накоплению ртути в



**Рис. 4.** Содержание ртути в мышцах окуня (мг/кг) разного возраста. Обозначения как на рис. 2.

больших количествах [7]. Однако результаты настоящей работы не подтверждают данное положение. Более того, сравнение длины и веса одновозрастного окуня с разным содержанием ртути в мышцах выявило более высокие показатели в группе рыб из озер, где концентрация металла в рыбе была высокой. Различия исчезают только на 5-6 годах жизни. Ранее было показано, что окунь в озерах Северной Америки с уровнем рН воды 4,5 растет первые 3-4 года быстрее, чем в озерах с более высокими значениями рН [19]. В дальнейшем лидеры и аутсайдеры меняются местами. Возможно, более интенсивный рост рыб в кислых водоемах непосредственно связан не с рН, а с уровнем накопления ртути, т.к. известно, что содержание металла в рыбе более высокое при низких значениях рН. Малые концентрации ртути могут стимулировать темпы роста некоторых видов рыб на ранних этапах онтогенеза [20-22].

Элиминация самцов с увеличением возраста рыб в популяциях окуня в озерах, для которых характерны высокие уровни накопления ртути, может свидетельствовать о негативном влиянии накопленной ртути в первую очередь на самцов. Соотношение полов в популяциях рыб может служить ориентировочной мерой неблагоприятного, как правило, антропогенного воздействия на экосистему [23]. Так, интенсивное загрязнение Северного моря послужило причиной того, что в отдельных его районах популяции камбалы (*Limanda limanda*) представлены, в основном, самками, самцы составляют незначи-

тельную часть от выборки [24]. Известно, что при накоплении метилртути в организме рыб снижается концентрация стероидных гормонов в плазме крови [25]. Для щуки эффективная концентрация равна 0,56 мг/кг, для судака — 0,71 мг/кг, белого осетра — 0,2-0,3 мг/кг. Для окуня из многих обследованных озер Полистово-Ловатского болотного массива такие величины обычны.

## Заключение

**Т**аким образом, окунь из озер, для которых характерно повышенное содержание ртути в мышцах рыб, в первые годы жизни растет быстрее по сравнению с окунем из озер, где содержание металла в мышцах низкое. В старших возрастных группах ситуация меняется на противоположную. В озерах, условия которых способствуют накоплению ртути в окуне, количественно преобладают самки, в выборках рыб старше трех лет численность самцов резко снижается.

**Ключевые слова:** верховое болото, ртуть, окунь, мышцы

*Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Отделения биологических наук РАН «БИОЛОГИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ РОССИИ: ДИНАМИКА В УСЛОВИЯХ ГЛОБАЛЬНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ И АНТРОПОГЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ».*

## Литература

1. Hakanson L. Mercury in fish in Swedish lakes — linkages to domestic and European sources of emissions / L. Hakanson, T. Andersson, A. Nilsson // *Water Air Soil Pollut.* 1990. V. 50. P. 171–191.
2. Haines T.A. Lake acidity and mercury content of fish in Darwin National Reserve, Russia / T.A. Haines, V.T. Komov, C.H. Jagoe // *Environ. Pollut.* 1992. V. 78. P. 107–112.
3. Степанова И.К. Ртуть в абиотических и биотических компонентах озер Северо-Запада России / И.К. Степанова, В.Т. Комов // *Экология.* 1996. Т. 27. № 3. С. 198–203.
4. Степанова И.К. Накопление ртути в рыбе из водоемов Вологодской области / И.К. Степанова, В.Т. Комов // *Экология.* 1997. Т. 28. № 4. С. 196–202.
5. Greenfield B.K. Predicting mercury levels in yellow perch: use of water chemistry, trophic ecology, and spatial traits / B.K. Greenfield, T.R. Hrabik, C.J. Harvey, S.R. Carpenter // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 2001. V. 58. P. 1419–1429.

6. Waite D.T. Uptake of atmospheric mercury by deionized water and aqueous solution of inorganic salts at acidic, neutral and alkaline pH / D.T. Waite, A.D. Snihura, Y. Liu, G.H. Huang // *Chemosphere*. 2002. V. 49. P. 341–351.
7. Verta M. Changes in fish mercury concentrations in an intensively fished lake // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1990. № 47. P. 1888–1897.
8. Покровский В.В. Материалы по исследованию внутривидовой изменчивости окуня (*Perca fluviatilis* L.) // Труды Карело-Финского отделения Всесоюзного научно-исследовательского института озерного и речного рыбного хозяйства. Петрозаводск: Изд. ВНИОРХ. 1951. Т. 3. С. 95–149.
9. Гриб А.В. Дополнительные исследования Сяберских озер и некоторые данные о характере их рыбного населения / А.В. Гриб, В.С. Степанова // Труды Ленинградского общества естествоиспытателей. 1943. Т. LXIII. Вып. 3. С.32–38.
10. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука, 2005. С. 22–134.
11. Гремячих В.А. Особенности накопления ртути в мышцах окуня / В.А. Гремячих, В.Т. Комов // Состояние экосистемы озера Неро в начале XXI века. М.: Наука, 2008. С. 263–275.
12. Попова О.А. Биологические показатели щуки и окуня в водоемах с различным гидрологическим режимом и кормностью // Закономерности роста и созревания рыб. М.: Наука, 1971. С. 102–152.
13. Попова О.А. Питание и пищевые взаимоотношения судака, окуня и ерша в водоемах разных широт // Изменчивость рыб пресноводных экосистем. М.: Наука, 1979. С. 93–112.
14. Решетников Ю.С. Рост, созревание и численность рыб в новых условиях / Ю.С. Решетников, О.А. Попова, О.П. Стерлигова, Б.Ф. Титова // Изменение структуры рыбного населения эвтрофируемого водоема. Под ред. М.И. Шатуновского. М.: Наука, 1982. С. 176–218.
15. Макарова Н.П. Эколого-физиологическая характеристика окуня оз. Селигер и Угличского водохранилища // Изменчивость рыб пресноводных экосистем. М.: Наука, 1979. С. 180–194.
16. Попова О.А. Изменчивость морфометрических показателей у речного окуня *Perca fluviatilis* L. в пределах ареала / О.А. Попова, В.Л. Андреев, Н.П. Макарова, Ю.С. Решетников // Биология речного окуня. М.: Наука, 1993. С. 14–15.
17. Дгебуадзе Ю.Ю. Экологические закономерности изменчивости роста рыб. М.: Наука, 2001. С. 59–60.
18. Жгарева Н.Н. Питание окуня (*Perca fluviatilis* L.) в кислотных озерах Дарвинского государственного заповедника / Н.Н. Жгарева, В.Т. Комов // Озера холодных регионов: Докл. Междунар. конф. Ч. 5. Вопросы ресурсоведения, ресурсопользования, экологии и охраны. Якутск: Якутский ун-т, 2000. С. 20–31.
19. Harvey H. Population responses of fish in acidified waters // *Acid rain / Fisheries. Proc. Int. Symp. Ed. R.E. Johnson*. 1982. P. 227–244.
20. Глубоков А.П. Рост трех видов рыб в ранние периоды онтогенеза в норме и в условиях токсического воздействия // Вопросы ихтиологии. 1990. Т. 39, № 1. С. 137–143.
21. Голованова И.Л. Влияние ртути на гидролиз углеводов в кишечнике речного окуня *Perca fluviatilis* L. / И.Л. Голованова, В.Т. Комов // Вопросы ихтиологии. 2005. Т. 45. № 5. С.695–701.
22. Голованова И.Л. Гидролиз углеводов в кишечнике плотвы *Rutilus rutilus* (L.) при различном накоплении ртути в организме / И.Л. Голованова, В.Т. Комов, В.А. Гремячих // Биология внутренних вод. 2008. № 3. С. 102–108.
23. Bortone S.A. Fish intersexuality as indicator of environmental stress / S.A. Bortone, W.P. Davis // *BioScience*. 1994. V.44. № 3. P.165–171.
24. Lang T. Changes in the Sex Ratio of North Sea Dab (*Limanda limanda* L.) in the Period 1981–1995 / T. Lang, U. Damm, V. Dethlefsen // *Demersal Fish Committee. CM 1995/G: 25. Ref.E*. 1995. P. 90–100.
25. Scheuhammer A. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish / A. Scheuhammer, M. Meyer, M. Sandheinrich, M. Murray // *Ambio*. XXXVI. 2007. № 1. P. 12–18.

T.B. Kamshilova, V.T. Komov, V. A. Gremyachikh

## MERCURY ACCUMULATION IN MUSCLES AND GROWTH RATE OF PERCHES (*PERCA FLUVIATILIS LINNAEUS*) IN LAKES OF THE POLISTOVO-LOVATSKOE RAISED BOG

Dependence of perch growth rate on mercury accumulation level in perch muscles was investigated for the Polistovo-Lovatskoe raised bog. It was found that perches in a lake with increased muscle mercury content (0.45 mg/kg) faster grow at earlier life stages than perches in a lake with low muscle mercury content (0.2 mg/kg). At elder groups the situation reverses.

**Key words:** raised bog, mercury, perch, muscles

# ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СООБЩЕСТВ ПЕРИФИТОННЫХ ИНФУЗОРИЙ на РАЗЛИЧНЫХ СУБСТРАТАХ в ЕСТЕСТВЕННОМ И ИСКУССТВЕННОМ ВОДОТОКАХ

**Проанализирована экологическая структура сообществ перифитонных инфузорий на естественных и искусственных субстратах в зависимости от архитектоники их поверхности. Показано, что структура сообществ и количественные показатели зависят в большей степени от характера субстрата, чем от типа водотока.**

## Введение

**П**роблеме формирования структуры сообществ посвящено большое число исследований, включая изучение зависимости пространственного распределения организмов от архитектоники среды [1, 2 и др.]. Наиболее отчетливо эта связь выражена в сообществах перифитонных организмов в условиях конкуренции и ограниченности субстрата [3]. Поэтому прикрепленные сообщества являются удобным объектом для изучения факторов, влияющих на их экологическую структуру.

Инфузории являются хорошей модельной группой для изучения сообществ, благодаря, в первую очередь, небольшим размерам и быстрому чередованию поколений. Микросообщества, помимо динамичности, характеризуются компактностью, что позволяет наблюдать их в ограниченных объемах воды.

На примере цилиоперифитонных сообществ можно изучать сложную экологическую структуру, т.к. прикрепленные инфузории, благодаря разнообразию морфологических адаптаций, имеют большое число экологических форм.

**И.А. Мухин\***, ассистент кафедры зоологии и экологии, ФГБОУ ВПО Вологодский государственный педагогический университет

Показано, что наиболее выраженное и непосредственное влияние на сообщества перифитона оказывает архитектура пространства, которая определяет специфичность мест прикрепления отдельных видов [4, 5]. В меньшей степени изучено влияние архитектоники среды на формирование образований на уровне структуры сообществ. Поэтому целью нашей работы является анализ специфики экологической структуры сообществ цилиоперифитона в зависимости от архитектоники различных субстратов в естественном и искусственном водотоках.

## Материалы и методы исследования

**Д**ля изучения особенностей структуры сообществ перифитонных инфузорий выбраны два различных водотока: естественный (река) и искусственный (канавы). Последний является частью осушительной системы дачных участков в пригороде г. Вологды и через сеть водотоков сообщается с р. Вологдой. Он характеризуется значительной антропогенной нагрузкой (активное водопользование, стоки с дачных участков и др.). Это небольшой (около 2 м шириной и 1,5–0,5 м глубиной) зарастающий водоток со слабо выраженным течением. Характерно сильное колебание уровня воды в течение сезона — вплоть до полного пересыхания.

Для сравнения был выбран водоток, характеризующийся сходными условиями, но имеющий естественное происхождение и не испытывающий значительной антропогенного воздействия. Р. Большой Пучкас — правый приток р. Сухона, вытекающий из оз. Кубенского, длиной 21 км [6]. Это заросший водной растительностью водоток глубиной в среднем 1,5–2 м, который в ме-

\*Адрес для корреспонденции: ivmukhin@mail.ru



женный период сильно мелеет. Сбор материала проводился в июле, в период интенсивной вегетации растений.

Для изучения обрастаний выбраны два микробиотопа, отличающихся по своей архитектонике — поверхность листецов ряски и стебля роголистника. У ряски нижняя сторона растения представляет собой просто устроенную поверхность, но обладает рядом особенностей. К ним относятся пространственная ориентация поверхности обрастания, обращенная вниз, и расположение ряски непосредственно на поверхностной пленке воды. Эти особенности микроместообитания влияют на трофические условия для инфузорий, обитающих на поверхности растения. Здесь не происходит аккумуляции детрита, но при богатом минеральном питании создаются условия для развития фотосинтезирующих организмов, в т.ч. и бактерий.

Для сравнения было выбрано сходное с точки зрения архитектоники, но ориентированное вертикально микроместообитание, поскольку на материалах мезоперифитона было показано различие сообществ обрастателей, формирующихся на различно ориентированных поверхностях [7]. Это поверхность стебля роголистника, которая характеризуется значительной площадью и отсутствием микрорельефа. Однако особенностью данного микроместообитания является конкуренция за субстрат инфузорий с диатомовыми водорослями. Последние более активно осваивают поверхность стебля по сравнению с листецами ряски, покрытыми кутикулой.

Для выявления зависимости структуры сообщества от сложности архитектоники субстрата в условиях искусственного водотока проводилась закладка искусственных субстратов с различными типами поверхности. В качестве стандартного субстрата использованы стекла обрастания. Более сложно организованный субстрат моделировался с помощью нити, ориентированной в воде также вертикально. Искусственные субстраты подвешивались в средней части водоема на глубине 20 см, соответствующей глубине сбора обрастаний со стебля роголистника. Дополнительным фактором, влияющим на формирование перифитонного цилиосообщества через трофические условия, являлась высокая антропогенная нагрузка на данный водоток.

Обрастания со стеблей роголистника соскабливались с помощью скальпеля. Листецы ряски для минимизации потери материала просматривались под микроскопом на просвет и с помощью верхнего освещения. Все пробы отбирались на небольшом расстоянии друг от друга — на протяжении 10 м береговой линии для исключения влияния факторов, не связанных с пространственной организацией субстрата.

Анализ сходства сообществ осуществлялся с помощью пакета «GRAPHS», дендрограмма сходства

построена методом средних расстояний по показателям, рассчитанным по коэффициенту Съёрсена-Чекановского. Биомассу клеток определяли объемным методом, уподобляя её геометрической фигуре и измеряя их линейные размеры; плотность полагали равной единице [8].

Определение проводилось прижизненно, с помощью бинокулярного микроскопа с увеличением 15x10, 15x20 и 15x40 по стандартным определителям [9, 10].

Для выявления особенностей структуры сообществ прикрепленных инфузорий изучался видовой состав, их численность и биомасса. Для сравнения экологического разнообразия инфузорий разработана экологическая классификация форм прикрепленных инфузорий (табл. 1). Выделение экологических форм осуществлялось по критериям, связанным с характером освоения пространства инфузориями. В качестве основы для выделения экоморф использовались ключевые с точки зрения адаптации к прикрепленному образу жизни особенности морфологии и типа питания инфузорий. Для экологической классификации прикрепленных инфузорий выбраны следующие критерии.

- ♦ Колониальность. Способность образовывать колонии характерна для прикрепленных инфузорий различного систематического положения. Часто образование колоний является следствием вегетативного размножения, к которому инфузории переходят для быстрого освоения свободного субстрата.

- ♦ Стебелек. Наличие стебелька, его длина относительно размеров особи и способность к сокращению. Стебелек — распространенный среди инфузорий способ прикрепления. Он обеспечивает удаление цитостома от субстрата, позволяя охватить больший объем воды. Кроме того, сократимый стебелек (как, например, у представителей семейства *Vorticellidae*) обуславливает некоторую подвижность особи, что имеет и защитную функцию.

- ♦ Размер особи. Среди инфузорий встречаются сильно различающиеся по линейным размерам виды. В то же время размер особи определяет не только тип и характер питания, но и обуславливает возможность освоения микробиотопов различной архитектоники, пригодных для её существования. В соответствии с общепринятыми стандартами к мелким особям относили инфузорий размером до 50 мкм, к средним — 50-120 мкм, а более 120 мкм — к крупным [11].

- ♦ Тип питания. Большинство прикрепленных цилиат — фильтраторы, однако среди перифитонных форм встречаются хищники — сосущие инфузории. Условно к хищникам относят инфузорий, которые питаются другими инфузориями [12].

- ♦ Наличие раковины (домика). Раковина характерна для многих видов прикрепленных инфузорий. Она не только выполняет защитную функцию, но и обуславливает ряд особенностей, связанных



Таблица 1

Экологические формы прикрепленных инфузорий

Название экологической формы	Признаки					Типичный род
	Колониальность	стебелек	размер	питание	домик	
Колониальные*	Колониальные формы	Сократимый	Размер отдельных зоидов — средний	Фильтраторы (бактериофаги)	Отсутствует	<i>Zoothamnium</i>
Стебельковые	Не колониальные	Длинный, сократимый	Средний (с учетом стебелька — до крупного)	Фильтраторы (бактериофаги)	Отсутствует	<i>Vorticella</i>
Сидячие	Не колониальные	Отсутствует	Крупный, очень большой	Фильтраторы (бактериофаги или хищники)	Как правило, отсутствует, или покрывает менее чем 1/3 тела	<i>Stentor</i>
Мелкие колониальные	Колониальные формы	Присутствует, как правило, несократимый	Мелкий	Фильтраторы (бактериофаги)	Отсутствует	<i>Epistylis</i>
Мелкие стебельковые*	Не колониальные	Не более чем в два раза превышает длину тела или меньше, как правило, несократимый	Мелкий	Фильтраторы (бактериофаги)	Отсутствует	<i>Epistylis</i>
Мелкие сидячие*	Не колониальные	Отсутствует	Мелкий	Фильтраторы (бактериофаги)	Отсутствует	<i>Stentor</i>
Раковинные	Как правило, не колониальные	Отсутствует	Мелкий, редко средний	Фильтраторы (бактериофаги)	Присутствует, покрывает половину или более тела	<i>Vaginicola</i>

Примечание: \* отмечены экологические формы, которые не были отмечены на исследованных субстратах и описаны по исследованиям автора или литературным данным [13].

с прикреплением инфузории к субстрату. Возможность спрятаться в раковину одновременно делает особей менее мобильными, ограничивая свободу расположения цитостома пространством около устья домика.

## Результаты и их обсуждение

Сравнительный анализ показал, что более богатый видовой состав сообществ обрастателей естественных субстратов характерен для р. Большой Пучкас, где обнаружено 8 видов прикрепленных инфузорий. В искусственном водотоке в обрастаниях с макрофитов отмечено меньшее число видов — 6 (табл. 2). Однако в целом, с учетом обрастаний искусственных субстратов, список видов этого водотока включает 12 видов прикрепленных инфузорий.

Анализ сходства видового состава показал, что изученные сообщества прикрепленных инфузорий распределяются на дендро-

грамме в группы, которые объединяются архитектурой субстрата. Сходство между сообществами с одинаковым местоположением в каждом из водотоков менее выражено (рис. 1).

По видовому составу достаточно отчетливо выделяется три группы сообществ. В первую группируются сообщества, формирующиеся на растениях ряски в естественном и искусственном водотоках и на поверхности стекол. Закономерным является большее средство сообществ стекол обрастания и листов ряски, взятых из одного водоема. Вторая группа включает обрастателей стеблей роголистника и искусственного нитевидного субстрата. Отдельно располагаются на дендрограмме сообщества со стеблей роголистника из реки.

Для выявления специфики формирования экологической структуры сообществ проанализировано разнообразие экоморф инфузорий в различных микроместообитаниях. С этой целью определялась их пред-

ставленность в микробиоте, которая рассчитывалась как среднее между долями видов в общей численности и биомассе (рис. 2).

Выявлено, что в большинстве случаев в сообществе доминируют стебельковые формы, как наиболее распространенные и крупные инфузории. Лишь в сообществах с листецов ряски их представленность составляет 38 %, тогда как доля сидячих инфузурий достигает 40 %.

Следует отметить, что меньшее число стебельковых форм на горизонтальных поверхностях — листецах ряски наблюдается в обоих исследованных водотоках. Это связано, по-видимому, с худшей трофической ситуацией, складывающейся под по-

### Ключевые слова:

перифитонное цилио-сообщество, архитектоника субстрата, экологическая структура сообщества

верхностью листеца. Стебелек позволяет инфузурии поднять цитостом над поверхностью субстрата, охватывая фильтрацией большие объемы воды. Однако, т.к. микробиотоп представляет собой нижнюю сторону листеца, удаление от субстрата происходит в сторону толщи воды, которая не так богата пищевыми частицами, как слои воды, расположенные вдоль поверхности субстрата. В силу этих причин уменьшается как доля, так и общее количество стебельковых инфузурий. Преимущество получают сидячие формы, которые охватывают фильтрацией объемы воды, расположенные в непосредственной близости от субстрата. Появление крупных хищных инфузурий позволяет предположить наличие их

Таблица 2

Биомасса (мг/м<sup>2</sup>) и численность (тыс. экз/м<sup>2</sup>) прикрепленных инфузурий на исследованных субстратах

Водоток и субстрат	Искусственный				Естественный	
	Ряска	роголистник	стекло	нить	ряска	роголистник
вид	Биомасса / численность	Биомасса / численность	Биомасса / численность	Биомасса / численность	Биомасса / численность	Биомасса / численность
<i>Cothurnia annulata</i> Stokes, 1885	0,02/1,5	-	0,01/1,4	-	0,06/4	-
<i>Cothurnia imbersis</i> Ecrenberg, 1831	-	-	-	1,14/14,3	-	-
<i>Cothurnia</i> sp.	-	0,09/8,8	0,004/0,3	-	-	0,07/6,4
<i>Epistylis anastatica</i> Linnaeus, 1767	-	-	-	-	0,08/2,7	-
<i>Epistylis coronata</i> Nusch, 1970	0,09/3	-	0,19/6,6	-	0,13/4,3	0,10/3,6
<i>Stentor roeseli</i> Ecrenberg, 1831	3,60/1,5	-	1,53/0,6	-	1,6/0,6	1,73/0,7
<i>Vorticella platysoma</i> Stokes, 1887	0,50/5	1,14/11,4	1,24/12,4	-	1,20/12	0,73/7,9
<i>Vaginicola crystallina</i> Ehrenberg 1830	-	-	-	-	0,18/5,3	-
<i>Vaginicola gigantea</i> D'Udekem, 1862	-	-	-	4,22/28,6	-	-
<i>Vaginicola</i> sp.	0,12/3	0,88/0,8	0,44/4,4	1,91/12,7	0,27/6,6	0,60/6
<i>Vorticella campanula</i> Ehrenberg 1831	-	13,95/55,8	8,49/33,9	8,36/33,4	-	2,40/9,6
<i>Vorticella conochili</i> Stokes 1889	-	1,58/15,8	-	-	-	0,72/7,2
<i>Vorticella vestita</i> Fromentel, 1876	0,55/5,5	1,18/11,8	-	-	-	-
<i>Vorticella</i> sp.	-	-	-	1,90/12,7	2,13/21	0,60/6
Всего видов	6	6	7	5	8	8

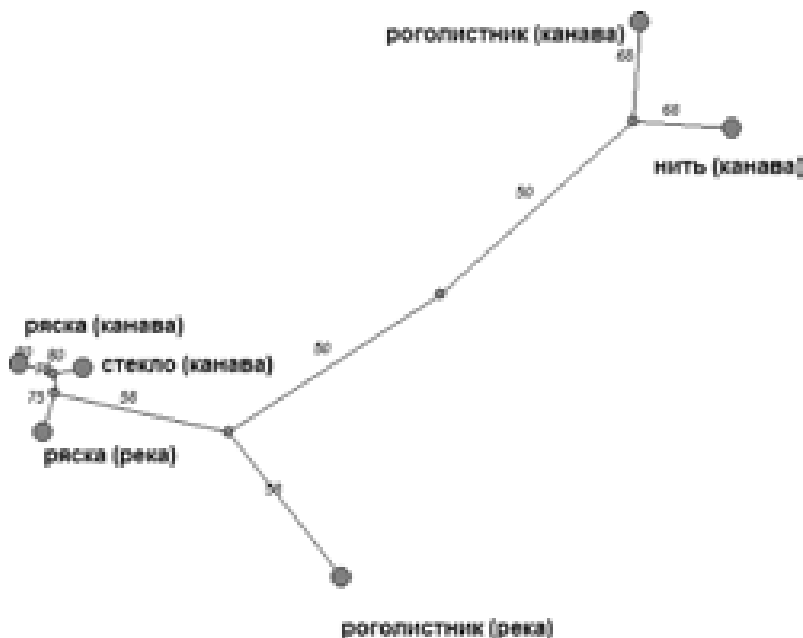


Рис. 1. Дендрограмма, построенная по видовому сходству сообществ.

пищи — планктонных инфузорий. Большой вклад сидячих инфузорий в сообщество обрастаний листецов ряски из искусственного водотока, по сравнению с аналогичными сообществами из р. Большой Пучкас, говорит о более высокой степени его органического загрязнения. Однако высокая численность крупных инфузорий (в особенности представителей рода *Stentor*) создает конкуренцию за субстрат и приводит к значительному уменьшению численности остальных прикрепленных видов. Это является при-

чиной низкой, по сравнению с аналогичными показателями, суммарной численности прикрепленных инфузорий в сообществах обрастаний ряски из канавы. Но, поскольку данный вид обладает высокой биомассой, суммарная биомасса различается незначительно.

Таким образом, специфичность условий, формирующихся вдоль поверхности листецов ряски, практически нивелирует незначительные различия в трофическом статусе водоемов на уровне показателей численности и биомассы прикрепленного сообщества. Однако на вертикально-ориентированных поверхностях стеблей роголистника создаются условия для аккумуляции пищевых частиц. Следовательно, трофность и другие особенности водоема (такие, как скорость течения) сказываются на формировании фауны этих микроместообитаний. По всей видимости, действие не связанных с архитектурой среды факторов определяет обособленное положение сообществ стеблей роголистника естественного водоема на дендрограмме.

В условиях однородного, ровного субстрата преимущество получают стебельковые инфузории. Именно они, в силу особенностей морфологии, способны более эффективно осваивать пространство. Этому способствует как вынос зоида на некоторое удаление от субстрата, что снижает конкуренцию за место прикрепления, так и его подвижность. Численность же представителей других групп остается на одном уровне.

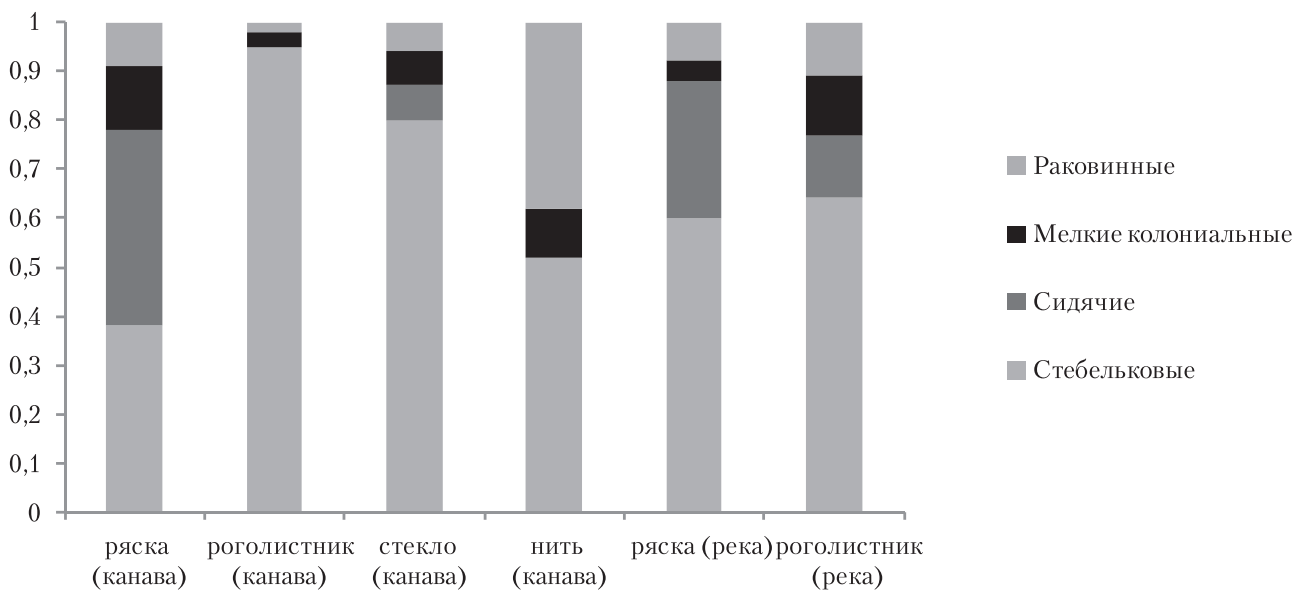


Рис. 2. Представленность инфузорий различных экологических форм в сообществах обрастаний различных субстратов.

Маленькие формы, лишённые стебелька, занимают значительную площадь на поверхности субстрата, потому их общая численность в большей мере зависит от доступной для прикрепления площади. Это предопределяет рост численности сообщества, преимущественно, за счет увеличения численности стебельковых форм. Таким образом, доля их в общей численности возрастает вместе с ростом численности и биомассы всего сообщества, достигая 90 %.

На поверхности искусственного субстрата, имеющего сложную волокнистую структуру, доступная для прикрепления площадь возрастает. Это дает преимущество мелким, в том числе и раковинным, формам. В этих условиях их численность сравнима или даже превосходит численность стебельковых видов (табл. 2). Именно сложноорганизованные субстраты характеризуются наибольшими значениями видового разнообразия.

Таким образом, реакция на изменение трофических условий, в силу особенностей экологии инфузорий, в т.ч. и способа прикрепления к субстрату, в различных микроместообитаниях проявляется по-разному. Она всегда выражена на уровне экологической структуры сообщества, но может быть не столь очевидна при изучении количественных показателей.

## Заключение

В ходе изучения естественного и искусственного водотока установлено, что видовой состав перифитонных цилио-сообществ макрофитов составляет восемь и шесть видов инфузорий, соответственно. Список обнаруженных в искусственном водотоке видов увеличивается в два раза (до двенадцати), благодаря использованию модельных экологических ниш на искусственных субстратах.

Суммарная численность инфузорий в различных микроместообитаниях значительно различается и колеблется от 19 до 122 тыс. экз./м<sup>2</sup>. Наибольшая численность характерна для обрастаний стеблей роголистника, наименьшая для нижней поверхности листецов ряски, что связано с ухудшением условий аккумуляции пищевых частиц.

Представленность экологических групп инфузорий отличается в сообществах с разных субстратов. Выраженное доминирова-

ние одной группы (длинностебельковых инфузорий) характерно для сообщества однородных субстратов — поверхности стеблей роголистника, где их представленность превышала 90 %.

Анализ сходства видового состава показывает, что более сходны сообщества, формирующиеся на однотипных субстратах, даже расположенных в разных водоёмах. В тоже время сообщества из одного водоёма ближе друг к другу по количественным показателям, таким, как биомасса и показатели выравненности. Таким образом, можно заключить, что качественные особенности сообществ зависят в большей степени от архитектуры субстрата, а количественные — от характеристик водоёма.

Исходя из экологии различных видов и характера их расположения на субстрате, выделено семь экологических групп прикрепленных инфузорий. Адекватность классификации подтверждается данными, полученными при анализе сходства экологической структуры сообществ перифитона с разнотипных субстратов, имеющих различную архитектуру.

Следовательно, характеристики субстрата, включая его архитектуру, а также вертикальную или горизонтальную ориентацию в пространстве, являются определяющими факторами формирования экологической структуры сообщества цилио-перифитона. Кроме того, характеристики субстрата определяют условия аккумуляции пищевых частиц; соответственно изменяется трофическая ситуация в микроместообитании, что, в свою очередь, влияет на специфику формирования сообществ в разных водотоках. Таким образом, при установлении трофического статуса водоёма по показателям развития прикрепленных микросообществ необходимо учитывать архитектуру субстрата.

## Литература

1. Шарапова Т. А. Пространственная структура зооперифитона малой реки (Западная Сибирь) // Биология внутренних вод. 2010, № 2. С. 51–56.
2. Левадная Г. Д. Наблюдения над процессами обрастания в водохранилище Новосибирской ГРЭС // Тр. Центр. сиб. бот. сада. 1964. Вып. 8. С. 63–68.
3. Протасов А. А. Концепции перифитологии на фоне некоторых тенденций развития современ-

ной гидробиологии. // Вест. Тюмен. ун-та. 2005. № 5. С. 4–12.

4. Довгаль И. В. Распространение и изменчивость хонотрих (Ciliophora, Chonotrichia) фауны Украины. Сообщение 1. *Spirochona gemmipara* // Вестник зоологии. 2000. Т. 34, № 4–5. С. 87–92.

5. Мухортова О. В. Развитие эпибионтов на зоопланктонах в разнотипных водоемах Средней и Нижней Волги / О. В. Мухортова, В. В. Жариков, С. В. Быкова, Н. Г. Тарасова, Т. Н. Буркова // Тез. докл. X Съезда Гидробиологического общества при РАН.. Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 238.

6. Белова Ю. Н. Природа Вологодской области / Ю. Н. Белова, Н. Л. Болотова, М. Я. Борисов и др. Вологда: Вологжанин, 2007. 434 с.

7. Шарاپова Т. А. Пространственное распределение зооперифитона в эвтрофном озере // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. 2006. № 6. С. 146–149

8. Мамаева Н. В. Микрозоопланктон открытой части Черного моря // Экосистемы пелагиали Черного моря. М.: Наука, 1980. С. 168–174.

9. Kahl A. Urtiere oder Protozoa I: Wimpertiere oder Ciliata (Infusoria) eine Bearbeitung der freilebenden und ectocommensalen Infusorien der Erde, unter Ausschluss der marinen Tintinnidae // Die Tierwelt Deutschlands. Jena: 1930. P. 1–186.

10. Foissner W. A user-friendly guide to the ciliates (Protozoa, Ciliophora) commonly used by hydrobiologist as bioindicators in rivers, lakes, and waste waters, with notes on their ecology // Freshwater Biology. 1996. № 35. P. 375–482.

11. Кренева К. В. Экология массовых видов планктонных инфузорий Азовского моря. Автореф. дис... канд. биол. наук. Мурманск, 2006. 25 с.

12. Курилов А. В. Инфузории прибрежных биотопов Одесского залива // Экология моря. 2000. Вып. 52. С. 9–11.

13. Мухин И. А. Особенности первичной сукцессии перифитонного цилиосообщества на модельных субстратах / И. А. Мухин, Н. Л. Болотова // Проблемы региональной экологии. 2013. № 3. С. 104–107.

I.A. Mukhin

## ECOLOGICAL STRUCTURE OF PERIPHYTON CILIOCOMMUNITY ON DIFFERENT SUBSTRATES IN NATURAL AND ARTIFICIAL WATERCOURSES

The ecological structure of periphyton communities of ciliates was analyzed using natural and artificial substrates in depending on their surface architectonics. It was shown that community structure and quantitative measures depend more on substrate nature than on watercourse type.

**Key words:** raised periphyton ciliocommunity, architectonics of substrate, ecological structure of community



# СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИБРИДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

**Проведено сравнительное исследование сорбционных свойств ряда гибридных и гранулированного неорганического сорбентов. Установлена связь между структурными характеристиками материалов и их сорбционными свойствами. Изучена кинетика сорбции As(V) сорбентами при варьировании концентрации As(V) и показано, что начальный уровень контаминации в пределах от 100 до 300 мкг/л не влияет на скорость сорбции мышьяка, а степень извлечения As(V) более 95 % достигается через 150 мин контакта раствора с любым из изученных адсорбентов. Наилучшей кинетикой сорбции обладает гибридный материал типа II на основе макропористой слабоосновной полимерной матрицы и содержащий 25 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO(OH).**

**При изучении свойств материалов в высокодинамических условиях было установлено, что уровень исходной контаминации раствора оказывает значительное влияние на эффективность извлечения As(V) как гибридными, так и неорганическим сорбентом, при этом наибольшую динамическую сорбционную ёмкость демонстрирует гибридный материал на основе гелевой полимерной матрицы, содержащий 30 % двойного оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в виде мельчайших частиц размером 2-10 нм.**

## Введение

На сегодняшний день в литературе описывается довольно много методов, применяемых с целью извлечения мышьяка из водных растворов; к ним относятся осаждение, коагуляция/фильтрация, мембранные процессы, адсорбция, ионный обмен.

Процесс коагуляции и соосаждения является одним из классических способов удаления соединений мышьяка из воды, который описан в большом количестве публикаций [1, 2]. Удаление мышьяка данным методом достигается за счёт его сорбции на свежеосаждённых частицах Al(OH)<sub>3</sub> и Fe(OH)<sub>3</sub>.

## И.О. Мельников\*,

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

**С.А. Родионова,** аспирант, ФГБУН Институт общей

В качестве коагулянтов в данном процессе могут быть использованы соли алюминия и железа, однако последние являются более предпочтительными. Метод позволяет достигать степени извлечения мышьяка As(V) более 90 % [1, 3, 4], однако его применение ограничено масштабами промышленной водоподготовки, поскольку процесс является довольно высокотехнологичным [5]. При этом эффективность процесса зависит от большого числа факторов: формы присутствия и исходной концентрации мышьяка, типа и дозы применяемого коагулянта, значения pH и состава воды, в т.ч. присутствия конкурирующих соединений (фосфатов, органических веществ), скорости перемешивания и частоты промывки фильтра [6]. Кроме того, удаление соединений As(III) в данном процессе является неудовлетворительным, в связи с чем возникает необходимость предварительного окисления As(III) в As(V) [7]. Существенным недостатком процесса является также необходимость утилизации относительно больших объёмов шлама, содержащего мышьяк.

Среди мембранных процессов наиболее применимыми для данных целей являются нанофильтрация и обратный осмос. Данные методы позволяют с достаточной эффективностью (> 90 %) извлекать As(V), что в меньшей степени относится к As(III), поскольку ортомышьяковистая кислота — преобладающая форма существования As(III) H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> в диапазоне pH от 1 до 9 — способна проникать через мембрану. В связи с этим возникает необходимость проведения предварительного окисления As(III) в As(V), однако отмечается, что целостность мембраны может быть нарушена вследствие применения окислителей [8]. Кроме того, большая склонность мембран к засорению при повышенном содержании растворённых органических соединений в воде может способствовать возникновению условий,

\*Адрес для корреспонденции: igoromelnikov@gmail.com

благоприятствующих процессу восстановления As(V) в As(III), вследствие чего происходит снижение производительности и эффективности функционирования мембран [9]. Известно, что применение обратного осмоса приводит практически к 100 % обессоливанию воды и генерации большого количества сточных вод, содержащих As в высоких концентрациях [8]. Помимо всего прочего, мембранные процессы являются довольно энергозатратными.

Одними из наиболее популярных и распространённых на сегодняшний день способов извлечения мышьяка являются методы сорбции и ионного обмена. Синтетические анионообменные смолы, используемые в процессах ионного обмена, представляют собой поперечно-сшитые полимерные матрицы, на поверхности которых закреплены отрицательно заряженные функциональные группы (амины и четвертичные аммониевые соединения). Для извлечения мышьяка были предложены сильноосновные анионообменные смолы, в которых в качестве противоиона выступает хлорид-ион [8, 10, 11]. Хотя синтетические ионообменники характеризуются довольно высокой кинетикой сорбции, они не обладают достаточной селективностью в отношении соединений мышьяка, особенно в случае соединений мышьяка (III), которые в диапазоне pH 6,5-8,5, характерном для природных вод, присутствуют в воде преимущественно в форме электронейтральной ортомышьяковистой кислоты  $H_3AsO_3$  [9, 12]. Кроме того, эффективная сорбционная ёмкость таких синтетических анионообменников в значительной степени зависит от состава исходной воды и влияния сорбции конкурирующих анионов фонового состава воды [11]. Предпочтительная сорбция тех или иных анионов реализуется согласно шкале селективности [13]. Наибольшее влияние на эффективность удаления мышьяка оказывают сульфаты, фосфаты, силикаты [14].

В качестве сорбентов для удаления соединений мышьяка широко применяются гранулированные неорганические материалы на основе оксидов/гидроксидов металлов, среди которых активированная окись алюминия и оксид/гидроксид железа (III) представляют наибольший интерес. Данные материалы содержат на своей поверхности гидроксильные группы, которые вступают в протолитические взаимодействия с водой. Отмечается, что материалы на основе оксидов/гидроксидов железа проявляют более

и неорганической химии им. Н.С.

Курнакова Российской академии наук

**Р.Е. Подобедов,**

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

**С.Е. Сергеева,**

студент, ФГБОУ ВПО Московский государственный университет природообустройства

**Е.И. Обухова,**

младший научный сотрудник, НИЦ ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии»

высокую специфичность в отношении соединений мышьяка как в степени окисления V, так и III, вследствие чего, однако, не могут быть подвергнуты регенерации [15]. Отличительным свойством данных материалов является то, что эффективная сорбция становится возможной только при pH воды менее величины  $pH_{PZC}$  (точка нулевого заряда поверхности), при которой поверхность сорбента не несёт заряда. При значениях pH меньших  $pH_{PZC}$  поверхность сорбента преимущественно протонирована и имеет положительный заряд, вследствие чего способна к эффективной сорбции соединений As в анионной форме. При pH, больших  $pH_{PZC}$ , поверхность депротонирована и несёт отрицательный заряд, который должен быть скомпенсирован катионами [16]. Несмотря на то, что данные материалы имеют довольно высокую сорбционную ёмкость и их использование позволяет эффективно обрабатывать до 300000 о.с. очищаемой воды, их основными недостатками являются более низкая скорость сорбции в сравнении с ионообменными смолами [14], узкий диапазон pH, в котором данные материалы способны эффективно извлекать мышьяк, зависимость эффективности удаления мышьяка от минерального состава воды и присутствия конкурирующих ионов (фосфатов, фторидов и др.), а также, низкая механическая прочность. Скорость сорбции может быть повышена за счёт уменьшения размера частиц, что, в свою очередь, приведёт к повышению гидравлического сопротивления при использовании таких сорбентов в качестве неподвижного фильтрующего слоя.

Поскольку вышеупомянутые методы не обеспечивают эффективного удаления соединений мышьяка из питьевой воды, были разработаны и находят всё большее применение в современной практике водоподготовки гибридные материалы, представляющие собой синтетическую полимерную матрицу, допированную микрочастицами неорганического компонента. Чаще всего в качестве неорганического компонента для мышьякселективных сорбентов выступают оксиды и гидроксиды железа. Подобные материалы способны эффективно и с довольно высокой скоростью извлекать мышьяк из воды, поскольку сочетают в себе ионообменные и сорбционные свойства, посредством чего реализуется более сложный механизм связывания соединений мышьяка, при котором происходит формиро-

вание внешнесферных и внутрисферных комплексов с поверхностью сорбента [12, 17]. Гибридные сорбенты могут отличаться типом используемой полимерной матрицы (гелевая и макропористая), свойствами функциональных групп (сильноосновные и слабоосновные), формой присутствия металла и его содержанием, а также размером частиц металлосодержащего компонента. Свойства гибридных сорбентов изучаются повсеместно и описываются многими исследователями [12, 18-21], однако практически отсутствуют сравнительные исследования о влиянии вышеупомянутых параметров на эффективность сорбции соединений мышьяка. Поскольку использование гибридных материалов экономически целесообразно в бытовых устройствах для очистки воды, интерес представляет также изучение их сорбционных свойств в высокодинамических условиях.

## Материалы и методы исследования

**В** настоящей работе исследованию подвергались гибридные материалы 4-х типов, а также гранулированный неорганический сорбент, содержащие соединения железа. Ранее была проведена работа по изучению микроструктуры и состава сорбентов с применением метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [22], а позднее и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Изучение формы поверхности частиц и элементного состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480 LV/EDS фирмы JEOL. Элементный состав образцов был установлен с использованием энерго-дисперсионного метода (EDS). Изучение кинетики сорбции мышьяка ( $V$ ) проводили в следующих условиях: 0,5 г высушенного до постоянной массы материала помещали в химический стакан и добавляли 500 мл модельного раствора мышьяка ( $V$ ), приготовленного на основе буферного раствора MES-NaOH (рН  $6,60 \pm 0,05$ ). В реакционную смесь добавляли раствор NaCl для поддержания постоянной ионной силы, его концентрация в растворе составляла 0,02 М [23]. Стакан с реакционной смесью закрывали плёнкой Parafilm, размещали на магнитной мешалке с термпарой и устанавливали скорость перемешивания 1300 об./мин; температура раствора поддерживалась на уровне  $25 \pm 1$  °С. Через

**Ключевые слова:** мышьяк, гибридные адсорбенты, кинетика сорбции, эффективность извлечения

фиксированные промежутки времени из реакционной смеси отбирались пробы в объёме 1,5 мл для проведения анализа на содержание мышьяка. Пробы предварительно фильтровались через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 или 0,20 мкм.

Исследование сорбционных свойств материалов в динамических условиях испытаний проводили при помещении  $V = 6,0 \pm 0,2$  см<sup>3</sup> сорбента в стеклянную колонку с внутренним диаметром 15 мм, оснащённую фильтром из пористого стекла в нижней части и краном для регулирования расхода модельного раствора. Колонку соединяли с напорной емкостью объёмом 25 дм<sup>3</sup>, снабжённую нижним тубусом и краном. Через колонку пропускали модельный раствор As(V), приготовленный с использованием воды, очищенной методом обратного осмоса. Модельный раствор был контаминирован As(V) до уровня 0,1 или 0,3 мг/л и имел рН  $6,60 \pm 0,05$ , значение которого корректировалось добавлением 0,5 М раствора NaOH.

Для приготовления модельных растворов As(V) использовали стандартный раствор  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  в 5 %  $\text{HNO}_3$  с концентрацией As(V) 1000 мг/л.

Анализ проб фильтрата на содержание As(V) проводили согласно ПНД Ф 14.1:2.4.140-98 на атомно-абсорбционном спектрометре Analyst 800 фирмы «PerkinElmer» с использованием метода электротермической атомизации.

## Результаты и их обсуждение

**Ф**ункциональные характеристики изучаемых сорбентов были представлены в работе [22].

Методами СЭМ и ПЭМ было установлено, что сорбенты различаются по составу неорганического компонента и процентному содержанию железа. Кроме того, размеры железосодержащих частиц и равномерность их распределения в полимерной матрице различны для образцов. Анализ картин микроэлектронной дифракции с образцов сорбентов позволил установить, что металлосодержащие частицы представляют собой оксиды и/или гидроксиды железа состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

*Изучение кинетики сорбции мышьяка ( $V$ )*

Для изучения сорбционных свойств полученных материалов была проведена серия экспериментов по изучению кинетики

Таблица 1

Функциональные характеристики мышьякселективных сорбентов

Материал	ГМС (тип I)	ГМС (тип II)	ГМС (тип III)	ГМС (тип IV)	ГНМС (тип V)
Полимерная основа	стирол и дивинилбензол	стирол и дивинилбензол	дивинилбензол и акрилонитрил	стирол и дивинилбензол	-*
Свойства полимерной матрицы	сильноосновный анионит	слабоосновный анионит	сильноосновный анионит	сильноосновный анионит	-
Тип матрицы	макропористая			гелевая	-
Неорганический компонент	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> FeO(OH)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> FeO(OH)
Fe, %	40	25	3	30	55
Частицы, нм	10-100	10-200	2-7; 20-180	2-10	10-180

\*Примечание: понятие полимерной матрицы не применимо.

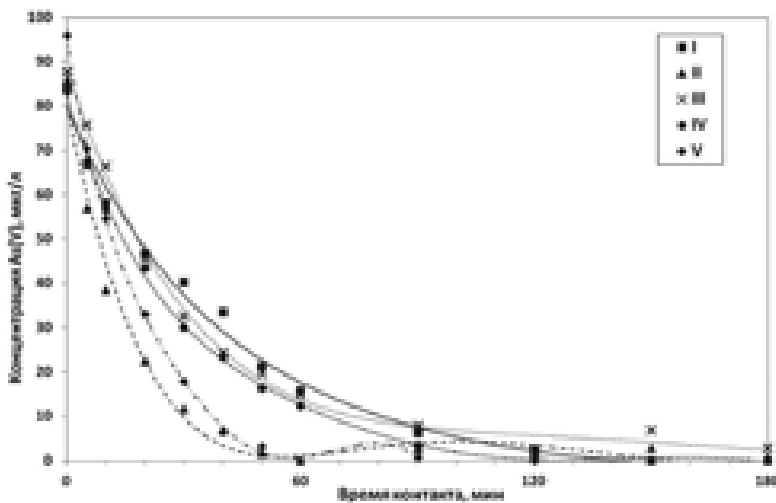


Рис. 1. Кинетические кривые извлечения As(V) из растворов с исходной концентрацией 90±6 мкг/л.

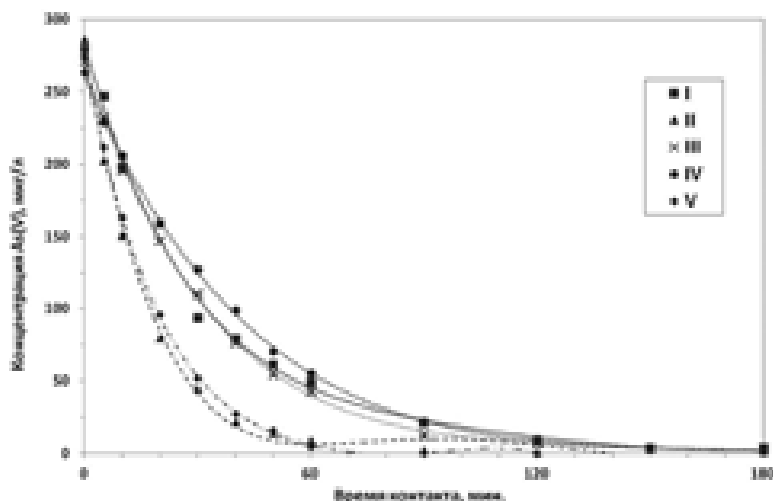
сорбции мышьяка (V) в заданных условиях и оценке влияния исходной концентрации контаминанта на ход кинетических кривых (рис. 1, и 2).

Из представленных на графиках зависимостей следует, что наибольшей скоростью извлечения мышьяка (V) характеризуются материалы типа II и V, содержащие в своём составе частицы смешанного оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и метгидроксида FeO(OH) железа. Время полупроцесса (время, в течение которого концентрация мышьяка в исходном растворе снижается в 2 раза) для данных сорбентов составляет 10-15 мин как в случае исходной концентрации мышьяка в растворе ~90 мкг/л, так и в случае увеличенной в 3

раза. Однако следует отметить, что в процессе эксперимента происходила значительная деструкция частиц гранулированного неорганического сорбента V по причине его низкой механической прочности, вследствие чего фазовый состав системы значительно изменялся, поэтому полученные результаты нельзя относить к исходно взятому для эксперимента гранулированному материалу.

Сорбенты типов I, III, IV характеризуются более медленной, но сопоставимой друг с другом кинетикой сорбции As(V), время полупроцесса для данных материалов варьируется в пределах 20-25 мин в обоих случаях. При этом для материала типа III отмечалось отсутствие удовлетворительной воспроизводимости результатов эксперимента при проведении повторных экспериментов, вследствие чего было подтверждено предположение о неоднородности материала, выдвинутое ранее по результатам исследования образца методом ПЭМ. Данные сорбенты содержат в своём составе частицы оксидов железа, размеры которых меньше в сравнении с таковыми для сорбентов типа II и V и характеризуются сильноосновными свойствами, в отличие от сорбента типа II, имеющего в своём составе слабоосновные функциональные группировки. При этом процентное содержание Fe в материалах I и IV выше в сравнении с сорбентом II, что, однако, не даёт им преимущества по скорости сорбции. Всё вышесказанное указывает на то, что кроме свойств и структуры самого металлосодержащего компонента на сорбционные свойства гибридных сорбентов большое влияние оказывает тип полимерной матрицы, используемой в качестве





**Рис. 2.** Кинетические кривые извлечения As(V) из растворов с исходной концентрацией  $270 \pm 10$  мкг/л.

носителя железосодержащих частиц, что подтверждает литературные данные [12].

#### *Изучение динамической сорбционной ёмкости материалов*

Наряду с изучением кинетики сорбции As(V) было проведено исследование сорбционных свойств материалов в высокодинамических условиях: серия экспериментов с варьированием параметров концентрации контаминанта и объёмной скорости фильтрации. Условия экспериментов приведены в *табл. 2*.

В данной статье мы не будем приводить графики, отражающие изменения эффективности сорбции мышьяка исследуемыми сорбентами в различных условиях, ограничимся лишь кратким описанием ранее полученных данных [22] и сопоставлением их с результатами кинетических тестов. Было показано, что в высокодинамических условиях при скорости фильтрации 500 и 1000 о.с./ч (50 и 100 мл/мин) все изучаемые материалы эффективно извлекают мышьяк из растворов с содержанием As(V)  $100 \pm 10$  мкг/л в воде до уровня ниже ПДК (50 мкг/л) [24] на протяжении ресурса 10000 о.с. При этом наименьшая эффективность извлечения As(V) наблюдается для материала типа III,

#### **Таблица 2**

Условия проведения экспериментов

№ эксперимента	Диаметр колонки, мм	Объём материала, см <sup>3</sup>	Скорость фильтрации, о.с./час	C(As <sup>5+</sup> ), мкг/л	Ресурс, л	Характер эксперимента
1	15	6	500	$100 \pm 10$	10000	Дискретный
2	15	6	500	$300 \pm 20$	13335	Дискретный
3	15	6	1000	$100 \pm 10$	10000	Дискретный

для которого методом ПЭМ было выявлено неоднородное распределение металлосодержащего компонента в порах носителя, что в свою очередь было подтверждено результатами кинетических тестов. Наиболее высокой степенью извлечения охарактеризовался гибридный материал типа II, что согласуется с результатами кинетических тестов. При этом гранулированный неорганический сорбент типа V в условиях динамического эксперимента уже не демонстрирует сопоставимую с материалом типа II степень извлечения мышьяка — в фильтраатах фиксируется более высокое содержание As(V), которое постепенно возрастает в процессе выработки ресурса, что обуславливается меньшей степенью развитости поверхности данного материала. Материал типа I, несмотря на высокое содержание железа в форме оксида железа (III), демонстрирует стабильную, но сравнительно невысокую степень извлечения контаминанта, в то время как сорбент гелевого типа с более низким содержанием железа в виде двойного оксида железа стабильно и эффективно (более чем на 90 %) удаляет As(V) из раствора в ходе всего эксперимента. Увеличение объёмной скорости фильтрации модельного раствора через материалы в 2 раза (до 1000 о.с./час) фактически не отразилось на эффективности извлечения мышьяка гибридными материалами типов I, II и IV, для которых она осталась на уровне 75, 95 и 85-90 %, соответственно, в то время как для гранулированного неорганического сорбента, эффективность значительно снизилась. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс переноса вещества к внешней поверхности гранул гибридных сорбентов и установление равновесного распределения вещества между раствором и фазой сорбента характеризуется довольно высокой скоростью; следовательно, данные процессы не являются лимитирующей стадией процесса сорбции As(V) на изучаемых гибридных сорбентах.

Увеличение концентрации контаминанта в исходном растворе в 3 раза (до 6 ПДК)



приводит к существенному изменению характера зависимости извлечения мышьяка гибридным сорбентом типа II, эффективность удаления As(V) которым без учёта эффекта релаксации составляет менее 50 % уже к 60 % выработки ресурса. Подобный эффект, вероятно, связан с пониженной площадью активной поверхности железосодержащих частиц вследствие их большого размера, также как и более низкого их содержания в матрице сорбента в сравнении с гибридными материалами типов I и IV. Наилучшими сорбционными характеристиками в заданных условиях обладает материал типа IV, хотя и его эффективность снижается в среднем на 10 %. Данный сорбент на протяжении всего ресурса стабильно и эффективно извлекает мышьяк, что свидетельствует о высокой площади активной поверхности сорбента вследствие узкого диапазона размеров частиц металлокомпонента.

## Заключение

Показано, что кинетика сорбции мышьяка (V) изучаемыми материалами практически не зависит от исходной концентрации контаминанта в растворе. Фактически полное удаление As(V) достигается в течение 150 мин контакта раствора с исследуемыми сорбентами. Исключение составляет лишь материал типа III, что является следствием неоднородности данного гибридного сорбента. Установлено, что среди изученных сорбентов наилучшими кинетическими характеристиками в отношении сорбции As(V) обладает сорбент типа II, имеющий макропористую полимерную матрицу со слабоосновными функциональными группами и содержащий частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO(OH) в качестве металлосодержащего компонента. Результаты экспериментов позволили предположить, что лимитирующей стадией процесса сорбции мышьяка (V) гибридными сорбентами типов I, II и IV является процесс диффузии контаминанта от поверхности внутрь гранул сорбента, а не процесс переноса вещества к внешней поверхности гранул, поскольку именно увеличение концентрации контаминанта в модельном растворе, а не объёмной скорости фильтрации, привело к значительному снижению степени извлечения As (V) данными сорбентами. Показано, что материал типа IV, имеющий гелевую структуру и содержащий

в своем составе частицы двойного оксида железа в узком диапазоне размеров частиц, характеризуется наиболее высокой динамической сорбционной емкостью, проявляет стабильную и высокую эффективность удаления мышьяка на протяжении всего ресурса в условиях проведенного эксперимента.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-5460.2012.3.*

## Литература

1. Hering J. G. Arsenic removal from drinking water during coagulation / Hering J. G., Chen, P.J., Wilkie, J.A., Elimelech, M. // J. Environ. Eng. 1997. V. 8. P. 800-807.
2. Wickramasinghe S. R. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh / Wickramasinghe S. R., Han B., Zimbron J., Shen Z., Karim M.N. // Desalination. 2004. V. 169. P. 224-231.
3. Sorg J. T. Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics / Sorg J. T., Logsdon G.S. // J. AWWA. 1978. V. 70 (7). Part 2. P. 379-392.
4. Dimitrovski D. V. Arsenic removal through coagulation and flocculation from contaminated water in Macedonia / Dimitrovski D. V., Bozinovski Z. L. J., Lisichkov K. T., Kuvendziev S. V. // Zastita Materijala. 2012. V. 53. P. 57-61/
5. World Health Organization. Arsenic in drinking water. Chapter VI. Safe water technology. Geneva: World Health Organization. 2002. 98 p.
6. Capital costs of arsenic removal technologies: US EPA Arsenic removal technology demonstration program Round 1, R-04/201: p.600. United states Environmental Protection Agency. 2004.
7. Sancha A. M. Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile // J Health Popul. Nutr. 2006. V. 24 (3). P. 267-272.
8. Kartinen E. O. An overview of arsenic removal processes / Kartinen E. O., Jr, Martin C. J. // Desalination. 1995. V. 103. P. 79-88.
9. Deschamps E., Matschullat J. Arsenic: natural and anthropogenic / CRC Press // Balkema, Netherlands. 2011. V. 4. P. 39-56.
10. Ghurye G. Combined arsenic and nitrate removal by ion exchange / Ghurye G., Clifford D., Tripp A. // J. Am. Water Works Ass. 1999. V. 91 (10). P. 85-96.
11. Korngold E. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers / Korngold E., Belayev N., Aronov L. // Desalination. 2001. V. 141. P. 81-84.

12. Vatutsina O.M.. A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water / Vatutsina O.M., Soldatov V.S., Sokolova V.I., Johann J., Bissen M. // *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. P. 184-201.
13. Clifford, D.: Ion exchange and inorganic adsorption. In: Letterman, A. (ed.): *Water quality and treatment*, AWWA, McGraw Hill, New York, 1999. V. 9. P. 561-640.
14. Johnston and Heijnen: *Safe Water Technology for Arsenic Removal* Johnston, R. and Heijnen, H. (2001). «Safe water technology for arsenic removal». In: Ahmed, M.F.; Ali, M.A. and Adeel, Z. (eds). *Technologies for arsenic removal from drinking water: a compilation of papers presented at the International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water*. Dhaka, Bangladesh, Bangladesh University of Engineering and Technology and United Nations University. p. 1–22.
15. Driehaus W. Arsenic removal — experience with GEH process in Germany // *Water Sci. Technol., Water Supply*. 2002. V. 2, No. 2 P. 275-280.
16. Horst J. Application of the surface complex formation model to ion exchange equilibria. IV: Amphoteric sorption onto  $\gamma$ -Aluminium oxide / Horst J., Höll W.H. // *J. Coll. Interface Sci.* 1997. V. 195 (1). P. 250-260.
17. DeMarco M.J. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent / DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E. // *Water Res.* 2003. V. 37 (1). P. 164-176.
18. Mandal S. Studies on the removal of arsenic (III) from water by novel hybrid material / Mandal S., Padhi T., Patel R.K. // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 192. P. 899-908.
19. Kumar V. Development of bi-metal doped micro- and nano multi-functional polymeric adsorbents for the removal of fluoride and arsenic (V) from wastewater / Kumar V., Talreja N., Deva D., Sankararamkrishnan N., Sharma A., Verma N. // *Desalination*. 2011. V. 282. P. 27-38.
20. Iesan C.M., Capat C., Ruta F., Udrea I. Evaluation of a novel hybrid inorganic/organic polymer type material in the Arsenic removal process from drinking water / Iesan C.M., Capat C., Ruta F., Udrea I. // *Water Res.* 2008. V. 42. P. 4327-4333.
21. Möller T. Effect of silica and pH on arsenic uptake by resin/iron oxide hybrid media / Möller T., Sylvester P. // *Water Res.* 2008. V. 42. P. 1760-1766.
22. Мельников И.О. Микроструктура и сорбционные свойства мышьякселективных сорбентов для очистки питьевой воды / И.О. Мельников, Р.Е. Подобедов, Н.В. Зайцева, С.А. Родионова. // *Вода: химия и экология*. 2012. № 9. С. 70-75.
23. Banerjee K. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH) / Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Shokoufeh N., Jekel M., Gallagher P.M., Blumenschein C.D. // *Water Res.* 2008. V. 42. P. 3371-3378.
24. СанПин 2.1.4.1074-01. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. Минздрав России. 2002.

I.O. Melnikov, S.A.Rodionova, R.E. Podobedov, S.E. Sergeeva, E.I.Obukhova

## SELECTIVE RECOVERY OF ARSENIC FROM WATER SOLUTIONS USING HYBRID ADSORBENTS

This article represents results of a comparative research on sorption properties of some hybrid and one granulated inorganic adsorbents. It was attempted to find a correlation between structural characteristics of materials and their sorption properties. Sorption kinetics of As(V) in different concentrations by adsorbents was studied. It was shown that initial As(V) concentration varying between 100 and 300 mg/L did not influence on sorption rate of arsenic and recovery efficiency was more than 95% after 150 min of contact with any investigated adsorbent. The best kinetics of sorption was revealed for a hybrid material of II type based on macroporous weakly-basic polymer matrix and containing 25% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}(\text{OH})$ . It was found that under high dynamic conditions initial As(V) concentration impacted on recovery efficiency of both hybrid and inorganic adsorbents. It was shown that gel-polymer matrix based material containing 30% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in small particles (2-10 nm) had maximal sorption capacity.

**Key words:** raised arsenic, hybrid adsorbents, kinetics of sorption, recovery efficiency

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРОФИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАЧКОВ *Daphnia magna* Straus на ФЛУОРИМЕТРЕ «MEGA-25»

**Описана методика токсикологического экспресс-теста на рачках *Daphnia magna* на примере действия ионов  $Cu^{2+}$ . После 6 ч инкубации в пробах с токсикантом рачков переносили во флакон с суспензией клеток водорослей и определяли трофическую активность дафний по убыванию интенсивности флуоресценции хлорофилла. Высокая плотность посадки рачков (3 особи на 4 мл) и невысокое начальное содержание клеток водорослей (300 тыс./мл) позволили сократить время измерения трофической активности до 20 мин.**

## Введение

Чистая вода становится в наши дни все более ценным ресурсом. Охрана заповедных и хозяйственных водоемов, очистка сточных вод предприятий и поиск новых источников воды тесно связаны с проблемой оценки их качества. Наряду с анализом химического состава воды, важным способом ее интегральной оценки является биотестирование с использованием живых организмов, выращенных в контролируемых лабораторных условиях [1].

Широкое распространение в биотестировании получил пресноводный рачок *Daphnia magna*. Он входит в число обязательных тестовых видов при установлении норм предельно-допустимых концентраций веществ [2]. Токсичность проб воды определяют по их действию на различные показатели физиологического состояния рачков, так называемые тест-функции: смертность, плодовитость, появление аномалий в потомстве, частота сердечных сокращений и пр.

Одной из наиболее экспрессных тест-функций для *Daphnia magna* является тро-

фическая активность (ТА) — скорость поглощения взвешенных в воде частиц (бактерии, микроводоросли, простейшие). Так, хронический опыт по определению выживаемости и плодовитости дафний имеет продолжительность 21 сут [2, 3], а определение ТА занимает не более 24 ч [1, 4]. ТА дафний может быть измерена по убыванию интенсивности флуоресценции хлорофилла клеток микроводорослей, добавленных в пробу с рачками [5, 6].

Способ определения ТА имеет следующие недостатки. Во-первых, токсические соединения, находящиеся в пробе, оказывают влияние не только на дафний, но и на фотосинтетический аппарат водорослей [7], изменяя величину квантового выхода флуоресценции хлорофилла и приводя к ошибкам в определении численности клеток по флуоресценции. Во-вторых, при совместном присутствии дафний и водорослей часть токсиканта адсорбируется клетками водорослей, в результате чего действие токсиканта на рачков ослабевает.

Избежать этих эффектов, теоретически, возможно при отдельном проведении инкубации дафний с токсикантом (пробой) и процедуры определения ТА. Предполагается, что в начале эксперимента (рис. 1) рачков инкубируют в течение нескольких часов в пробе с токсикантом без добавления клеток водорослей. Затем дафний переносят в нетоксичную среду, содержащую клетки водорослей (но не наоборот), и измеряют кривую снижения интенсивности флуоресценции клеток в среде (рис. 1).

Практическая сложность подобного эксперимента состоит в том, что определение ТА необходимо завершить в кратчайшие сроки (до 1 ч), поскольку дафнии, оказавшись в нетоксичной среде, способны «отмыться» от токсикантов и восстанавливать свою ТА до контрольных значений [8]. В настоящей работе описан опыт экспрессного

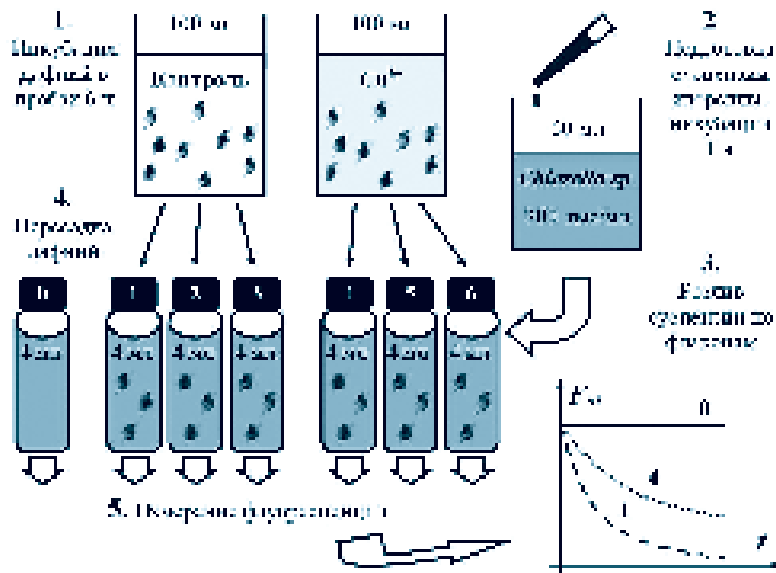
## И.В. Конюхов\*,

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

## О.В. Воробьева,

аспирант кафедры гидробиологии Биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

\*Адрес для корреспонденции: vanka.kon@gmail.com



**Рис. 1.** Схема опыта по определению трофической активности дафний. Этапы пронумерованы в хронологическом порядке.

определения ТА дафний на примере токсического эффекта ионов меди (II).

Сократить время определения ТА можно двумя путями: уменьшением начального количества клеток водорослей в среде и увеличением плотности посадки дафний. Мы использовали обе возможности, что позволило надежно определять ТА дафний в течение 20 мин. При такой малой продолжительности эксперимента особых трудностей с увеличением плотности посадки дафний не возникает. Минимальное же начальное содержание клеток водорослей в среде ограничено чувствительностью флуориметра и фоновой флуоресценцией примесей, содержащихся в воде.

ПДК ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , установленная в России для рыбохозяйственных водоемов, составляет 0,001 мг/л. В работе [4] показано, что двукратное уменьшение ТА дафний происходит при действии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в концентрации 0,02 мг/л. Данный результат был получен при инкубации рачков с токсикантом в течение 18 ч. Мы попытались обнаружить эффект  $\text{Cu}^{2+}$  в концентрации 0,02 мг/л при сокращенном времени инкубации 6 ч.

## Материалы и методы исследования

Культура *Daphnia magna* была выращена при температуре 22 °С на биологизированной воде. Для её получения водопроводную воду отстаивали в течение 2 недель

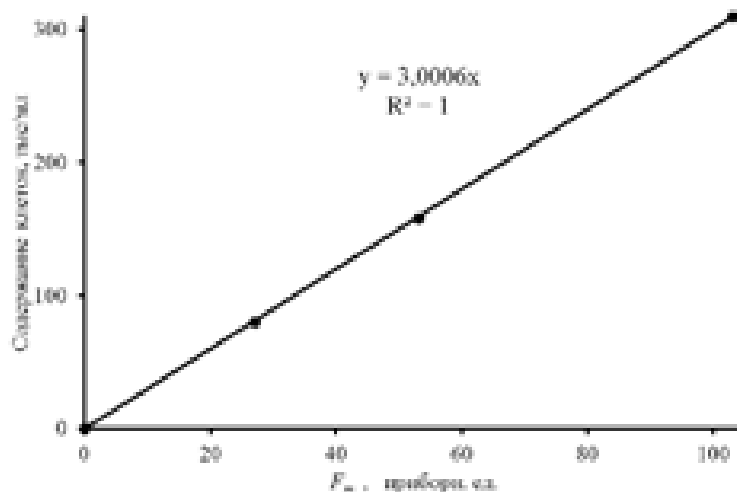
в аквариуме с принудительной аэрацией. Затем воду переливали в другой аквариум с песчаным грунтом и высшими водными растениями для насыщения воды метаболитами макрофитов. Рачков кормили суспензией одноклеточной зеленой водоросли *Chlorella vulgaris*. Для опытов были взяты 7-суточные рачки.

Культуру клеток *Chlorella vulgaris* (200 млн./мл) выращивали на среде Тамия [3] при постоянном освещении лампами накаливания ( $17 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в видимой области спектра) и непрерывной аэрации.

Схема эксперимента по определению ТА рачков изображена на рис. 1. Растворы сульфата меди (II) объемом 100 мл с концентрацией меди 0,02 мг/л, 0,05 мг/л и 0,1 мг/л были приготовлены на биологизированной воде. В контрольный стакан с биологизированной водой сульфат меди не добавляли. В каждый стакан помещали 9 дафний и инкубировали их в течение 6 ч.

За 1 ч до измерений ТА готовили суспензию клеток *Chlorella vulgaris* с содержанием клеток около 300 тыс./мл. Для этого в 60 мл биологизированной воды добавляли 100 мкл концентрированной суспензии клеток, взятой из культиватора (рис. 1). Выдержка суспензии в течение 1 ч после разведения необходима для завершения адаптации клеток водорослей к новой освещенности, температуре и минеральному составу среды. Квантовый выход флуоресценции хлорофилла за это время устанавливается на некотором стабильном уровне.

**Ключевые слова:** трофическая активность, флуоресценция хлорофллы, *Daphnia magna*



**Рис. 2.** Калибровочная кривая для определения численности клеток *Chlorella vulgaris* на приборе «Mega-25» по интенсивности флуоресценции хлорофилла  $F_m$ .



Суспензию клеток *Chlorella vulgaris* (300 тыс./мл) разливали по флуориметрическим флаконам (рис. 1). Затем в каждый флакон пересаживали по 3 дафнии из стакана с пробой и переходили к первому измерению интенсивности флуоресценции хлорофилла. Таким образом, 9 дафний, находившихся в одном стакане с токсикантом, оказывались распределенными по 3 флаконам (3 повторности) по 3 рачка в каждом (рис. 1). Второе и каждое последующее измерение флуоресценции проводили через 20 мин в течение 2 ч. В перерывах между измерениями флаконы размещали в горизонтальном положении.

Один образец суспензии водорослей (рис. 1, флакон 0) был оставлен без дафний для оценки изменений квантового выхода флуоресценции хлорофилла в течение эксперимента.

Запаса кислорода, растворенного в воде и содержащегося в пузырьке воздуха над жидкостью, оказалось достаточно для обеспечения нормальной жизнедеятельности 3 дафний в закрытом флаконе на протяжении, по крайней мере, 12 ч. Поэтому открывать флаконы во время 2-часовых измерений флуоресценции не было необходимости.

Флуоресценцию клеток водорослей регистрировали непосредственно в 4 мл стеклянных флаконах с рачками (рис. 1), минуя операции по отбору проб и связанные с ними ошибки. Это повышает точность измерений и при большом количестве повторностей существенно экономит время.

Измерения флуоресценции были проведены на приборе «Mega-25», разработанном на кафедре биофизики Биологического факультета МГУ и подробно описанном ранее [9]. Флуориметр изначально спроектирован для анализа проб природного фитопланктона и поэтому имеет большой запас чувствительности, достаточный для решения задач биотестирования. Импульс возбуждающего света (455 нм, 7500 мкмоль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) имеет прямоугольную форму и продолжительность 1,5 с. В течение этого времени происходит увеличение интенсивности флуоресценции до некоторого максимального уровня  $F_m$ , а затем начинается ее спад (эффект Каутского).

В ряде работ [1, 4, 5] в качестве показателя численности клеток выбран базовый уровень флуоресценции хлорофилла  $F_0$ . Мы использовали в этом качестве другой параметр — максимальную флуоресценцию  $F_m$  [10]. Известно, что при одном и том же количестве клеток величина  $F_m$  оказывается больше величины  $F_0$  в 3–4,5 раза и потому может быть измерена с лучшим отношением сигнал/шум. Кроме того, фоновая флуоресценция органических примесей, содержащихся в пробе, вносит гораздо меньшую ошибку в определение параметра  $F_m$ , чем в определение  $F_0$ .

При содержании клеток *Chlorella vulgaris* 300 тыс./мл (оптическая плотность при 670 нм 0,005, 100 нг/мл хлорофилла  $a$ ) флуориметр «Mega-

25» дает соотношение сигнал/шум более 200. Для перехода от приборных единиц измерения  $F_m$  к содержанию клеток *Chlorella vulgaris* была проведена калибровка флуориметра по образцам с известным содержанием клеток в диапазоне 0–300 тыс./мл (рис. 2). Количество клеток определяли под микроскопом в счетной камере Ножотта объемом 50 мкл. С учетом калибровки (рис. 2), общее количество клеток *Chlorella vulgaris*, находящихся в 4 мл флаконе в момент времени  $t$ , может быть найдено по следующей формуле:

$$N(t) = 4 \cdot 3.0006 \cdot F_m(t) = 12 \cdot F_m(t) \text{ [тыс]},$$

где  $F_m(t)$  — интенсивность флуоресценции в момент времени  $t$ , выраженная в приборных единицах.

Следует отметить, что после перемешивания, проводимого перед каждым измерением  $F_m$  (многократное переворачивание флакона), рачки рефлекторно опускаются на дно флакона и не попадают в зону возбуждения и детекции флуоресценции. Поэтому клетки водорослей, находящиеся в пищеварительном тракте дафний, не дают вклада в сигнал  $F_m$ .

Количество клеток, съеденных к моменту времени  $t$  одним рачком, равно:

$$N(t) = n(0) - n(t) \text{ [тыс]}$$

для 1 особи на флакон,

или:

$$N(t) = \frac{n(0) - n(t)}{3} \text{ [тыс]}$$

для 3-х особей на флакон.

ТА дафний в пробах характеризовали по количеству клеток, съеденных 1 рачком в течение первых 20 мин или в течение первых 60 мин:

$$TA_{20} = \frac{N(20 \text{ мин})}{20 \text{ мин}} \text{ [тыс./мин]},$$

$$TA_{60} = \frac{N(60 \text{ мин})}{60 \text{ мин}} \text{ [тыс./мин]}.$$

## Результаты и их обсуждение

**К**ривые изменения интенсивности флуоресценции хлорофилла во времени во флаконе без дафний и в трех контрольных флаконах с дафниями приведены на рис. 3. В начальный момент времени уровень  $F_m$  во флаконах с дафниями (рис. 3, флаконы 1–3) оказывается на 3–5 % ниже уровня  $F_m$  во флаконе без дафний (рис. 3, флакон 0). Это обусловлено разбавлением суспензии клеток водорослей в момент пересадки 3 дафний из стакана с пробой во флакон (рис. 1). Так, каждая дополнительная капля воды объ-



емом 40 мкл снижает концентрацию клеток в 4 мл флаконе на 1 %.

В течение 2 ч интенсивность флуоресценции во флаконе без дафний сохраняется на постоянном уровне (рис. 3, флакон 0). В остальных образцах (рис. 3, флаконы 1-3), где дафнии начинают поедать клетки водорослей, происходит постепенное уменьшение  $F_m$ . Заметный разброс контрольных кривых (рис. 3, флаконы 1-3), вероятно, является следствием индивидуальных различий в ТА рачков.

Нами был проведен эксперимент, в котором можно оценить индивидуальные различия рачков по скорости фильтрации (питания). Для этого в несколько флаконов с хлореллой было посажено только по 1 рачку. От экспериментальных кривых, описывающих уменьшение интенсивности флуоресценции во времени  $F_m(t)$ , мы перешли к кривым количества съеденных клеток  $N(t)$  (рис. 4). По количеству клеток, съеденных за первые 20 и 40 мин (рис. 4), видно, что индивидуальная ТА в группе может варьировать не менее чем в 2 раза. В отдельные моменты у рачков наблюдается также полная остановка в потреблении пищи, связанная с линькой (особь 2 на рис. 4, с 20-й по 80-ю мин).

Такое естественное различие между особями накладывает принципиальное ограничение на минимальное количество дафний, необходимых для эксперимента. По нашему мнению, оптимальным вариантом для определения ТА является соотношение 10 дафний на 10-15 мл флакон.

Усредненные по 3 повторностям кривые  $N(t)$  для контрольных дафний и для дафний, предварительно инкубированных в растворах сульфата меди (II), представлены на рис. 5.

Статистически достоверное снижение ТА дафний, вызванное ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в концентрации 0,02 мг/л, может быть выявлено уже через 20 мин от начала измерений (рис. 5). Средние значения  $\text{TA}_{20}$  составили 10,9 тыс./мин в контроле и 2,4 тыс./мин для 0,02 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$ .

Через 1 ч это различие, по-прежнему, сохраняется (рис. 5), однако выражено в меньшей степени за счет постепенного восстановления ТА дафний, прошедших инкубацию в растворах  $\text{Cu}^{2+}$ . Напомним, что во флаконах для измерения флуоресценции ионы меди уже отсутствуют.  $\text{TA}_{60}$  составила 5,3 тыс./мин в контроле и 3,5 тыс./мин для 0,02 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$ .

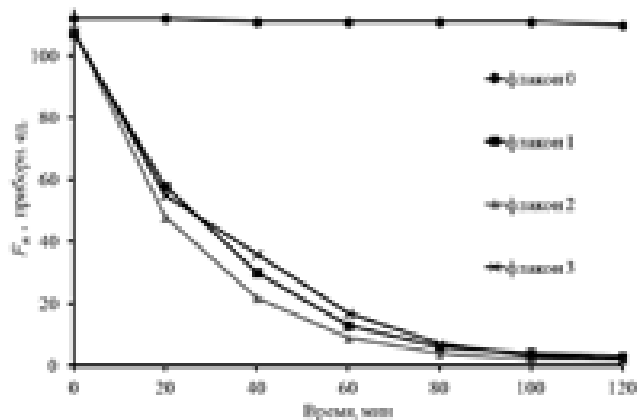


Рис. 3. Изменение интенсивности флуоресценции хлорофилла во времени с момента пересадки дафний во флаконы. Флакон 0 без дафний. Во флаконах 1-3 находятся по 3 рачка из контрольной группы, которая не подвергалась воздействию ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

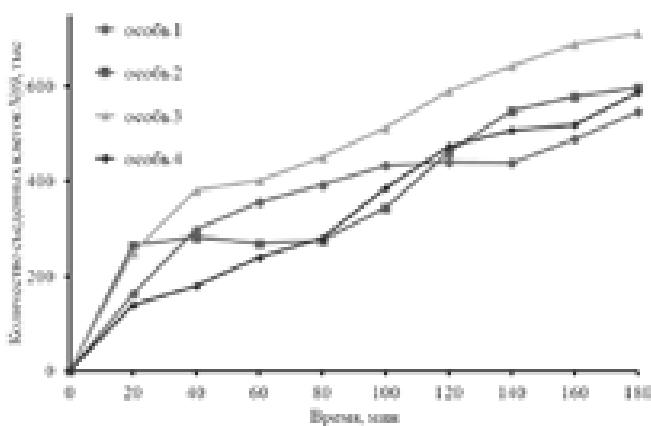


Рис. 4. Индивидуальные различия в трофической активности особей *Daphnia magna*. Кривые получены на одиночных особях, помещенных в отдельные флаконы.

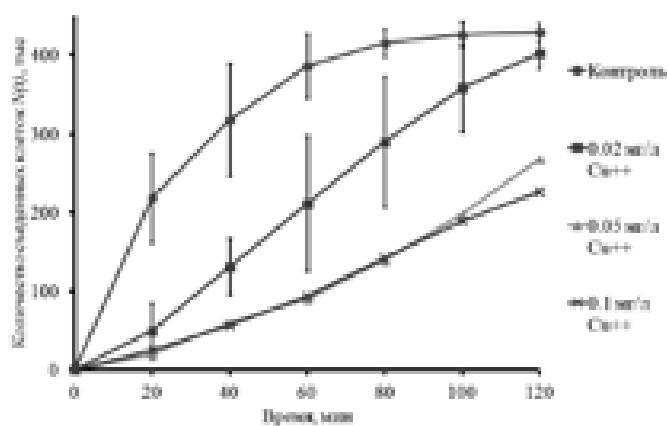


Рис. 5. Изменение количества съеденных клеток *Chlorella vulgaris* (в расчете на 1 рачка) во времени. Для контрольных дафний и для дафний, инкубированных в растворе с концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  0,02 мг/л, показаны 90 % доверительные интервалы для средних значений  $N(t)$ .

## Заключение

Таким образом, экспресс-определение ТА дафний в течение 20 мин может быть проведено на приборе «Mega-25» или аналогичных, в которых предусмотрено измерение максимальной флуоресценции хлорофилла *Fm* («Walz», Германия; «PSI», Чехия). Чувствительность метода позволяет обнаружить токсический эффект ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в концентрации 0,02 мг/л не более чем через 6 ч инкубации дафний с токсикантом. При этом достаточно всего 9 дафний в контроле и 9 дафний в исследуемой пробе.

Пути дальнейшего увеличения чувствительности метода состоят в увеличении времени инкубации дафний в пробах до 24 ч, в проведении теста на рачках меньшего возраста (1–2-суточных) и в увеличении количества дафний, взятых для эксперимента — до 30 на пробу, как это рекомендовано в стандартных методиках (3 повторности по 10 шт.).

## Литература

1. Мелехова О.П. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование / Мелехова О.П., Егорова Е.И., Евсеева Т.И., Глазер В.М., Гераськин С.А., Доронин Ю.К., Киташова А.А., Киташов А.В., Козлов Ю.П., Кондратьева И.А., Коссова Г.В., Котелевцев С.В., Маторин Д.Н., Остроумов С.А., Погосян С.И., Смуров А.В., Соловых Г.Н., Степанов А.Л., Тушмалова Н.А., Цаценко Л.В. // Ред. О.П. Мелехова, Е.И. Сарапульцева. М.: Академия. 2010. 288 с. (3-е изд. ISBN 978–5–7695–7033–9).
2. Лесников Л.А. Установление максимально допустимой концентрации для ракообразных. Методические указания по установлению эколого-рыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) загрязняющих веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение / Л.А. Лесников, Е.Ф. Исакова. М.: ВНИРО. 1998. С. 48–65.
3. Жмур Н.С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. 2-е изд., испр. и доп. М.: АКВАРОС, 2007. 52 с.
4. Шашкова Т.Л. Выживаемость и трофическая активность *Daphnia Magna* Straus в оперативном экологическом контроле водных сред. Дис. к-та биол. наук, Красноярск, 2011. 122 с.
5. Маторин Д.Н. О возможности использования флуоресцентных методов для изучения питания ракообразных / Д.Н. Маторин, Д.В. Вавилин, П.С. Венедиктов // Биологические науки, 1990. № 1. С. 146–152.
6. Matorin D.N., Biotesting of water toxicity according to the ratio of microalgae consumption by *Daphnia* detected with chlorophyll fluorescence / D.N. Matorin, L.B. Bratkovskaya, O.V. Yakovleva, and P.S. Venediktov. // Moscow University Biological Sciences Bulletin, 2009, V. 64. № 3. P. 115–120.
7. Antal. T.K. Assessment of the effects of methylmercury and copper ions on primary processes of photosynthesis in green microalga *Chlamydomonas moewusii* by analysis of the kinetic curves of variable chlorophyll fluorescence / T.K. Antal, E. E. Graevskaya, D.N. Matorin, A. A. Volgusheva, V.A. Osipov, T.E. Krendeleva, and A.B. Rubin. // Biophysics, 2009. V. 54. № 4. P. 481–485.
8. Филенко О.Ф. Основы водной токсикологии. Учебное пособие / О.Ф. Филенко, И.В. Михеева. М.: Колос, 2007. 144 с.
9. Погосян С.И. Применение флуориметра «МЕГА-25» для определения количества фитопланктона и оценки состояния его фотосинтетического аппарата / С.И. Погосян, Ю.В. Казамирко, С.В. Гальчук, И.В. Конохов, А.Б. Рубин // Вода: химия и экология. 2009. № 6. С. 34–40.
10. Strasser R.J. The  $F_0$  and the OJIP fluorescence rise in higher plants and algae / Strasser R.J., Govindjee. // Regulation of chloroplast biogenesis (Ed. J. H. Argyroudi-Akoyunoglou), Plenum Press, New York, 1991. P. 423–426.

I.V. Konukhov, O.V. Vorobieva

## IDENTIFICATION OF TROPHIC ACTIVITY OF *Daphnia magna* STRAUS USING FLUOROMETER «MEGA-25»

A method of toxicological rapid test for *Daphnia magna* maxillopods using  $\text{Cu}^{2+}$ -ions was described. After 6 hours incubation with toxicant maxillopods were added to algae suspension to determinate trophic activity of daphnids using decreasing chlorophyll fluorescence. High population density of maxillopods (3 individuals in 4 mL) and low initial content of alga cells ( $3 \cdot 10^5$  in mL) allowed to shorten time of trophic activity measurement to 20 min.

**Key words:** trophic activity, chlorophyll fluorescence, *Daphnia magna*

# СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЛЕВОГО КОМПОНЕНТА ИЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ОСАДКА

**Разработаны математическая модель и метод расчета процесса сорбционного извлечения целевого компонента из тонкодисперсного осадка, содержащего этот компонент, карбоксильным катионитом КМ-2п. Метод использован для сорбционного концентрирования марганца после процесса сернокислого выщелачивания из железомарганцевых руд.**

## Введение

В ряде технологий обогащения используется метод сорбционного извлечения целевого компонента из тонкодисперсного осадка, содержащего этот компонент. Примером такой технологии является извлечение марганца из бедных железомарганцевых руд методом сернокислого выщелачивания.

После завершения процесса выщелачивания содержащей марганец руды проводят нейтрализацию нагретой до 60–70 °С сернокислой пульпы известковым молоком до pH 6–6,5 с последующим фильтрованием. При этом получают два продукта: раствор сульфата марганца и влажный кек, влажность которого колеблется от 45 до 60 %. Из раствора сульфата марганца осаждают карбонат марганца с использованием бикарбоната аммония, а влажный кек репульпируют в воде при Ж:Т = 2:1 с последующим извлечением марганца из полученного после репульпирования раствора сорбционным методом.

Содержание марганца в репульпатах, полученных из различных по крупности помола и режимах выщелачивания рудных пульп, колебалось в пределах 6,6–9,25 г/л в жидкой фазе и 5,0–5,95 % в твердой фазе.

## Материалы и методы исследования

С использованием реальных репульпатов проведены исследования по сорбционному извлечению марганца. В качестве сорбента использовали карбоксильный катионит КМ-2п в Са-форме. Сорбент добавляли в количестве 30 % по объему к суспензии репульпата. Насыщенный сорбент отделяли от суспензии на сите, отмывали и проводили анализ на содержание в нем марганца. Далее проводили регенерацию катионита 1 н раствором хлорида кальция, что позволяет многократно использовать сорбент для извлечения марганца из репульпата. Регенерат использовали для осаждения марганца в форме карбоната.

Пробу, отобранную от суспензии, фильтровали и определяли содержание марганца в жидкой и твердой фазах. К оставшейся суспензии добавляли порцию свежего катионита в таком же количестве. Такую обработку суспензии порциями катионита проводили 5 раз. Было проведено 5 серий опытов. Результаты сорбционного извлечения марганца из суспензии репульпата представлены в *табл. 1*.

Данные, приведенные в *табл. 1*, позволяют сделать следующие выводы.

Система сорбционного извлечения Mn из суспензии репульпата является трехкомпонентной, в которой участвуют два процесса: десорбция Mn из твердой фазы (кека) в жидкую фазу (воду) и сорбция по механизму ионного обмена на катионите КМ-2п.

По экспериментальным данным построена изотерма  $a = f(c)$  сорбции Mn из раствора на катионите КМ-2п в Са-форме (*рис. 1*). Изотерма является линейной с коэффициентом распределения  $\Gamma = 55$ .

В твердой фазе кека содержится нерасстворимая в воде фаза Mn на уровне ~ 1,95 %.

**Е.В. Веницианов\***,

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией охраны вод, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

**Д.Ю. Жуков,**

ведущий научный сотрудник Технопарка, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**О.О. Юшманова,**

кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

\*Адрес для корреспонденции: eugeniy.venitsianov@gmail.com

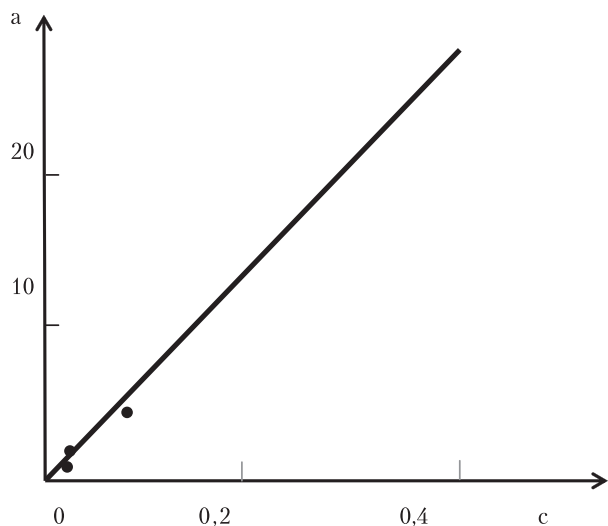


Рис. 1. Изотерма сорбции Mn на катионите KM-2п в Са-форме.

## Результаты и их обсуждение

### Математическая модель

Математическая модель процесса сорбционного извлечения марганца из суспензии репульпата создается на основе следующих допущений

1. Процесс сорбции происходит в ограниченном объеме суспензии. В ней находится определенное количество сорбента, состоящего из зерен радиусом  $R_c$ . Суспензия состоит также из частиц. Для определенности будем полагать, что их радиус равен  $R_g$  ( $\ll R_c$ ). В зернах сорбента и частицах твердой фазы суспензии происходит диффузия, но с разными коэффициентами:  $D_c$  — для зерна сорбента и  $D_g$  — для частиц взвеси. Объем тщательно перемешивается, поэтому концентрация сорбируемого компонента в растворе зависит только от времени и не зависит от координат в объеме.

2. Модель внутридиффузионной кинетики для зерна сферической формы задает-

### Таблица 1

Результаты сорбционного извлечения марганца из суспензии репульпата

Стадия сорбции	Содержание марганца		
	жидкая фаза, г/л	твердая фаза, %	катионит, г/л
Исх. репульпат	6,6–9,25	5,0–5,95	0,0
1	0,300–0,600	2,8–3,9	22–30
2	0,020–0,100	2,4–3,6	2,3–4,3
3	0,010–0,050	2,0–2,4	0,3–1,0
4	0,002–0,005	1,8–2,1	0,2–0,4
5	0,001–0,002	1,8–2,1	0,1–0,2

### Ключевые слова:

сорбция, математическая модель, концентрирование, марганец, сернокислород выщелачивание

ся вторым законом Фика с коэффициентом внутренней диффузии  $D$  и имеет вид:

$$\frac{\partial(r^2 a^{(s)})}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial a^{(s)}}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент внутренней диффузии (для сорбента с индексом «с», для взвеси — «в»),  $r$  — координата (переменный радиус) в зерне, радиус зерен  $R$  (те же индексы),  $a^{(s)}(r, t)$  — локальные концентрации в зернах (те же индексы),  $t$  — время.

Уравнение баланса массы

$$Vc + m_c a_c + m_g a_g = M_0, \quad (2)$$

где  $V$  — объем жидкой фазы,  $\text{дм}^3$ ,  $c(t)$  — концентрация целевого компонента в растворе,  $\text{г/дм}^3$ ,  $m_c$  — масса сорбента,  $\text{г}$ , равная произведению массовой плотности сорбента  $\rho_c$  и объема сорбента  $V_c$ ,  $a_c(t)$  — концентрация целевого компонента в сорбенте,  $\text{г/г}$ ,  $M_0$  — суммарная масса целевого компонента в системе (она распределена между жидкой фазой, взвесью и сорбентом). Аналогично  $m_g = \rho_g V_g$  — масса взвеси,  $\text{г}$ , равная произведению массовой плотности взвеси  $\rho_g$  и объема взвеси  $V_g$ ,  $a_g(t)$  — концентрация целевого компонента в зернах взвеси,  $\text{г/г}$ .

Обратим внимание на то, что концентрации в жидкой и твердой фазах мы измеряем в разных единицах: масса компонента на единицу объема жидкой фазы, а концентрации  $a$  в осадке (взвеси) и сорбенте измеряется на единицу массы,  $N$  — число частиц в единице раствора (для сорбента индекс «с», для взвеси — «в»), так что объем сорбента  $V_c$  в единице объема раствора равен:  $V_c = 4/3\pi R_c^3 N_c$ . Аналогичная формула для взвеси (индекс «в»).

Начальные условия для системы (1) — (2):

$$a_g(0) = a_{g0}, a_c(0) = 0, c(0) = 0, \quad (3)$$

означающие, что в начальный момент времени весь целевой компонент находится во взвеси, а раствор и сорбент его не содержат.

Учитывая, что концентрация в твердой фазе взвеси имеет нерастворимую составляющую, будем обозначать через  $a_g(t)$  растворимую часть Mn. Тогда при больших  $t$  концентрация  $a_g$  стремится к нулю.

Кроме того, задаются граничные условия для уравнения диффузии (1):

$$a_g^{(s)}(R, t) = \Gamma_g c(t), a_c^{(s)}(R, t) = \Gamma_c c(t), \\ \nabla a_g^{(s)}(0, t) / \nabla r = \nabla a_c^{(s)}(0, t) / \nabla r = 0, \quad (4)$$

которые указывают на то, что концентрации компонента в растворе и зерне на поверхности раздела связаны линейно, а также на симметрию распределения в зерне. Основанием является линейность изотермы сорбции, причем  $\Gamma_c \gg 1$ .

Замыкает систему уравнение, связывающее локальную концентрацию в зерне  $a^{(s)}(r, t)$  с усредненной концентрацией  $a(t)$  в уравнении баланса (2):

$$a = \frac{3}{R^3} \int_0^R a^{(s)}(r, t) r^2 dr$$

(для сорбента индекс «с», для взвеси — «в»). (5)

При  $t \rightarrow \infty$  получим следующие выражения для равновесных концентраций:

$$\begin{aligned} c(\infty) &= c\infty, \quad av(\infty) = av\infty = \Gamma v c\infty, \\ ac(\infty) &= ac\infty = \Gamma c c\infty, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $c\infty$  — равновесная концентрация компонента в растворе.

Если воспользоваться уравнением баланса для массы компонента (2) и уравнениями для равновесных концентраций (6), то получим уравнение, связывающее начальную концентрацию растворимой фазы марганца в кеке  $a_{e0}$  с равновесной концентрацией в растворе  $c\infty$ :

$$c\infty = \frac{M_0}{V + V_v \rho_v \Gamma_v + V_c \rho_c \Gamma_c} \cdot (7)$$

Частное решение ищем в виде

$$e^{-\lambda t} \{ \sigma(r); \varphi(r); \xi \},$$

где  $s, j, x$  — соответственно, для сорбента, взвеси и раствора.

Отсюда следует вид решения:

$$\sigma = \frac{A}{r} \sin \frac{\lambda r}{\sqrt{D_c}}; \quad \varphi = \frac{B}{r} \sin \frac{\lambda r}{\sqrt{D_v}},$$

где  $A$  и  $B$  — неопределенные коэффициенты, которые будем находить из решения полной задачи. Используя граничные условия (4) и уравнение баланса (2), получим характеристическое уравнение для  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} &4\pi N_c D \Gamma_c R_c \left(1 - \frac{\lambda R_c}{\sqrt{D_c}} \operatorname{ctg} \frac{\lambda R_c}{\sqrt{D_c}}\right) + \\ &+ 4\pi N_v D \Gamma_v R_v \left(1 - \frac{\lambda R_v}{\sqrt{D_v}} \operatorname{ctg} \frac{\lambda R_v}{\sqrt{D_v}}\right) + \lambda^2 V = 0 \end{aligned}$$

Решение для  $a^{(s)}(r, t)$  (для сорбента индекс «с», для взвеси — «в») и  $c(t)$  ищем в виде ряда:

$$A_0 y_0 + \sum_i A_i e^{-\lambda_i t} y_i.$$

Собственные функции:

$$y_0 = \{ \Gamma_c, \Gamma_v, 1 \}$$

$$y_i = \left\{ \Gamma_c R_c \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \frac{1}{r} \sin \frac{\lambda_i r}{\sqrt{D_c}}; \right.$$

$$\left. \Gamma_v R_v \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \frac{1}{r} \sin \frac{\lambda_i r}{\sqrt{D_v}}; \right.$$

$$\left. \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \right\}$$

Скалярное произведение собственных функций:

$$\langle y_i y_j \rangle = \frac{N_c}{\Gamma_c} \int_0^{R_c} 4\pi r^2 \sigma_i \sigma_j dr + \frac{N_v}{\Gamma_v} \int_0^{R_v} 4\pi r^2 \varphi_i \varphi_j dr + V \xi_i \xi_j$$

Собственные функции ортогональны, так как скалярное произведение

$$\langle y_0 y_i \rangle = 0, \langle y_i y_j \rangle = 0 \text{ при } i \neq j.$$

При  $i=j$ .

$$\langle y_0 y_0 \rangle = \Gamma V_c + \Gamma_v V_v + V,$$

$$\langle y_i y_i \rangle = 2\pi R_c^3 N_c \Gamma_c \sin^2 \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \left(1 - \frac{\sqrt{D_c}}{\lambda_i R_c} \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \cos \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}}\right) +$$

$$+ 2\pi R_v^3 N_v \Gamma_v \sin^2 \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \left(1 - \frac{\sqrt{D_v}}{\lambda_i R_v} \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \cos \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}}\right) +$$

$$V \sin^2 \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \sin^2 \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}}$$

Начальное условие:

$$A_0 y_0 + \sum A_i y_i = \{0, 1, 0\}$$

Умножая скалярно на  $y_0, y_i$ , получим

$$A_0 = \frac{V_v}{\Gamma_c V_c + \Gamma_v V_v + V}$$

Вычисляем

$$\begin{aligned} A_i \langle y_i y_i \rangle &= \langle \{0; 1; 0\} \{ \sigma_i; \varphi_i; \xi_i \} \rangle = \\ &= \frac{N_v}{\Gamma_v} \int_0^{R_v} 4\pi r^2 \Gamma_v R_v \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \frac{dr}{r} = \\ &= 4\pi R_v N_v \sin \frac{\lambda_i R_c}{\sqrt{D_c}} \sin \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \frac{D_v}{\lambda_i^2} \left(1 - \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}} \operatorname{ctg} \frac{\lambda_i R_v}{\sqrt{D_v}}\right). \end{aligned}$$



Поделив на  $\langle y_i, y_j \rangle$ , получаем коэффициенты  $A_i$ . Разработана программа расчета изменения концентрации в растворе по времени.

На *рис. 2* представлена динамика изменения концентрации  $c(t)$  в растворе для следующих значений параметров модели:

График представлен в безразмерных переменных:

$$u = \frac{c}{a_0}, q = \frac{a}{a_0}, q^{(s)} = \frac{a^{(s)}}{a_0}, \tau = t \frac{D}{R^2}, \rho = \frac{r}{R}$$

где  $a_0$  — исходная концентрация целевого компонента в твердой фазе,  $u$  — безразмерная концентрация целевого компонента в растворе,  $q$  — безразмерная усредненная по зерну концентрация целевого компонента в твердой фазе, соответственно,  $q^{(s)}$  — локальная концентрация в твердой фазе,  $t$  — безразмерное время,  $r$  — безразмерная координата в зерне (переменный радиус,  $0 < r < 1$ ).

Отметим две характерные концентрации:  $c_\infty$  и  $st$ .  $st$  — максимальное значение концентрации в растворе, соответствующее начальной стадии, когда вследствие более медленной кинетики сорбции можно пренебречь сорбированным количеством компонента; далее концентрация в растворе уменьшается и асимптотически приближается к  $c_\infty$ . Величина  $st$  следует из уравнения баланса для начальной стадии (2), когда можно положить  $ac = 0$ :

$$c_m = \frac{M_0}{V + V_s \rho_s \Gamma_s} \cdot (8)$$

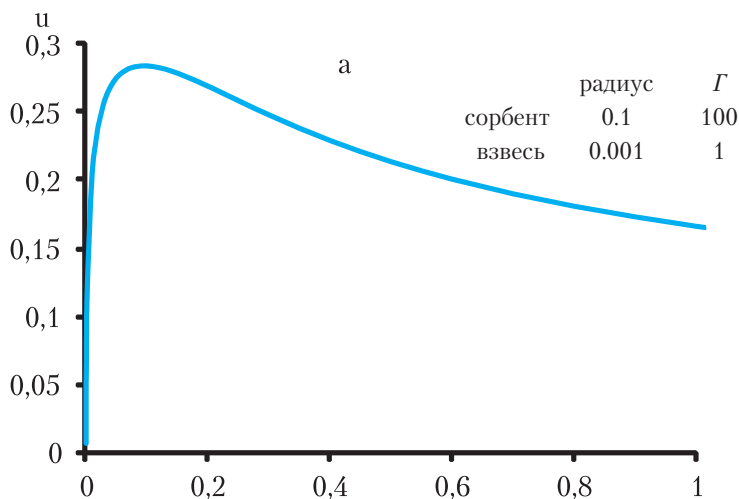
Сравним выражения (7) и (8): очевидно, что  $st > c_\infty$ , т.к. знаменатель в (8) больше на величину  $V_s \rho_s \Gamma_s$ .

*Оптимизация процесса сорбционного извлечения марганца*

Из анализа экспериментальных данных для эффективного перемешивания и воды для получения однородной суспензии было выбрано объемное соотношение Ж : Т = 2 : 1.

Возникает задача обоснования оптимального соотношения сорбента (в *табл. 1* приведены данные, когда сорбент добавляли в количестве 30 % по объему к суспензии репульпата) и объема суспензии.

В рамках линейного приближения время достижения равновесия зависит только от доли использованной емкости сорбента, например, для доли 0,9 — время для линейной изотермы  $t_{0,9}$  не зависит от исходной концентрации в растворе суспензии.



*Рис. 2.* Изменение концентрации в растворе: *а.* малые безразмерные времена, *б.* выход на асимптоту.

Процесс сорбционного извлечения является многостадийным, поэтому после каждой стадии сорбции на определенном объеме сорбента происходит отделение сорбента от суспензии и его регенерация.

Будем считать критерием оптимальности концентрацию целевого компонента в общем регенерате сорбента, т.е. регенерате, получаемом после всех стадий при их объединении.

Решим следующую задачу: выберем некоторый объем сорбента  $V_{c0}$  и рассмотрим 2 варианта сорбции — в одну стадию с объемом  $2 V_{c0}$  и в две стадии с объемом  $V_{c0}$  на каждой из двух стадий.

Для одностадийного варианта общее количество сорбированного компонента будет равно

$$M_1 = 2\Gamma c_\infty m_{c0}$$

где масса сорбента  $m_{c0} = \rho_s V_{c0}$ , а величина равновесной концентрации дается формулой (7), которую удобно записать в виде:

$$c_\infty = \frac{M_0}{V + m_s \Gamma_s + 2m_{c0} \Gamma_c}$$

Масса извлеченного компонента при этом варианте сорбции будет равна:

$$M_1 = \frac{M_0 \Gamma_c m_{c0}}{V + m_s \Gamma_s + 2m_{c0} \Gamma_c},$$

где использованы обозначения после формулы (2).

Для двухстадийной сорбции масса извлеченного компонента на первой стадии равна:

$$M_{21} = \frac{M_0 \Gamma_c m_{c0}}{V + m_s \Gamma_s + m_{c0} \Gamma_c},$$

а на второй стадии

$$M_{22} = \frac{(M_0 - M_{21})\Gamma_c m_{c0}}{V + m_g \Gamma_g + m_{c0} \Gamma_c}.$$

Общее количество извлеченного вещества при втором (двухстадийном) варианте сорбции будет равно

$$M_2 = M_{21} + M_{22}.$$

Сравнивая  $M_1$  и  $M_2$ , находим с использованием приведенных выше выражений, что

$$M_1 - M_2 = -\frac{M_0 A^2 V'}{(V' + 2A)(V' + A)^2},$$

где введены обозначения

$$A = m_{c0} \Gamma_c, \quad V' = V + m_g \Gamma_g.$$

Таким образом, при заданном объеме сорбента двухстадийная сорбция оказывается более эффективной по извлечению целевого компонента, чем одностадийная. Эту теорему можно обобщить на любое число стадий и сформулировать следующим образом.

Если заданный объем сорбента  $V$  разделить на  $N$  частей  $DV$ , так что  $V = NDV$ , то последовательная сорбция  $N$  порциями сорбента с объемами  $DV$  более эффективна, чем сорбция в одну стадию объемом сорбента  $V$ . Однако безграничное дробление наталкивается на технологическое ограничение, т.к. каждую малую порцию  $DV$  придется обрабатывать отдельно, т.е. разделять объем суспензии и сорбента и регенерировать отдельно. Поэтому на практике нужен компромисс по числу порций.

Нами технологически обоснован выбор объема сорбента, равный 30 % от общего объема суспензии.

При этом достаточно провести всего 3 стадии сорбции, что обеспечивает извлечение до 95 % растворимой фракции марганца.

## Заключение

Экспериментально показана возможность и эффективность сорбционного извлечения растворимой фракции марганца, содержащейся во влажном кеке, который образуется на стадии осаждения сульфата марганца известковым молоком с последующим фильтрованием. Влажный кек репульпируют в воде при Ж:Т = 2:1 с последующим извлечением марганца из полученной суспензии сорбционным методом на катионите КМ-2п в Са-форме. Эффективность сорбционного извлечения обеспечивается достаточно высоким коэффициентом распределения изотермы сорбции, равным 55.

Впервые разработана и обоснована математическая трехфазная модель сорбции компонента из раствора суспензии, включающая жидкую фазу, взвесь и гранулированный сорбент для диффузионной кинетики. Найдено решение, позволяющее рассчитывать необходимое время сорбции извлекаемого из раствора компонента.

Впервые теоретически обоснован эффект «дробной сорбции», заключающийся в том, что последовательная сорбция  $N$  порциями сорбента с объемами  $DV$  более эффективна, чем сорбция в одну стадию объемом сорбента  $V = NDV$ . Рекомендованы условия сорбции, включающие трехстадийную последовательную сорбцию из водного раствора суспензии объемом сорбента, равного 30 % от общего объема суспензии на каждой стадии сорбции, обеспечивающие извлечение 95 % марганца из кека, образующегося после осаждения сульфата марганца.

E.V. Venicianov, D.Yu. Zhukov, O.O. Yushmanova

## SORPTION EXTRACTION OF A TARGET COMPONENT FROM A FINELY DISPERSED RESIDUAS

A mathematical model and a calculation method were developed for sorption extraction of a target component from a finely dispersed residuas using the carbonaceous resin KM-2p. The method was used for manganese concentrating after sulfuric desalination from ferriferous manganese ores.

**Key words:** sorption, mathematical model, concentrating, manganese, sulfurous desalination

# ИМИТАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОГРУЖНЫХ ВИХРЕВЫХ РАСХОДОМЕРОВ на БОЛЬШИЕ ДИАМЕТРЫ ТРУБОПРОВОДА

**Проанализированы способы испытаний погружных вихревых расходомеров больших диаметров. Представлено оборудование, позволяющее имитировать гидравлические процессы в технологическом трубопроводе при работе расходомера. Исследован характер движения жидкости в измерительном канале расходомера методом численного моделирования. Разработана имитационная модель оборудования в приложении Simulink пакета Matlab. Приведены результаты исследования оборудования на модели.**

## Введение

**В** настоящее время решение проблем ресурсосбережения невозможно без коммерческого учета расхода воды. Поэтому возрастает роль измерителей расхода и количества жидкости в связи с необходимостью экономии водных ресурсов, а также для решения экологических проблем в различных отраслях промышленности. Без определения расхода и количества жидкости невозможно обеспечить технологические режимы, их оптимизацию и интенсификацию.

Погружные вихревые кондуктометрические расходомеры являются новым перспективным средством для измерения расхода различных жидкостей. Данные расходомеры могут применяться на трубопроводах больших диаметров.

Для приборов больших диаметров актуальным является снижение их массы и стоимости. Большого эффекта на данном пути можно достичь, отказавшись от корпуса, в котором крепится преобразователь расхода. Если такой путь для других приборов проблематичен, то для вихревых он вполне достижим. В этом случае роль корпуса играет

**М.С. Лурье\***,  
доктор технических наук, профессор кафедры электротехники, ФГБОУ ВПО Сибирский государственный технологический университет

**О.М. Лурье**,  
кандидат технических наук, доцент кафедры электротехники, ФГБОУ ВПО Сибирский государственный технологический университет

**А.С. Фролов**,  
кандидат технических наук, доцент кафедры электротехники, ФГБОУ ВПО Сибирский государственный технологический университет

сам рабочий трубопровод или канал, в котором течет жидкость (рис. 1) [1].

Особое место среди вихревых расходомеров занимает вариант погружного типа, представляющий собой генератор вихрей (тело обтекания с приемником вихревых колебаний), который монтируется непосредственно в рабочий трубопровод.

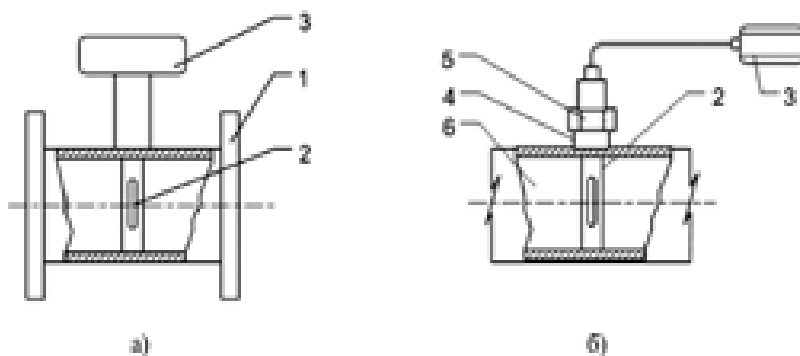
Как известно, за телом обтекания частота вихреобразования в широком диапазоне чисел Рейнольдса (от  $3 \cdot 10^3$  до  $250 \cdot 10^3$ ) с высокой степенью точности пропорциональна скорости потока в трубопроводе. Поэтому, зная сечение трубопровода, можно измерять расход. Для более стабильного вихреобразования в теле обтекания делают поперечное отверстие, которое называется каналом обратной связи (КОС). В нем обычно монтируется приемник — преобразователь вихревых колебаний (ППВК). В процессе работы в КОС устанавливается знакопеременный переток жидкости с частотой вихреобразования, которая регистрируется ППВК.

Испытания данных расходомеров можно осуществлять двумя методами — проливным и имитационным.

Проливной метод реализуется на специальных проливных установках на диаметр трубопроводов 250–300 мм, которых в России очень мало. Установки на диаметры условных проходов 300–800 мм существуют лишь в единичных экземплярах, а на диаметры свыше 800 мм вообще отсутствуют. Также можно отметить редкость горячеводных проливных установок на малые и средние диаметры трубопровода из-за больших финансовых вложений по сравнению с холодноводными установками того же диаметра. Это обстоятельство делает невозможным выпуск и испытания расходомеров и счетчиков жидкости на большие диаметры трубопроводов.

Имитационный метод испытаний обычно заключается в задании поверочного на-

\*Адрес для корреспонденции: m\_o\_l@rambler.ru



**Рис. 1.** Обычный (а) и погружной (б) варианты вихревого расходомера. 1 – корпус прибора; 2 – тело обтекания; 3 – электронный блок; 4 – стакан для крепления тела обтекания; 5 – герметизирующая гайка; 6 – рабочий трубопровод.

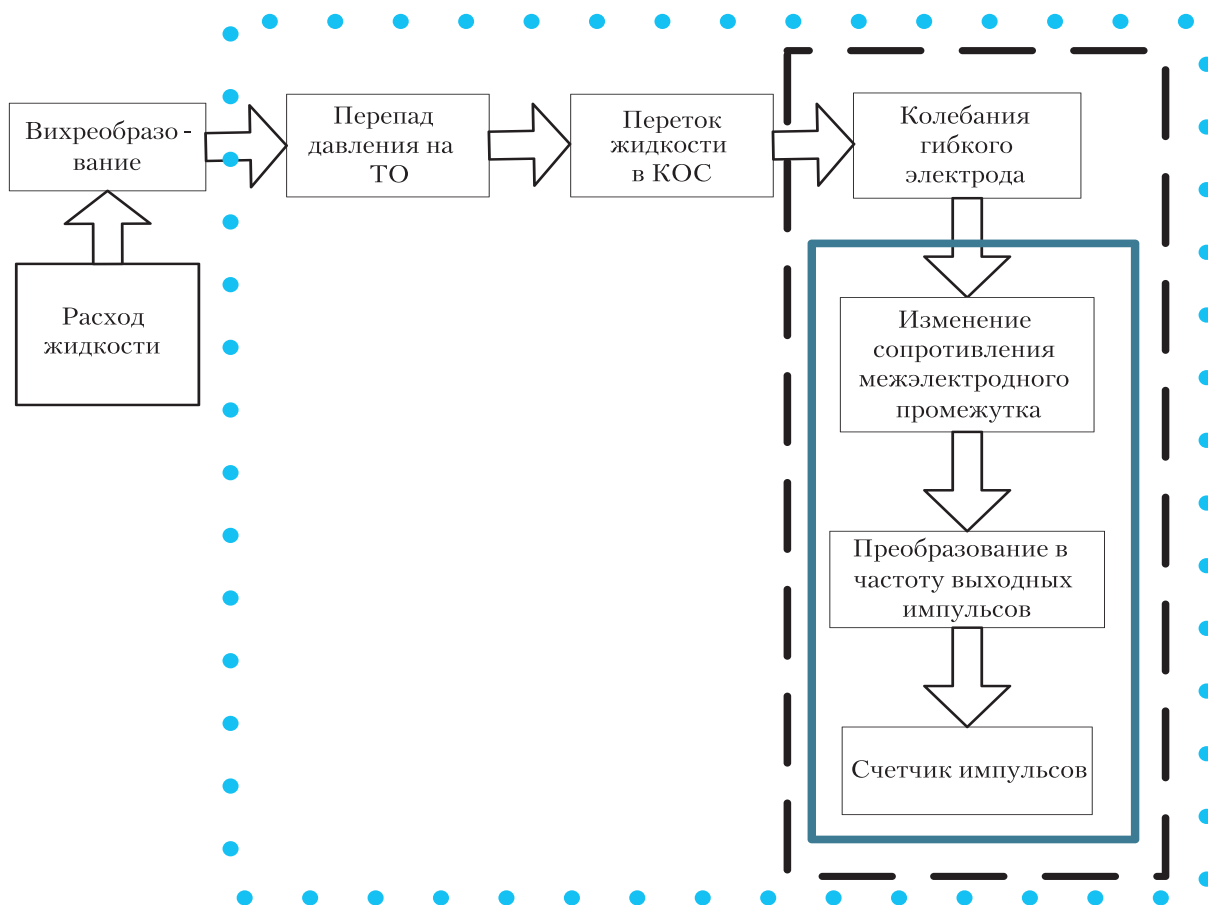
пряжения на электродах первичного преобразователя, что позволяет поверить только электрический тракт приборов при сигналах, параметры которых могут отличаться от реальных. Такая поверка в некоторых случаях допускается метрологическими органами, но она не гарантирует точности измерений. Здесь, в сущности, происходит распространение метрологических характеристик расходоизмерительного оборудо-

вания малых условных проходов, которые подтверждаются проверкой его на проливных установках, на расходомеры больших диаметров. Если при работе оборудования на чистой воде такой подход может быть допустим, то для другой измеряемой среды, например, волокнистой суспензии, он совершенно не правомерен. Это обстоятельство требует отыскания других методов имитационных испытаний.

Для дальнейшего анализа вихревого расходомера с телом обтекания и его имитационных испытаний представим его в виде структурной схемы, изображенной на рис. 2.

В настоящее время методы поверки имитационным способом разработаны для многочисленных расходомеров, что является их большим достоинством.

Но некоторые условия таких испытаний далеки от рабочих. Например, электрический метод ограничивается подачей на вход прибора заранее заданных электрических сигналов и наблюдением за реакцией на выходе; гидравлический тракт прибора и его взаимодействие с приемником-преобразователем вихревых колебаний не проверяется [2]. Испытанию подвергается лишь



**Рис. 2.** Структурная схема процессов, протекающих в вихревом расходомере с телом обтекания.

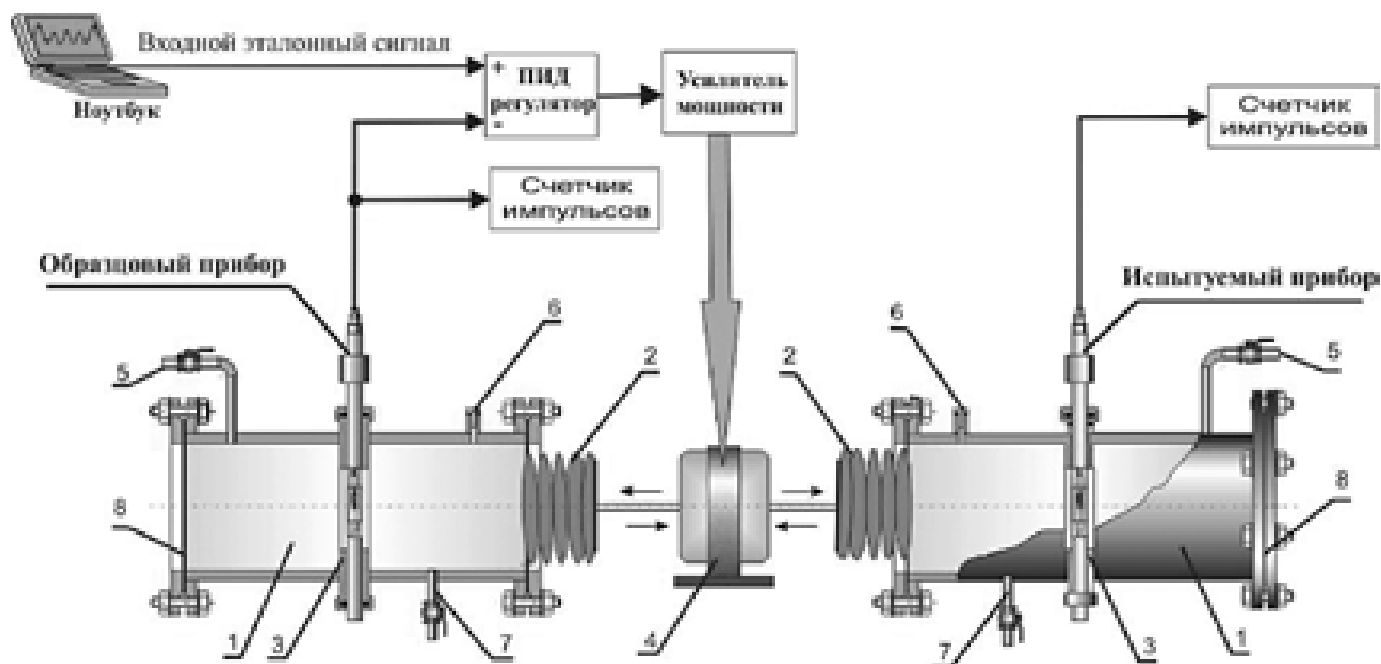


Рис. 3. Оборудование для испытаний погружных вихревых расходомеров.

часть рабочих процессов расходомера, изображенная на рис. 2 сплошной линией.

Другой метод был использован для испытаний расходомера «Фотон». Там за счет механических колебаний расходомера в неподвижной жидкости имитировалось вихреобразование и воздействие его на ППВК [3]. Область данного испытания изображена на рис. 2 пунктирной линией. Такой метод хотя и захватывает гораздо больший круг процессов, подвергающихся испытаниям, но всё же не лишен недостатков. Главные из них: невозможность проверки работы прибора во всем диапазоне измерения расходов — для этого необходимо, чтобы весь прибор колебался в воде с частотой до 40–50 Гц; невозможность точного подбора режимов движения тела обтекания относительно жидкости, т.к. для этого необходимо перемещать прибор по относительно сложному закону, амплитуда которого точно неизвестна.

Разработанное оборудование позволит при испытаниях охватить значительно больший круг процессов, протекающих в вихревом расходомере. На рис. 2 данная область показана точками. Это повысит достоверность испытаний, позволит учесть особенности реальной рабочей среды, а также создаст метрологическое обеспечение выпуска погружных вихревых расходомеров.

В основе работы оборудования (рис. 3) лежит допущение о том, что для получения электрического сигнала определенной фор-

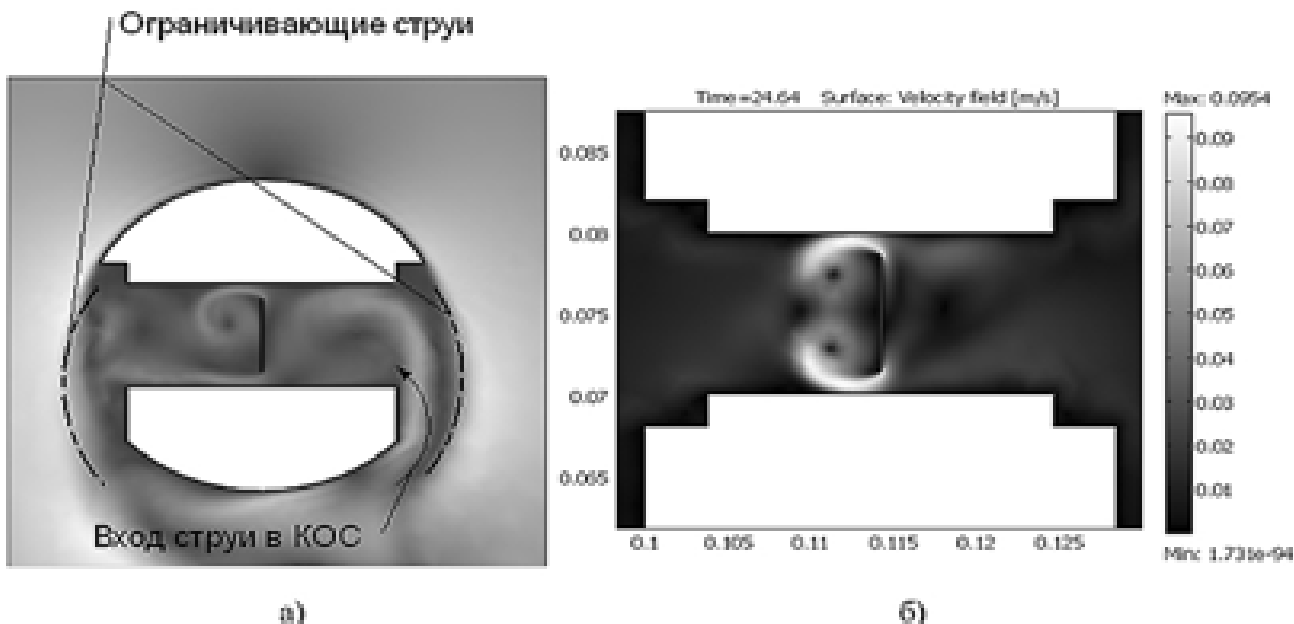
**Ключевые слова:** имитационные испытания, расходомер, вихревой, модель.

мы и величины с ППВК необходимо воздействовать на него перепадом давления также строго определенной формы. Если на выходе ППВК будет формироваться сигнал, близкий к реально действующему сигналу в приборе на заданном расходе, то и гидродинамический режим работы КОС и ППВК будет близок к реально существующему во всем диапазоне расходов и рабочих температур.

Данное оборудование представляет собой две одинаковые цилиндрические камеры 1, торцевые стенки которых состоят из сильфонов 2 с жестким центром и мембраны 8 без жесткого центра. Камеры заполняются жидкостью через патрубки 5. Через пробки 6 из них выпускается остаточный воздух. Поперек камер устанавливаются перегородки 3, в которые через уплотнения вставляются тела обтекания образцового и испытуемого расходомера. Боковые стенки тел обтекания с отверстиями КОС должны быть направлены параллельно перегородке. С жесткими центрами сильфонов 2 соединен электродинамический привод 4, приводящий их в колебательное движение. Привод оборудования охвачен обратной связью по выходному сигналу расходомера через пропорционально-интегрально-дифференциальный (ПИД) регулятор и усилитель мощности привода [4].

Входным эталонным сигналом для оборудования является электрический сиг-





**Рис. 4.** Результаты расчета поля скоростей в КОС при минимальном расходе ( $U_{cp} = 0,1$  м/с): на трубопроводе (а); на оборудовании (б).

нал с выхода образцового расходомера на заданном расходе, предварительно записанный на проливной установке. В силу действия цепи обратной связи при работе оборудования на мембранах обеих камер создаются одинаковые механические колебания, параметры которых определяются эталонным сигналом. В обеих камерах на срезах КОС создаются знакопеременные перепады давления, возникают знакопеременные перетоки жидкости через чувствительные элементы образцового и испытуемого расходомеров. Таким образом, при одинаковой геометрии камер оборудования в них протекают одинаковые гидродинамические явления. Это позволяет считать, что подавая сигналы, предварительно записанные на реальной проливной установке для различных поверяемых расходов, мы будем имитировать на оборудовании работу расходомера в условиях различных расходов измеряемой среды.

В процессе испытаний электронные блоки расходомеров формируют определенное количество импульсов, пропорциональное некоторому имитационному объему жидкости, прошедшему через приборы. Их количество фиксируется соответствующими счетчиками. Сравнивая показания счетчиков импульсов образцового и испытуемого расходомеров, можно судить о погрешности измерения на данном испытательном расходе [5].

При установке расходомера в трубопровод жидкость в КОС движется под действием перепада давлений, образованного вихревой формацией. На имитационном оборудовании она движется под действием перепада давлений, искусственно созданных перемещением мембранных стенок камеры. Характер движения жидкости в КОС в этих двух случаях может несколько отличаться. Исследования этих случаев проводились с использованием численного моделирования с помощью программы Comsol Multiphysics 3.5. На рис. 4 изображены результаты расчета поля скоростей в КОС вихревого расходомера, установленного в реальном трубопроводе и на оборудовании.

Поскольку сечение камеры больше сечения КОС, то скорости потока в камере будут значительно меньше скоростей потока в КОС. Поэтому на рис. 4 б показана область в окрестности КОС с гибким электродом (чувствительным элементом).

Сравнение результатов моделирования показывает, что симметричность силы, действующей на гибкий электрод (рис. 4 б), устраняет паразитные колебания последнего вокруг продольной оси и улучшает условия работы прибора при испытаниях его на оборудовании по сравнению с реальными условиям на трубопроводе (рис. 4 а). Таким образом, условия работы прибора на испытательном оборудовании оказываются лучше, чем в реальном трубопроводе.

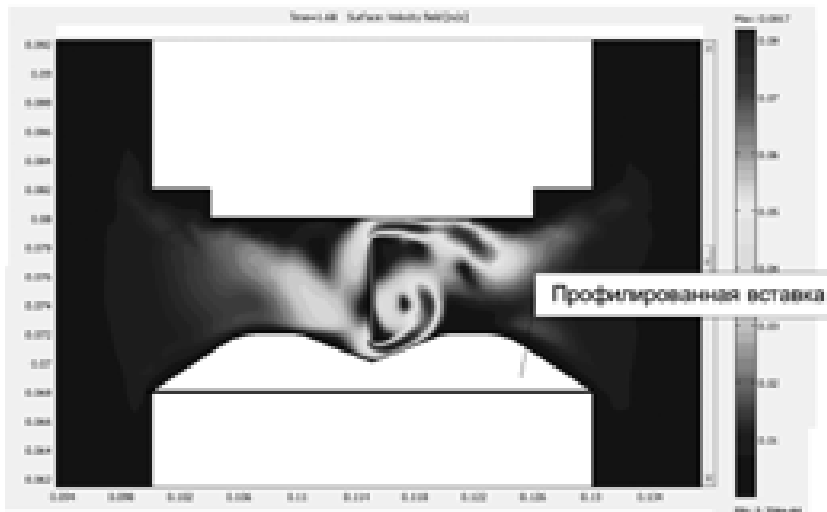


Рис. 5. Гидродинамика в камере оборудования с профилированной вставкой.

Возникает проблема несоответствия поля скоростей жидкости в камере и реальном трубопроводе.

Путь решения данной проблемы нашелся в использовании специальной профилированной вставки, которая устанавливается в КОС на время испытания. На рис. 5 изображено поле скоростей жидкости в камере оборудования с профилированной вставкой.

Данная вставка обеспечивает несимметрию обтекания гибкого электрода ППВК. Ее геометрия подобрана так, что условия работы прибора на оборудовании и в реальном трубопроводе становятся одинаковыми.

Для описания движения жидкости в камерах имитационного оборудования был использован «метод контрольного объема», который позволил получить уравнение для средней скорости движения жидкости в КОС -  $V_{КОС}$  [4].

Для выбора наиболее оптимальных конструктивных параметров установки, выяснения особенностей ее работы в различных режимах и отработки методики испытаний была создана ее имитационная модель. В ней учтены уравнения, полученные для математической модели.

Согласно структурной схеме процессов в оборудовании (рис. 2, 3), модель одной камеры оборудования для имитационных ис-

пытаний без регулятора, с установленным в ней расходомером, должна состоять из следующих блоков (рис. 6):

- - блок электродинамического привода (ЭДП);
- - блок камеры испытательного оборудования;
- - блок кондуктометрического ППВК;
- - электронный блок.

Входной величиной модели является напряжение, которое подается на ЭДП,  $U_{вх}(t)$ . На выходе модели формируется переменное напряжение  $U_{вых}(t)$ , снимаемое с расходомера.

Выходной величиной блока ЭДП должна быть сила  $F(t)$ , действующая на мембраны соответствующего блока камеры испытательного оборудования.

В блоке камеры испытательного оборудования будет происходить преобразования силы  $F(t)$  в давление на срезе КОС испытываемого расходомера. Выходным параметром данного блока будет скорость знакопеременного перетока жидкости в КОС -  $V_{КОС} = f(t)$ .

Скорость  $V_{КОС}$  является входным параметром блока ППВК. Под действием потока, движущегося с этой данной скоростью, будет производиться отклонение гибкого электрода ППВК  $Y(t)$ , которое является выходной величиной блока ППВК.

В свою очередь величина отклонения гибкого электрода  $Y(t)$  является входной величиной для электронного блока. Выходной величиной электронного блока будет напряжение, снимаемое с датчика.

Для сокращения времени и средств на разработку оборудования, а также для оптимизации его параметров разработана имитационная модель в среде Simulink программы Matlab.

Модели камер и расходомеров, полученные в работе, представляют собой полные имитационные модели, которые учитывают все физические особенности и конструкцию данных устройств. Для снижения вычислительной нагрузки моделирования они были подвергнуты линеаризации. Это дало возможность показать эти модели в виде передаточных функций (рис. 7).

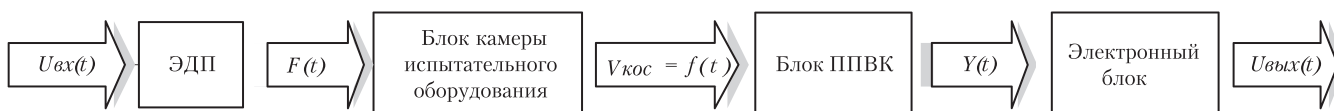


Рис. 6. Общая блок-схема модели имитационного оборудования.

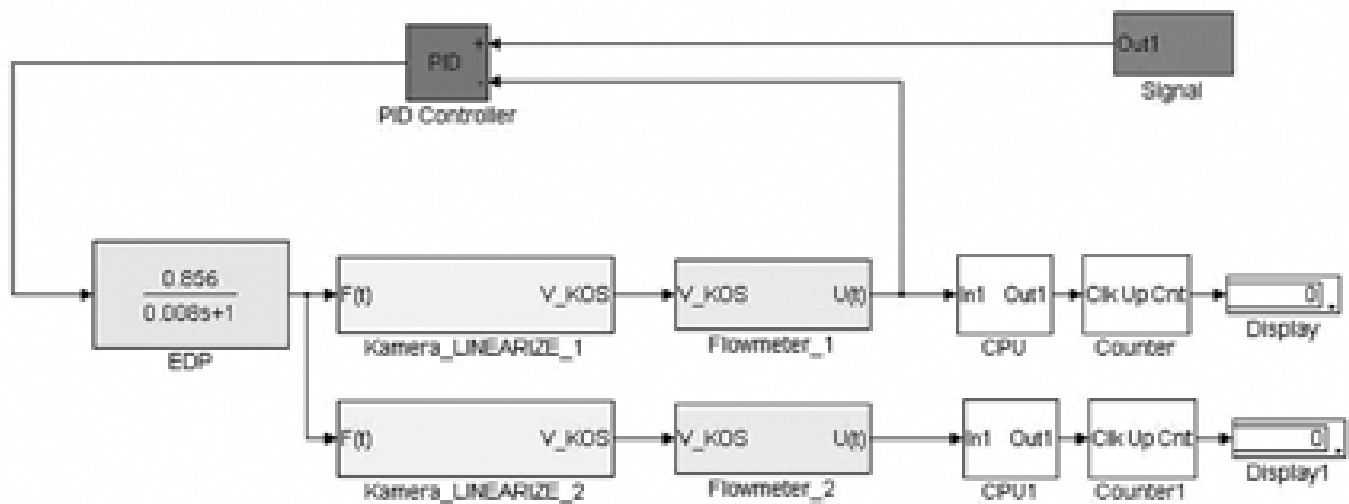


Рис. 7. Полная имитационная модель испытательного оборудования.

Модель имеет входные и выходные величины и параметры, соответствующие реально существующим величинам, для сопоставления между собой результатов моделирования и испытаний разработанного на их основе оборудования.

Модель состоит из следующих блоков:

- блоков камер оборудования, моделирующих процессы протекания жидкости (волоконистой суспензии) через КОС расходомеров под действием знакопеременного перепада давлений. Их два — Kamera\_LINEARIZE\_1 и Kamera\_LINEARIZE\_2;
- блока электропривода EDP, моделирующего электродинамический привод, создающий знакопеременную силу на мембранах камеры;
- блоков испытуемых расходомеров, моделирующих работу погружных вихревых кондуктометрических расходомеров Flowmeter\_1 и Flowmeter\_2;

- блока ПИД-регулятора, моделирующего пропорционально-интегрально-дифференциальный регулятор в цепи обратной связи оборудования PID Controller;

- блока входного тестового сигнала, моделирующего аналого-цифровой преобразователь, задающий управляющий сигнал оборудования, Signal;

- блоков CPU, CPU1, Counter, Counter1, Display и Display1, предназначенных для съема, обработки и анализа моделируемых параметров.

Входной величиной модели является расход жидкости  $Q$ , который задается соответствующим тестовым сигналом. На его выходе импульсы с некоторым удельным весом. Произведение количества импульсов за время испытания на их удельный вес равно объему жидкости, измеренному прибором.

Исследования модели оборудования проводились с эталонными сигналами, соответствующими диапазону реальных скоростей технологической жидкости в трубопроводе от 0,1 до 4 м/с, что соответствует диапазону реальных расходов — от минимального до номинального.

При этом выяснилось, что оборудование воспроизводит эталонный сигнал со всеми его особенностями с высокой точностью. Пример осциллограммы входного и выходного сигналов приведен рис. 8.

В результате на созданной имитационной модели оборудования можно было проводить различные исследования, например:

- 1) исследовать работу оборудования в различных его режимах;

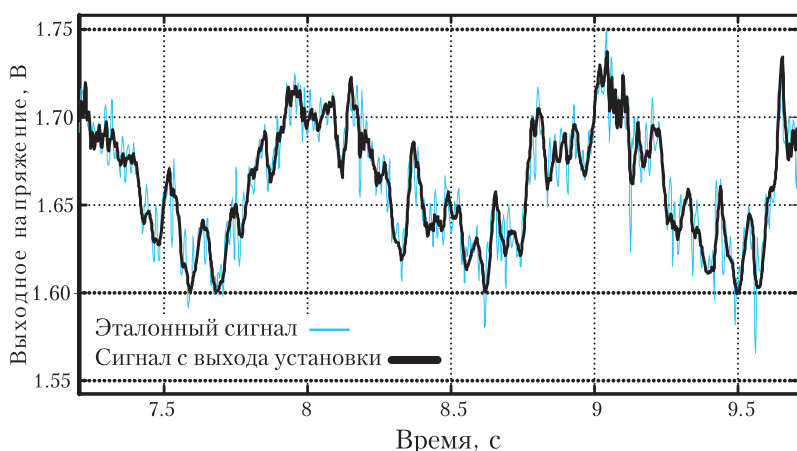


Рис. 8. Осциллограмма сравнения эталонного сигнала с выходным сигналом оборудования.

2) оптимизировать настройки регулятора электропривода оборудования;

3) исследовать влияние на работу оборудования его конструктивных характеристик и выбрать наиболее оптимальные;

4) отработать методику испытаний на имитационном оборудовании.

Данные моделирования разработанной установки показали, что динамическая погрешность не превышает 0,5 % во всех режимах работы оборудования, что позволяет использовать рассмотренное оборудование для испытаний погружных вихревых расходомеров.

Для формирования испытательных (эталонных) сигналов предложены два пути. Первый путь — это запись сигнала с аналогового выхода расходомера на различных расходах установленного на проливной установке. Достоинством данного метода является абсолютное соответствие испытательного сигнала реальным условиям эксплуатации расходомера и получение сигнала, несущего индивидуальные особенности работы конкретной проливной установки. К недостаткам можно отнести наличие электрических наводок и помех в записанном сигнале (наводки 50 Гц осветительного оборудования, приводов проливных установок). Поэтому такие записи необходимо предварительно фильтровать.

Второй путь заключается в анализе спектра реальных сигналов, записанных на работающих установках, и синтезе на данной основе искусственных испытательных сигналов. Данный путь является более перспективным потому, что при анализе сигнала можно сразу устранить различные наводки, выбросы, импульсные помехи. Кроме того, можно синтезировать такие сигналы, которые в принципе не могут быть получены на проливной установке. Это соответствует работе расходомеров в составе дозаторов,

системах автоматического регулирования, в условиях переменных расходов, в трубопроводах, снабженных клапанной запорной арматурой и т.п.

## Заключение

Таким образом, предлагаемый подход к имитационным испытаниям погружных расходомеров, совместно с моделированием работы отдельных узлов и испытательного оборудования в целом, позволяет выйти на новое качество проектирования приборов рассчитанных на большие диаметры трубопровода для измерения различных жидкостей.

## Литература

1. Лурье М. С. Кондуктометрические погружные расходомеры для трубопроводов больших диаметров / М. С. Лурье, М. Ю. Елизарьева // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. № 4. С. 33–35.
2. Инструкция ГСИ. Вихревые кондуктометрические погружные расходомеры ВКПР. Методика поверки АВК.297439.100 ДЗ. Красноярск: ООО Интра-с, 2005. 25 с.
3. Инструкция. Погружные вихревые счетчики холодной и горячей воды «Фотон». Методика поверки АВК.297.439.080.Д2. Красноярск: ООО Интра-с, 1999. 22 с.
4. Пат. 2379636 РФ / Лурье М. С., Плотников С. М., Ланкин Д. А., Фролов А. С. Имитационный стенд для поверки вихревых водосчетчиков. Заявлено 18.09.2008. Опубликовано 20.01.2010. Бюл. № 2. Приоритет 20.01.2010.
5. Лурье М. С. Оборудование для технологических испытаний погружных вихревых расходомеров и счетчиков волокнистых суспензий / М. С. Лурье, А. С. Фролов // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2009. № 7. С. 62–65.

M.S. Lurye, O.M. Lurye, A.S. Frolov

## SIMULATION TEST OF BURIED VORTEX FLOWMETERS FOR CONDUITS OF HIGH DIAMETER

Test methods of buried vortex flowmeters of high diameter are analyzed. This article discusses facilities allowing for simulation of hydraulic processes in a technologic conduit when a flowmeter operates. Mode of a fluid flow in a measuring canal of the flowmeter was studied using a method of numerical modeling. Simulation model of facilities was developed in the Simulink application of the Matlab package. Results on model research of facilities were shown.

**Key words:** simulation testing, vortex flowmeters, model

# СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) на НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНИТЕ «ПОЛИСУРЬМИН»

**Исследовано взаимодействие растворов солей ртути (II) с сурьмянокремниевым неорганическим ионитом («полисурьмин»). Показано, что при поглощении ионов  $Hg^{2+}$  данный ионообменник проявляет большую, чем в других изученных случаях, ёмкость. При десорбции поглощённые ионы выделяются с эффективностью не более 16 %.**

## Введение

Содержание ртути в земной коре составляет всего  $7 \times 10^{-6}$  масс. %. Химически этот металл довольно инертен, а многие его соединения малорастворимы. Как следствие, обусловленный природными причинами круговорот ртути незначителен.

Однако развитие промышленности привело к активному использованию ртути и её соединений в качестве электродов, катализаторов, компонента амальгам. В XIX–XX вв. ртуть чрезвычайно широко использовалась в медицине; сейчас масштабы её применения в этой области заметно уменьшились. Широкое использование ртути и её солей повлекло за собой резкое повышение их содержания в окружающей среде; по некоторым подсчётам нагрузка по ртути на единицу площади суши Земли в течение XX в. возросла ~ в 10 раз — с 0,7 до 6 г/м<sup>2</sup> [1]. Имело место несколько экологических катастроф, связанных с применением ртути; самой знаменитой из них стало загрязнение метилртутью ( $CH_3Hg$ ) вод залива Минамата [2, 3]. В течение 45 лет ПО «Карбид» сбрасывало сточные воды, загрязнённые ионами двухвалентной ртути, в р. Нуру; экологической катастрофы удалось избежать благодаря присутствию на дне реки золы от сжигания Карагандинского каменного угля, поглотившей ртуть [4–6].

В окружающей среде, в т.ч. и воде, ртуть может существовать в элементарном виде (жидкость и пары), в виде катионов  $Hg^{2+}$

или  $Hg_2^{2+}$ , анионных комплексов  $HgX_m^{n-}$ , где X — органический или неорганический лиганд, малорастворимых соединений (например, оксида  $Hg_2O$ ), ртутьорганических соединений. Всё это разнообразие форм распределяется между водой, биотой, коллоидными и взвешенными частицами и донными осадками [7, 8].

ПДК соединений ртути в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,0005 мг/дм<sup>3</sup> [9].

Известно, что ионы ртути (II) эффективно поглощаются органическими катионитами с сульфогруппами и сульфгидрильными (метилтиольными) группами [3], а также некоторыми неорганическими ионитами [10]. Исследование возможности извлечения различных форм ртути ионообменниками представляет как научный, так практический интерес.

Объектом исследований данной работы является полисурьмин, который представляет собой неорганический ионит класса смешанных оксигидратов сурьмы и кремния, причём эти элементы находятся в молярном соотношении ~ 2:1 (рис. 1). Он может рассматриваться как кристаллическая сурьмяная кислота, в которой часть атомов сурьмы изоморфно замещена атомами кремния. Каркас вещества построен из октаэдров  $[SbO_{6/2}]^-$  и  $[SiO_{6/2}]^2$ ; такая форма записи показывает, что в каждой ячейке (в центре) один атом сурьмы или кремния связан с шестью атомами кислорода, а один атом кислорода (находящийся в углах октаэдра) — с двумя атомами сурьмы или кремния. Любопытно, что координационное число 6 для кремния не очень характерно, однако кремний достаточно легко формирует такие ячейки. Из-за большого заряда ячейки, полученной при изоморфном замещении сурьмы кремнием, возрастает заряд каркаса в целом и преимущественность сорбции многозарядных ионов (по сравнению с «чистой» сурьмяной кислотой, без кремния) [11, 12]. Отрицательный заряд

**М.А. Снякова\***,

доцент кафедры физической химии Химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

**М.К. Огородникова**,

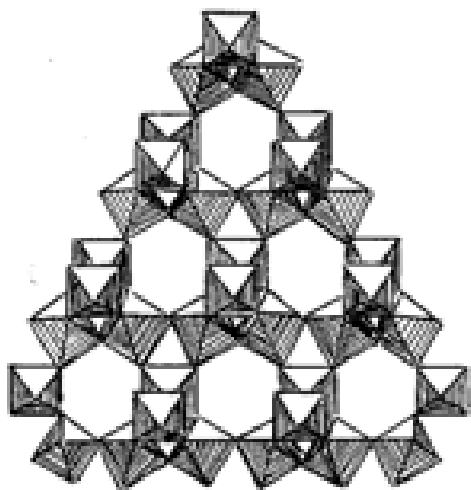
студентка Химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

**А.Н. Блохин**,

студент Химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

\*Адрес для корреспонденции: kafischem@yandex.ru





[SbO<sub>6/2</sub>]<sup>-</sup> или [SiO<sub>6/2</sub>]<sup>2-</sup>

Рис. 1. Структура полисурьмина.

каркаса должен быть скомпенсирован положительным зарядом противоионов.

Полисурьмин является официально признанным медициной лекарственным средством [13]; он успешно применялся для выделения ионов стронция и бария. Визуально ионит представляет собой белый порошок.

Согласно литературным данным [11] и результатам проведённых ранее исследований, максимальная ионообменная ёмкость полисурьмина составляет 2,5+0,1 мэкв/г; есть указания, что она может достигать 4–5 мэкв/г [12].

Цель работы заключалась в исследовании ионообменного поглощения ионов Hg<sup>2+</sup> на полисурьмине и оценка возможности десорбции поглощенного иона из ионита.

## Материалы и методы исследования

Эксперименты проводились в статических условиях. Для определения количества поглощенной ртути навески ионита, массой по 0,5 г каждая, приводились в контакт с водным раствором Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; объём раствора во всех случаях составлял 50 см<sup>3</sup>, концентрация ионов ртути варьировалась от 0,0134 до 0,1297 мэкв/см<sup>3</sup>. Проводилось не менее двух параллельных определений. Навески ионита и растворы находились во взаимодействии в течение времени, необходимого для установления равновесия (не менее 2 сут). По истечении этого времени осуществлялось отделение ионита от раствора. Далее определялись равновесная концентрация ионов ртути (II) в растворе и величина pH; навеску высушили и взвешивали.

### Ключевые слова:

ионы ртути, ионный обмен, неорганические иониты

Концентрацию ионов Hg<sup>2+</sup> определяли путём титрования раствором роданида аммония с железоаммонийными квасцами в качестве индикатора.

Обменная ёмкость (Г, мэкв/г) рассчитывалась по уравнению

$$\Gamma = (C_{\text{исх}} - C^*) \cdot V / g,$$

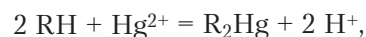
где C<sub>исх</sub> и C\* — исходная и равновесная концентрации Hg<sup>2+</sup> в растворе, соответственно, мэкв/см<sup>3</sup>; V — объём раствора, см<sup>3</sup>; g — исходная масса навески, г.

Рассчитывался также коэффициент распределения K<sub>распр</sub>:

$$K_{\text{распр}} = \Gamma / C^*.$$

Коэффициент распределения позволяет оценить эффективность извлечения иона.

Контроль pH позволял оценивать состояние иона ртути в растворе, а изменение масс навесок могло качественно подтвердить или не подтвердить протекание ионообменной реакции



где R — ионит.

Замена более легких (эквивалентная масса 1) ионов H<sup>+</sup> на более тяжелые (эквивалентная масса 100,3) ионы Hg<sup>2+</sup> должно было приводить к увеличению массы ионита. Как было установлено ранее, влияние колебаний влажности и других факторов не позволяет использовать Dg для количественных расчётов.

Для оценки возможности десорбции ионов ртути навески полисурьмина, содержа-

Таблица 1

Количественные характеристики поглощения ионов ртути из разбавленных растворов Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

C <sub>исх</sub> , мэкв/см <sup>3</sup>	pH <sub>исх</sub>	C*, мэкв/см <sup>3</sup>	pH*	g*, г	Г, мэкв/г	K <sub>распр</sub> , см <sup>3</sup> /г
0,0134	2,95	0	2,43	0,5437	1,34	-*
0,0153	2,90	0	2,33	0,5517	1,53	-
0,0222	2,40	0	2,05	0,5954	2,22	-
0,0478	2,30	0,0009	1,80	0,7144	4,69	5211,1

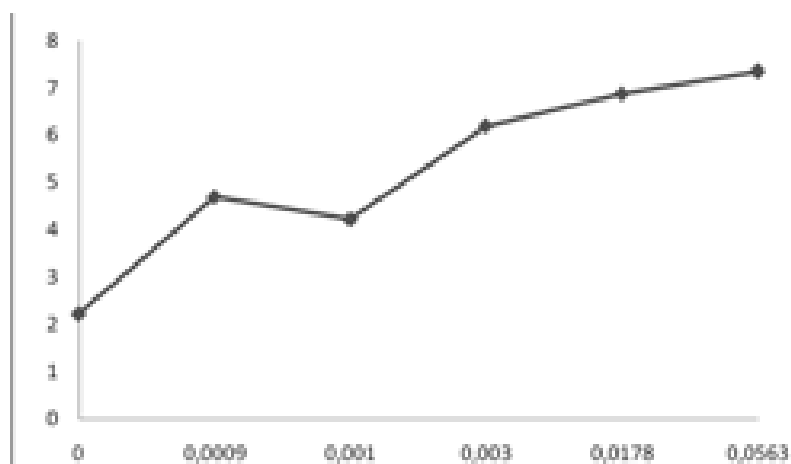
\*Примечание: «-» расчёт K<sub>распр</sub> был в таких случаях невозможен

**Таблица 2**

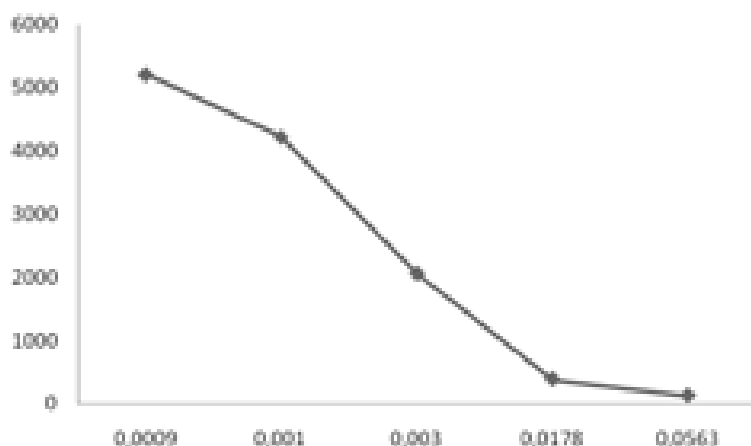
Количественные характеристики поглощения ионов ртути из относительно концентрированных растворов  $Hg(NO_3)_2$

$C_{исх}$ , мэкв/см <sup>3</sup>	$C^*$ , мэкв/см <sup>3</sup>	pH*	$g^*$ , г	$\Gamma$ , мэкв/г	$K_{распр}$ , см <sup>3</sup> /г
0,0432	0,0010	1,73	0,6156	4,22	4220
0,0649	0,0030	1,68	0,7591	6,19	2063,4
0,0865	0,0178	1,48	0,7550	6,87	386,0
0,1297	0,0563	1,45	0,7921	7,34	130,4

\*Примечание: «-» расчёт  $K_{распр}$  был в таких случаях невозможен



**Рис. 2.** Зависимость обменной емкости от равновесной концентрации.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации.

щие известное количество поглощённого иона, заливали 1 л раствором  $HNO_3$  или 1 л раствором  $NaNO_3$ ; объём десорбента во всех случаях составлял 50 см<sup>3</sup>. После установления равновесия определяли концентрацию  $Hg^{2+}$  в растворе и рассчитывали степень десорбции  $m$ , %, по формуле

$$m = n_{рег} \cdot 100 / n_{исх} = C_{рег} \cdot V_{рег} \cdot 100 / n_{исх},$$

где  $n_{исх}$  и  $n_{рег}$  — количество, соответственно, поглощённого и выделенного при десорбции иона, мэкв;  $C_{рег}$  — концентрация иона  $Hg^{2+}$  в растворе после контакта с ионитом, мэкв / см<sup>3</sup>;  $V_{рег}$  — объём десорбента, см<sup>3</sup>.

Осуществлялось также рентгенофазовое исследование образцов исходного ионита и ионита после поглощения ртути. Анализ проводился на дифрактометре Rigaku «MiniFlex-II».

## Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов использовались растворы нитрата ртути с  $C_{исх}$  от 0,0134 до 0,1297 мэкв/см<sup>3</sup>. В нескольких случаях равновесная концентрация ионов ртути оказывалась меньше минимально определяемой и принималась равной 0 (табл. 1).

Таким образом, в исследуемом диапазоне концентраций ионит показал высокую эффективность поглощения ртути, вплоть до практически полного её извлечения из раствора. При изучении поглощения на полисульфине ионов других металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Tl^+$ ) столь высоких ёмкостей и коэффициентов распределения в сравнимых условиях не наблюдалось.

Во второй серии экспериментов использовались более концентрированные растворы нитрата ртути с  $C_{исх}$  от 0,0432 до 0,1297 мэкв/см<sup>3</sup> (табл. 2).

Обобщённые результаты представлены на рис. 2 и 3.

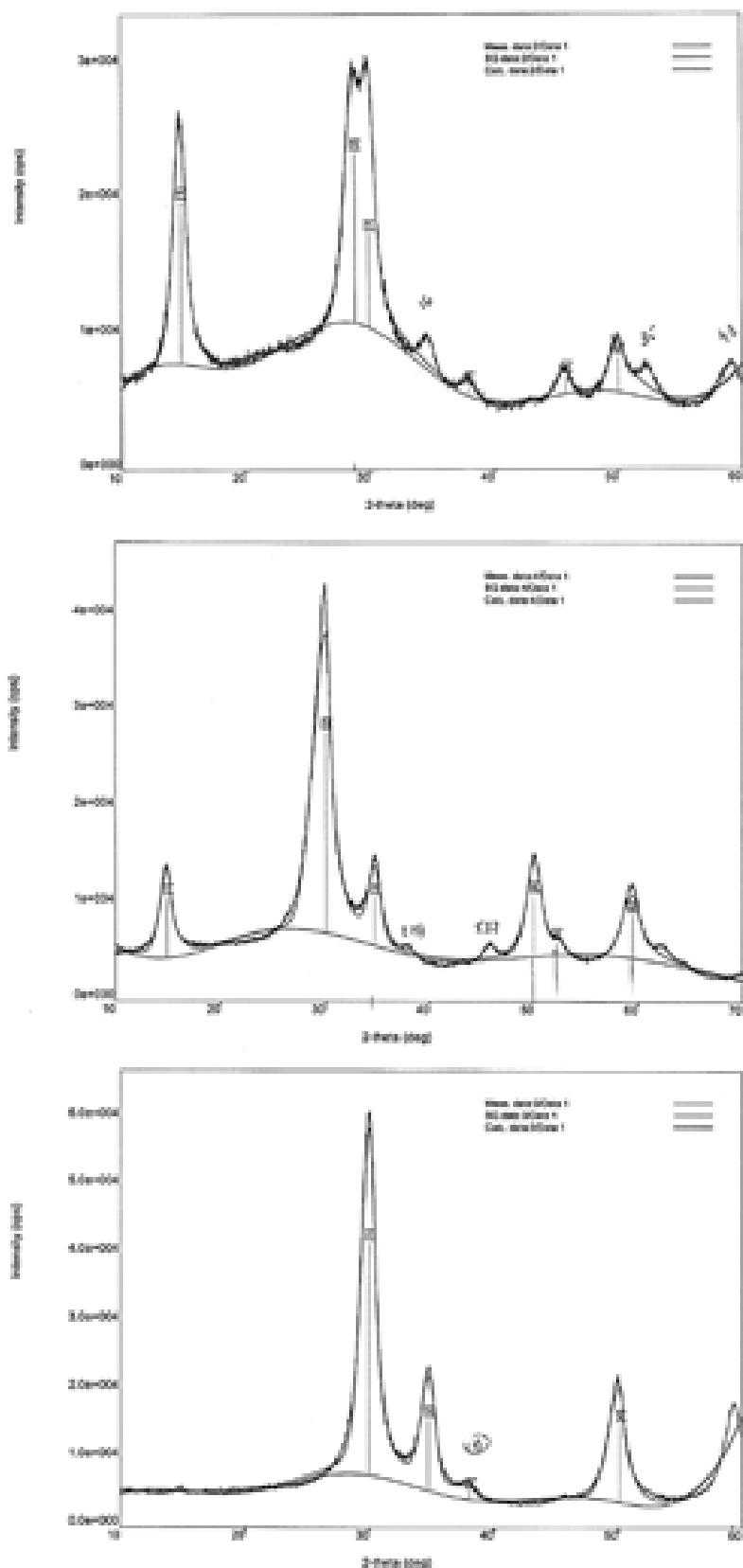
Была проведена обработка экспериментальных результатов в соответствии с линеаризованной формой уравнения Лэнгмюра

$$1/\Gamma = 1/k \cdot \Gamma_{макс} \cdot C + 1/\Gamma_{макс},$$

где  $\Gamma_{макс}$  — максимально возможная ёмкость.

Получено значение  $\Gamma_{макс} = 7,4$  мэкв/г.

Расчётные значения  $\Gamma_{макс}$  практически совпадают с экспериментальными результатами, полученными при поглощении



**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов ионита: А – исходный; Б – после поглощения  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\Gamma=7,47$  мэкв/г\*; В - после поглощения  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\Gamma=2,22$  мэкв/г\*.

\* в табл. 1 и 2 представленные усреднённые значения  $\Gamma$ ; на рентгенофазовый анализ передавалось по одному образцу с индивидуальным значением емкости.

$\text{Hg}^{2+}$  из раствора с исходной концентрацией 0,1297 мэкв/см<sup>3</sup>.

Величины обменной ёмкости, демонстрируемой полисурьмином при поглощении ртути, значительно превышают значения  $\Gamma$ , полученные ранее для других ионов в аналогичных интервалах исходных концентраций. Они настолько превышали ожидания, что было высказано предположение об образовании в ионите новой фазы, содержащей ртуть. Однако результаты рентгенофазового исследования не подтвердили этого предположения. Наблюдаемые на дифрактограммах эффекты могут быть объяснены замещением ионов  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Hg}^{2+}$  и не содержат указаний на присутствие новых соединений (рис. 4).

Результаты исследований десорбции иона ртути (II) из полисурьмина представлены в табл. 3.

Отсюда можно сделать вывод, что раствор азотной кислоты с концентрацией 1 экв/л позволяет извлекать поглощённые полисурьмином ионы ртути со значительно большей эффективностью, чем раствор нитрата натрия аналогичной концентрации. Однако даже при использовании  $\text{HNO}_3$  максимальное полученное значение  $m$  не достигает даже 16 %; ионы ртути не только хорошо поглощаются, но и хорошо удерживаются ионитом.

## Заключение

Эксперимент показал, что ионы  $\text{Hg}^{2+}$  поглощаются исследуемым сурьмяно-кремниевым ионитом с высокой эффективностью. Поглощенные ионы хорошо удерживаются и с трудом удаляются при десорбции. Полученные результаты позволяют рекомендовать препарат «полисурьмин» для извлечения ионов ртути (II).

*Авторы благодарят сотрудника лаборатории рентгенографии И.И. Кожину за неоценимую помощь в получении дифрактограмм и обсуждении результатов.*

## Литература

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–5V групп. / Под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия, 1988. 512 с.
2. Вольф И.В. Химия окружающей среды. СПб.: ГОУ ВПО СПбГТУ РП, 2006. 126 с.

**Таблица 3**

Десорбция поглощённого иона  $Hg^{2+}$  из полисурмина

Десорбент	$n_{исх}$ , МЭКВ	$n_{рег}$ , МЭКВ	$m$ , %
$HNO_3$	3,605	0,55	15,3
	3,445	0,43	12,5
	3,065	0,23	7,5
	2,160	0,05	2,3
$NaNO_3$	3,425	0,05	1,5
	3,125	<0,05**	<1,6
	2,160	<0,05**	<2,3
	1,110	<0,05**	<4,5

Примечание: \*\* – полученные значения были ниже минимально определяемой С.

- Лейкин Ю. А. Основы экологического нормирования. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 396 с.
- Григорова Н. С. Возможность применения крупнотоннажных промышленных отходов на примере зол бурых и каменных углей / Н. С. Григорова, Г. В. Кисельгоф, Т. А. Мельдо, М. А. Сиякова, С. И. Окунев, А. А. Белюстин // Тр. III научной сессии УНЦХ СПбГУ. СПб., 2004. С. 111–113.
- Сиякова М. А. Кислотно-основные и ионообменные свойства зол каменных и бурых углей /

- М. А. Сиякова, Н. С. Григорова, С. И. Окунев, Д. С. Островский // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. № 5. С. 748–758.
- Прудников М. К. Равновесие и кинетика взаимодействия золы Карагандинского угля с растворами солей металлов / М. К. Прудников, М. А. Сиякова, Л. А. Карманова // Экологическая химия, 2012. Т. 21. Вып. 1. С. 53–62.
- Барыгина В. В. Роль ртути в процессах жизнедеятельности человека и млекопитающих / В. В. Барыгина, А. С. Арефьева, О. В. Зацепина // Экологическая химия, 2009. Вып. 4. С. 189–201.
- Прокофьев А. К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах // Успехи химии, 1981. Вып. 1. С. 54–67.
- ГН 2.1.5.1315–03 Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
- Рустамов С. М. Ионообменная очистка промышленных сточных вод от ртути / С. М. Рустамов, И. И. Зейналова, Ф. Т. Махмудов, Э. З. Баширова // Химия и технология воды, 1993. Т. 15. № 5. С. 378–381.
- Белинская Ф. А. Общие закономерности обмена ионов на неорганических ионообменных материалах. Л.: ЛГУ, 1984. 379 с.
- Иониты в химической технологии/Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Номанкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.

M.A. Sinyakova, M.K. Ogorodnikova, A.N. Blokhin

## SORPTION OF MERCURY IONS (II) ON INORGANIC ION-EXCHANGER «POLISURMIN»

Interaction between solutions of mercury salts and silicon-antimony inorganic ion-exchanger ("Polisurmin") was studied. It was shown that capacity of the ion-exchanger during mercury sorption is greater than in other situations and only 16% ions separate out during desorption.

**Key words:** mercury ions, ion exchange, inorganic ion-exchangers



# МИГРАЦИЯ ГЕРБИЦИДА 2,4-Д

## В ПОЧВЕ под ВЛИЯНИЕМ ДОЖДЯ

**В условиях полевого опыта оценивалась миграция гербицида 2,4-Д в почве под влиянием дождя с интенсивностью 20 и 160 мм/ч. Содержание гербицида, внесенного на поверхность почвы, распределялось по всей глубине почвенного профиля (0-100 см). Отмечалось некоторое повышение содержания гербицида в слое 80-100 см при максимальной интенсивности дождя по сравнению с минимальной интенсивностью дождя.**

### Введение

Одним из важных показателей поведения химических средств защиты растений в почве, в т.ч. гербицидов — препаратов для борьбы с нежелательной растительностью, является оценка их миграции в почве. Во-первых, это необходимо для представления риска загрязнения гербицидами грунтовых вод, имеющих большое значение как источник хозяйственно-питьевого водоснабжения. Во-вторых, грунтовые воды могут быть подвержены загрязнению в результате миграции гербицидов с поверхности почвы через ее профиль вместе с фильтрующейся дождевой водой, о чем свидетельствуют факты обнаружения данных веществ в колодцах и скважинах [1]. В-третьих, есть мера неопределенности в прогнозировании миграции гербицидов в почве, что связано не только с различием данных веществ по растворимости в воде, адсорбции почвой, но и с различием самих почв, например, по кислотности и гранулометрическому составу.

Основная цель настоящей работы заключалась в оценке миграции гербицида 2,4-Д (2,4-Дихлорофеноксисукусная кислота,  $C_8H_6Cl_2O_3$ ) в полевых условиях на дерновой песчаной почве (Московская обл.) с имитацией выпадения дождя различной интенсивности. Данный гербицид в форме эфиров и диметиламинной соли, а также в комбинации с другими препаратами при-

меняется для борьбы с нежелательной растительностью на различных сельскохозяйственных (зерновых, кормовых, масличных, эфирномасличных) культурах [2].

### Материалы и методы исследования

Полевой опыт проводили на дерновой песчаной почве, которая в целом характеризовалась как слабокислая ( $pH_{вод}$  5,5-6,7), а по гранулометрическому составу — послойно как сочетание рыхлого и связного песка, а также супеси. На участке, на глубину 5 см от поверхности обвалованной площадки (1,5x1,5 м), вбивали металлические цилиндры, в которые вносили водный раствор 2,4-Д в форме калийной соли (3,6 мг/мл). Затем проводили подачу воды на всю площадку в двух режимах, имитирующих дождь с интенсивностью 20 и 160 мм/ч. Через 1 сут из образцов почвы, отобранных по вертикали из цилиндров (через каждые 10 см), извлекали центрифугированием (15000 об/мин, 10 мин) пробы почвенных растворов и определяли в них содержание 2,4-Д на жидкостном хроматографе высокого давления (40 бар) LIQUOPUMP 312/1 с UV ДЕТЕКТОР 308 при длине волны 280 нм и времени выхода вещества 2,9 мин. Статистическую обработку результатов анализа осуществляли при доверительном интервале для средних значений показателей различных вариантов опыта, рассчитываемом при уровне значимости  $P_1 = 0,05$ .

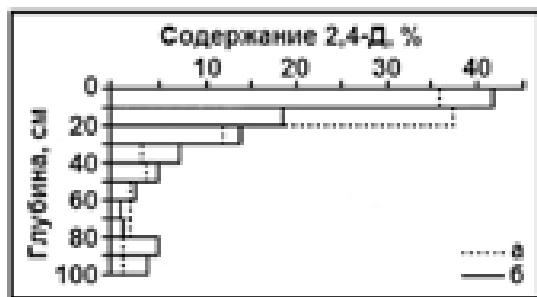
### Результаты и их обсуждение

Необходимо отметить, что информативная ценность проведенного полевого опыта заключается в том, что оценку миграции гербицида 2,4-Д осуществляли на почве ненарушенного сложения со свойственной ей плотностью, пористостью, микротрещинами и полостями. Это позволяет наиболее полно отразить реальную картину миграции гербицида под влиянием дождя различной интенсивности. Как видно

**Р.В. Галиулин\***,  
доктор географических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
ФГБУН Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук  
**Р.А. Галиулина**,  
научный сотрудник,  
ФГБУН Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук  
**Р.Р. Хоробрых**,  
кандидат географических наук,  
научный сотрудник,  
ФГБУН Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук

\*Адрес для корреспонденции: galiulin-rauf@rambler.ru





**Рис. 1.** Распределение содержания гербицида 2,4-Д через 1 сут в 0-100 см почвенном профиле под влиянием дождя с интенсивностью 20 мм/ч (а) и 160 мм/ч (б).

из рис. 1, содержание гербицида 2,4-Д, внесенного на поверхность почвы, распределялось по всей глубине почвенного профиля (0-100 см) за счет гравитационного перемещения дождевой воды. При этом основная масса вещества (74-85 %) локализовалась в слое 0-30 см, как следствие его адсорбции дерновым (гумусовым) горизонтом почвы. Отмечалось некоторое повышение содержания гербицида в слое 80-100 см до 4,1-5,0 % при максимальной интенсивности дождя по сравнению с содержанием вещества, составившим 1,2-1,3 % при минимальной интенсивности дождя.

Коэффициент вариации как относительный показатель изменчивости содержания воды в почвенном профиле при минимальной интенсивности дождя был в пределах 2-27 %, т.е. от незначительной до значительной изменчивости, при максимальной интенсивности дождя — 1-11 %, т.е. от не-

**Ключевые слова:** гербицид 2,4-Д, почва, дождь, интенсивность, миграция

значительной до средней изменчивости (табл. 1). Коэффициент вариации содержания 2,4-Д в почвенном профиле при минимальной интенсивности дождя был в пределах 11-30 %, т.е. от средней до значительной изменчивости, при максимальной интенсивности дождя — 7-120 %, т.е. от незначительной до значительной изменчивости. Представленные значения коэффициента вариации для дождевой воды и гербицида свидетельствуют о неоднородности сложения почвенного профиля, обуславливающей характер миграции гербицида в почве под влиянием дождя различной интенсивности.

Доказательством адекватности миграции 2,4-Д под влиянием дождя различной интенсивности послужили результаты корреляционного и регрессионного анализа экспериментальных данных. Так, расчет коэффициента корреляции ( $r$ ), указывающего на направление и степень сопряженности в изменчивости признаков, показал наличие сильной корреляционной зависимости между содержанием почвенного раствора и содержанием гербицида в почвенном профиле ( $r = 0,73$ ) при минимальной интенсивности дождя и средней корреляционной зависимости между содержанием почвенного раствора и содержанием гербицида в почвенном профиле ( $r = 0,34$ ) при максимальной интенсивности дождя. Соответствующие формулы корреляционной зависимости, т.е. уравнения линейной регрессии, позволяющие судить о том, как количественно меняется результативный признак « $y$ » при изменении факториального « $x$ » на единицу измерения, выглядят следующим образом:

$$y = 19,32x - 10,49;$$

$$y = 16,49x - 9,13.$$

Как оказалось, чем выше интенсивность атмосферных осадков, тем сильнее вымывание 2,4-Д в почве и, следовательно, больше вероятность попадания данного гербицида в грунтовые воды и их загрязнения. В этой связи является не случайной разработка предельно допустимой концентрации 2,4-Д для воды, установленной по лимитирующему органолептическому показателю вредности и составляющей 1 мг/л. Данный показатель характеризует изменение запаха и вкуса воды под действием химического вещества.

**Таблица 1**

Коэффициенты вариации (%) содержания воды и гербицида 2,4-Д через 1 сут в 0-100 см почвенном профиле под влиянием дождя различной интенсивности

Почвенный профиль, см	Дождь, мм/ч			
	20	160	20	160
	Вода		2,4-Д	
0-10	5	4	15	47
10-20	2	6	30	102
20-30	4	3	29	120
30-40	12	7	25	66
40-50	9	8	25	78
50-60	21	11	19	35
60-70	9	1	11	46
70-80	16	5	19	8
80-90	27	9	24	7
90-100	25	11	28	30

## Заключение

Таким образом, исследования показывают высокий риск миграции гербицида 2,4-Д по почвенному профилю под влиянием дождя и, следовательно, загрязнения грунтовых вод, как важного источника хозяйственно-питьевого водоснабжения. При данных обстоятельствах основными профилактическими мерами являются, во-первых, использование гербицида на посевах сельскохозяйственных культур с учетом погодных условий, т. е. химическую обработку посевов нельзя проводить перед дождем или во время дождя, во-вторых, необходимо осуществлять систематический гигиенический контроль содержания 2,4-Д в грунтовой воде территорий, примыкающих к сельскохозяйственным землям.

## Литература

1. Гольдберг В.М. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения / В.М. Гольдберг, С. Газда. М.: Недра, 1984. 262 с.
2. Список пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. 2013 год. Справочное издание. М.: Редакция журнала «Защита и карантин растений», 2013. 636 с.

R.V. Galiulin, R.A. Galiulina, R.R. Khorobrykh

## MIGRATION OF 2,4-D HERBICIDE IN SOIL UNDER RAIN IMPACT

Migration intensity of 2,4-D herbicide in soil under rain impact was determined experimentally to be 20 and 160 mm/h. The herbicide added to soil surface distributed to full soil profile (0-100 cm). It was found that herbicide content increased in 80-100 cm layer with maximal rain intensity in comparison to minimal rain intensity.

**Key words:** 2,4-D herbicide, soil, rain, intensity, migration

# АДСОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ из ВОДНЫХ РАСТВОРОВ на КРАСНОМ ШЛАМЕ

**Изучена равновесная адсорбция фосфат-анионов на образцах красного шлама (отходах глиноземного производства), обработанных различными модификаторами ( $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaCl} + \text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Наилучший результат получен для шлама, модифицированного смесью хлорида натрия и соляной кислоты.**

## Введение

**П**роблема повышенного содержания «неорганического фосфора» в воде обострилась в последние десятилетия в связи с активным использованием синтетических моющих средства, а также применением в сельском хозяйстве больших количеств фосфатсодержащих удобрений [1]. Высокое содержание фосфатов в сточных водах приводит к эвтрофикации водоемов — изменению их физических, химических и биологических характеристик при долговременном избыточном поступлении питательных веществ. Подобное неумышленное «удобрение» вызывает усиленный рост простейших микроорганизмов, особенно сине-зеленых водорослей, несъедобных для большинства видов рыб, и, как следствие, приводит к снижению биоразнообразия, старению водоемов и их заболачиванию. В связи с вышеуказанным представляется весьма актуальной разработка эффективных сорбентов для бытовых и сельскохозяйственных сточных вод, содержащих фосфат-ионы.

Ранее нами была изучена сорбция на красном шламе — отходах глиноземного производства Бокситогорского комбината — ионов меди из водных растворов [2], показана

**С.Н. Орлов\***, инженер-исследователь, ФГП Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова  
**К.А. Бурков**, доктор химических наук, профессор химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет  
**М.Ю. Скрипкин**, кандидат химических наук, доцент химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

высокая эффективность данного сорбента. В то же время, из литературы известно, что красный шлак может сорбировать из воды не только катионы металлов [3-7], но и анионы неорганических кислот [8-10]. В связи с этим представлялось целесообразным изучить возможность использования данного сорбента для очистки воды от фосфат-ионов.

## Материалы и методы исследования

**И**зучались свойства красного шлама, полученного на Бокситогорском глиноземном комбинате. Его элементный состав составляет (в пересчете на оксиды, %):  $\text{SiO}_2$  — 14,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 13,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 20,4;  $\text{TiO}_2$  — 2,9;  $\text{CaO}$  — 27,2;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 6,6. Основные фазы, входящие в состав красного шлама, — оксиды железа ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и в меньшей степени  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ), силикаты кальция ( $\epsilon\text{-CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), алюмосиликаты ( $\text{NaAlSiO}_4$  и др.).

### Модификация

Модификация является необходимым этапом подготовки красного шлама к использованию в качестве сорбента. При добавлении необработанного красного шлама к воде значение pH суспензии составляет 13 вследствие перехода в раствор водорастворимых щелочных примесей, что вызывает необходимость предварительного подкисления отходов глиноземного производства. Из литературы также известно, что модификация может приводить к улучшению сорбционных свойств красного шлама [3, 11, 12].

В ходе работы проводилась модификация красного шлама тремя различными способами — гидросульфатом натрия (а), смесью хлорида натрия и соляной кислоты (б), серной кислотой (в). Для этого к 25 г сухого порошка красного шлама добавляли:

♦ - 5 г безводной соли  $\text{NaHSO}_4$  и 150 мл дистиллированной воды, значение pH суспензии составило 4,4 (а);

\*Адрес для корреспонденции: Orlov.S.N.1989@yandex.ru

♦ - 5 г безводной соли NaCl, 150 мл дистиллированной воды и концентрированную соляную кислоту до нейтрального значения pH суспензии (6);

♦ - 40 мл 2 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (массовое отношение серной кислоты к красному шламу 1:3) и 110 мл дистиллированной воды, значение pH суспензии оставило 2,1 (в).

Модификация проводилась в течение 5 ч при постоянном перемешивании и температуре 35-45 °С. Затем раствор был отфильтрован, модифицированный красный шлам промывает дистиллированной водой и высушен при температуре 70 °С.

*Методика определения величины сорбции и проведения кинетических исследований*

Сорбцию изучали при температуре 25 °С. Навеску красного шлама массой 0,5 г помещали в коническую колбу, добавляли заданное количество Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, общий объем суспензии доводили дистиллированной водой до 50 мл. Для установления заданного значения pH раствора (оно во всех экспериментах составляло 5,0) добавляли 0,5 М азотную кислоту. Для установления равновесия в системе полученная суспензия перемешивалась в течение 24 ч. Концентрация фосфора в растворе определялась спектрофотометрически по молибденованадиевому способу [13]. Ванатамомолибдатный реактив готовили растворением навески тетрагидрата гептамолибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O в горячей (50 °С) воде с добавлением концентрированной HNO<sub>3</sub>. Отдельно растворяли навеску метаванадата аммония (NaVO<sub>3</sub>) в горячей (50–60 °С) воде и приливали азотную кислоту (1:1). После охлаждения растворы сливали, добавляли концентрированную HNO<sub>3</sub> и объем раствора доводили до метки. Стандартные (калибровочные) растворы дигидрофосфата калия готовились из точных навесок выдержанной в течение 24 ч при 200 °С соли.

Значение сорбции рассчитывалось по формуле

$$q_e = (C_0 - C_k) \cdot V / m, (1)$$

где C<sub>0</sub> — начальная концентрация ионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, C<sub>k</sub> — концентрация ионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> после установления равновесия, V — суммарный объем раствора, m — масса сорбента.

#### *Изучение кинетики сорбции*

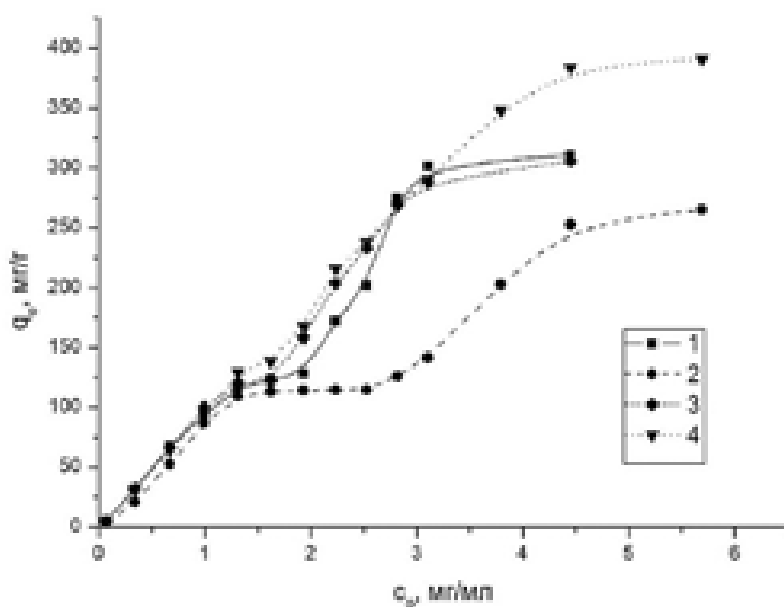
Навеску модифицированного красного шлама массой 0,5 г помещали в коническую колбу, затем добавляли 510 мг гидрофосфа-

та натрия, общий объем раствора доводили дистиллированной водой до 50 мл. Раствор со значением pH 5.0 получали добавлением 0,5 М азотной кислоты. Исследование кинетики сорбции проводилось при постоянной температуре 25 °С. Концентрация фосфат-анионов в растворе определялась каждый час в течение 10 ч.

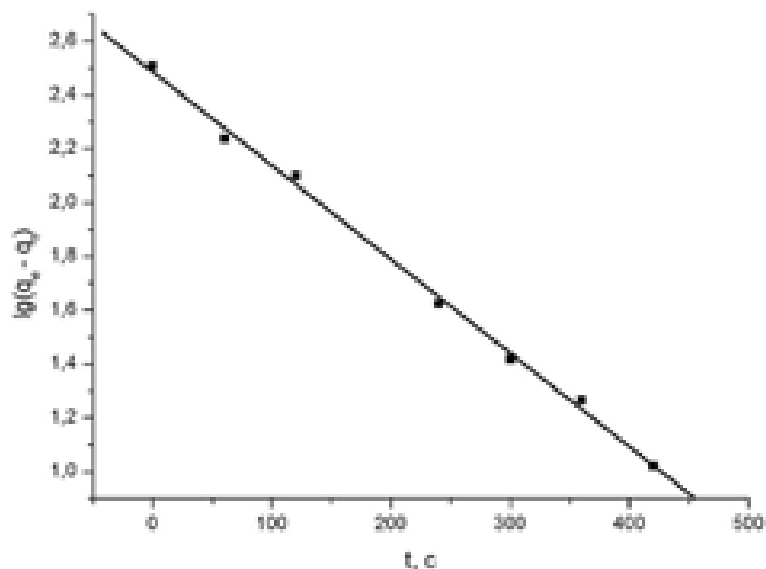
## Результаты и их обсуждение

### **В**еличина сорбции на красном шламе

В работе была определена сорбционная способность по отношению к фосфат-ионам красного шлама, модифицированного тремя различными способами (гидросульфатом натрия, смесью хлорида натрия и соляной кислоты, серной кислотой), а также немодифицированного красного шлама. Определение проводилось при pH 5,0, поскольку именно при этом значении водородного показателя среды наблюдается минимальный переход компонентов красного шлама в водную фазу [4] и, следовательно, при этом значении pH минимальна и вероятность осаждения нерастворимых фосфатов алюминия, железа и кальция, что могло бы существенно исказить результаты сорбционного эксперимента.



**Рис. 1.** Изотерма сорбции  $q_e$  (мг·г<sup>-1</sup>) фосфат-анионов на красном шламе при 25 °С: на немодифицированном красном шламе (1); на шламе, модифицированном H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2); NaHSO<sub>4</sub> (3); NaCl + HCl (4); c<sub>0</sub> — начальная концентрация фосфат-анионов (мг·мл<sup>-1</sup>).



**Рис. 2.** Кинетическая кривая сорбции фосфат-анионов на красном шламе,  $t$  — время (мин). Точки — эксперимент, линия — расчет по уравнению псевдопервого порядка.

Как видно из приведенных данных (рис.1), при низких концентрациях фосфат-ионов (до 1,5 мг/мл) ход всех четырех изотерм сорбции практически идентичен, что аналогично результатам исследования сорбции ионов меди (II) на красном шламе [2]. Эффективность извлечения колеблется от 85 % (для шлама, модифицированного серной кислотой) до 98 % (для красного шлама, модифицированного смесью хлорида натрия и соляной кислоты). При увеличении концентрации фосфат-ионов различие в сорбционной способности образцов, напротив, становится весьма существенным. Наименьшее значение предельной сорбции наблюдается для красного шлама, модифицированного серной кислотой (265 мг/г). Следует отметить, что величина сорбционной эффективности при концентрациях фосфат-ионов более 2 мг/мл для данного образца составляет лишь около 50 %. Для немодифицированного шлама (в присутствии азотной кислоты, вводимой для установления значения pH, равного 5,0), а также для шлама, модифицированного гидросульфатом натрия, наблюдаются близкие значения предельной сорбции (311 и 305 мг/г, соответственно). Максимальное значение наблюдается для красного шлама, модифицированного смесью хлорида натрия и соляной кислоты — 390 мг/г.

#### Кинетика сорбции

Для определения времени установления равновесия в системе водный рас-

твор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — красный шлам был проведен эксперимент по изучению кинетики сорбции на немодифицированном красном шламе. Эксперимент проводился в течение 10 ч. За первый час в твердую фазу перешло около половины (47 %) всех сорбированных в эксперименте фосфат-ионов. За 2 ч сорбция составила 2/3 предельной емкости красного шлама, а после 7 ч сорбции количество фосфат-ионов в растворе практически не менялось. Такая достаточно высокая скорость сорбции позволяет рассматривать возможность промышленного использования сорбентов на основе красного шлама.

Для описания кинетики сорбции было использовано кинетическое уравнение псевдопервого порядка [14, 15]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_{ad} \cdot t / 2,303, (2)$$

где  $q_t$  — количество вещества ( $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ), адсорбированного за время  $t$ ,  $k_{ad}$  — кажущаяся константа скорости адсорбции псевдопервого порядка ( $\text{мин}^{-1}$ ), для определения которой была использована линейная зависимость  $\lg(q_e - q_t) = f(t)$ .

Из приведенного графика (рис. 2) видно, что кинетика сорбции фосфат-ионов удовлетворительно описывается данным уравнением — зависимость  $\lg(q_e - q_t)$  от  $t$  является линейной, коэффициент корреляции равен  $R^2 = 0,998$ . Значение константы скорости адсорбции составляет  $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

#### Заключение

В отличие от сорбции ионов меди природа использованных веществ-модификаторов оказывает существенное влияние на сорбционную способность шлама по отношению к фосфат-анионам. Наибольшая сорбционная эффективность установлена для образца, модифицированного смесью хлорида натрия и соляной кислоты. Равновесие в системе красный шлам — водный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  устанавливается через 7 ч после начала сорбции, при этом две трети всех сорбируемых анионов переходят в твердую фазу в течение первых двух часов. Предельная сорбция фосфат-ионов на модифицированном красном шламе достигает 390 мг/г, что позволяет предложить его в качестве эффективного сорбента для очистки промышленных стоков.



## Литература

1. Вернигорова В.Н. Химия загрязняющих веществ и экология / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова, И.Н. Максимова. М.: Палеотип, 2005. 238 с.
2. Орлов С.Н. Адсорбция ионов меди (II) из водных растворов на отходах глиноземного производства / С.Н. Орлов, К.А. Бурков, М.Ю. Скрипкин // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 12. С. 1946–1949.
3. Smiljanić S. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni<sup>2+</sup> ions / S. Smiljanić, I. Smičiklas, A. Perić-Grujić, B. Lončar, M. Mitrić // Chem. Eng. Journal. 2010. V. 162. Iss. 1. P. 75–83.
4. Santona L. Evaluation of the interaction mechanism between red muds and heavy metals / L. Santona, P. Castaldi, P. Melis // J. Hazard. Mater. 2006. V. 136. Iss. 2. P. 324–329.
5. Gupta V.K. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminium industry waste / V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma // Water Res. 2001. V. 35. Iss. 5. P. 1125–1134.
6. Gupta V.K. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste / V.K. Gupta, I. Ali, V.K. Saini // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. Iss. 14. P. 4012–4018.
7. Nadaroglu H. Removal of copper from aqueous solution using red mud / H. Nadaroglu, E. Kalkan, N. Demir // Desalination. 2010. V. 251. Iss. 1–3. P. 90–95.
8. Altundogan H.S. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud / H.S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tümen, M. Bildik // Waste Manag. 2002. V. 22. Iss. 3. P. 357–363.
9. Cengeloglu Y. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud / Y. Cengeloglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan // Sep. Purif. Technol. 2006. V. 51. Iss. 3. P. 374–378.
10. Shiao S.J. Phosphate removal from aqueous solution from activated red mud / S.J. Shiao, K. Akashi // J. Water Pollut. Control Fed. 1977. V. 49. No. 2. P. 280–285.
11. Li Y. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash / Y. Li, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang // J. Hazard. Mater. 2006. V. 137. Iss. 1. P. 374–383.
12. Lopez E. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. / E. Lopez, B. Soto, M. Arias, A. Nunez, D. Rubinos, M. T. Barral // Water Res. 1998. V. 32. Iss. 4. P. 1314–1322.
13. Лукутцов А.А. Извлечение меди (II), железа (II и III) и фосфат-ионов из пенокерамических материалов контактирующими средами / А.А. Лукутцов, Ю.А. Александров, А.А. Степанов, А.В. Мальшев, И.И. Диденкулова, Е.И. Цыганова // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3–4. С. 46.
14. Annadurai G. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions / G. Annadurai, R. — S. Juang, D. — J. Lee. // J. Hazard. Mater. 2002. V. 92. Iss. 3. P. 263–274.
15. Wu F. — C. Adsorption of dyes and phenols from water on the activated carbons prepared from corncob wastes / F. — C. Wu, R. — L. Tseng, R. — S. Juang // Environ. Technol.. 2001. V. 22. Iss. 2. P. 205.

S.N. Orlov, K.A. Burkov, M.Yu. Skripkin

## ADSORPTION OF PHOSPHATE IONS FROM WATER SOLUTIONS ON A RED MUD

Equilibrium adsorption of phosphate anions on red mud samples (waste of aluminous production) treated with different modifiers (NaHSO<sub>4</sub>, NaCl + HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was studied. The best result was obtained for the red mud modified with a mixture of sodium chloride and chlorohydric acid.

**Key words:** raised red mud, sorption, chemical modification, kinetics of sorption

# БЕЗОПАСНОСТЬ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ г. БАРНАУЛА

**Дана оценка качества воды р. Оби в районе второго водозабора г. Барнаула по гидрохимическим и микробиологическим показателям. Проанализирована возможность загрязнения речной воды в районе водозабора синезелёными водорослями. Оценены риски здоровью населения г. Барнаула при употреблении питьевой воды.**

## Введение

Доступность качественной питьевой воды — одна из актуальных проблем современности. В соответствии с санитарно-эпидемиологическими требованиями питьевая вода, поставляемая населению, должна быть безопасной в эпидемиологическом и радиационном отношении, безвредной по химическому составу, должна иметь приятные органолептические свойства. Основными причинами низкого качества питьевой воды являются продолжающееся техногенное загрязнение поверхностных и подземных вод, отсутствие или не надлежащее состояние зон санитарной охраны водоисточников, использование старых технологических решений, низкое санитарно-техническое состояние существующих водопроводных сетей и сооружений [1].

Питьевая вода является одним из основных факторов формирования здоровья и качества жизни населения. В Алтайском крае в 2012 г. доля проб питьевой воды в распределительной сети централизованного водоснабжения, не соответствующих гигиеническим нормативам, по санитарно-химическим показателям составила 12,4 %, микробиологическим показателям — 2 %. Превышений гигиенических нормативов по паразитологическим показателям не зарегистрировано [2]. Большое значение для здоровья человека играет как качество, так и количество употребляемой питьевой воды. Количество водопроводной воды на 1 человека в сутки в Алтайском крае составляет (в

литрах): в городах от 250 до 350; в районных центрах от 180 до 200; в сельских населенных пунктах от 20 до 100 л. Из 1446 водопроводов края только в трех городах — Барнауле, Рубцовске, Камне-на-Оби в качестве источника водоснабжения используют поверхностные воды, в остальных — подземные.

В последние 5 лет продолжает оставаться крайне актуальной проблема низкого качества воды поверхностных источников централизованного водоснабжения городов Барнаула и Камня-на-Оби по санитарно-микробиологическим показателям [3].

В связи с этим целью работы является оценка безопасности питьевой воды г. Барнаула.

Для реализации цели были поставлены следующие задачи: оценить качество вод р. Оби в районе второго водозабора г. Барнаула по гидрохимическим и микробиологическим показателям; смоделировать засорение воды в районе второго речного водозабора синезелёными водорослями; оценить риски здоровью населения г. Барнаула при употреблении питьевой воды.

Объекты исследования — речная вода вблизи речного водозабора г. Барнаула и питьевая вода, подающаяся в систему централизованного водоснабжения города.

## Результаты и их обсуждение

Оценка качества вод р. Оби проводилась за 2009–2011 гг. Данные для анализа предоставлены аттестованной аккредитованной лабораторией ООО «Барнаульский Водоканал».

*Динамика гидрохимических показателей в воде р. Оби в районе второго речного водозабора*

Взвешенные вещества в течение года существенно изменяются. В период устойчивой зимней межени содержание их в воде незначительно (3–7 мг/л), но в период половодья возможно увеличение взвешенных веществ до 65 мг/л (апрель). В летний период их величина составляет 20–40 мг/л.

**Е.С. Яценко\***, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Безопасность жизнедеятельности в техносфере», ФГБОУ ВПО Алтайский государственный университет

**С.В. Ощепков**, студент химического факультета, ФГБОУ ВПО Алтайский государственный университет

\*Адрес для корреспонденции: mlprx@mail.ru

Изменение минерализации воды и концентрации основных ионов имеет четко выраженный сезонный характер. Минимальные концентрации наблюдаются в весенний паводок — 85-110 мг/л, максимальные достигаются в подледный период — до 217 мг/л.

Показатель рН за весь период исследований практически не изменяется (7,8-8,1).

Содержание хлоридов в воде незначительно (3-10 мг/л) и имеет сезонную динамику — их концентрация уменьшается в безледный период. Содержание ионов аммония в подледный период изменяется в пределах  $< 0,05-0,1$  мг/л. Резкое увеличение концентрации ионов аммония в мае и августе не достоверно, но высокая вариабельность признака свидетельствует о поступлении антропогенных загрязнителей.

Содержание нитритов в годовом разрезе можно характеризовать как резко меняющееся ( $< 0,003-0,025$  мг/л). Достоверное увеличение концентрации нитритов в феврале, апреле, сентябре и высокая вариабельность признака в эти месяцы свидетельствует о сбросах и смыве с полей фильтрации во время дождевых паводков из населенных пунктов, которые находятся выше второго речного водозабора по течению реки.

Нитраты постоянно тестируются в пробах воды р. Оби. Их концентрация изменяется от  $< 0,44$  мг/л в паводок до 3,5 мг/л в подледный период. Перманганатная окисляемость максимальных значений достигает в период половодья (до 5 мг $O_2$ /л), что объясняется смывом органически загрязнителей с поверхности водосбора.

Максимальные значения биологического потребления кислорода (**БПК<sub>5</sub>**) достигает в апреле и мае (до 3,5 мг $O_2$ /л). В этот период происходит максимальное поступление различных загрязнителей, в т.ч. и органических со всей поверхности водосбора. На подъеме и спаде половодья его значения колеблются от 1,5 до 2,2 мг  $O_2$ /л. При осенне-зимней межени величина **БПК<sub>5</sub>** является устойчивой и составляет 0,65-1,6 мг  $O_2$ /л. Увеличение **БПК<sub>5</sub>** в подледный период (февраль) свидетельствует о сбросах сточных вод населенных пунктов, расположенных выше по течению реки. Влияние сбросов особенно заметно в подледный период, который характеризуется самыми низкими уровнями воды и, как следствие, минимальным разбавлением стоков и низкой способностью к самоочищению, т.к. температуре воды в это период в среднем составляет  $+0,4$  °С.

**Ключевые слова:** безопасность питьевой воды, риски, качество речной воды

Все исследуемые гидрохимические показатели вод р. Оби в районе второго речного водозабора не превышают допустимые значения для водоемов первой категории водопользования [4].

*Динамика микробиологического загрязнения р. Оби в районе второго речного водозабора г. Барнаула*

Комплексная оценка качества водоема не возможна без исследований индикаторных видов — общих колиформных бактерий.

Содержание общих колиформных бактерий (**ОКБ**) в течение года значительно меняется, достигая максимальных значений в подледный период (800±240 КОЕ/100мл). В 2009 г. концентрации в паводок были самыми высокими за период исследования — 600±130 КОЕ/100мл. Содержание термотолерантных колиформных бактерий (**ТКБ**) в январе изменяется от 500 до 1000 КОЕ/100мл, что значительно превышает допустимые значения — 100 КОЕ/100мл. Превышение допустимых значений по ТКБ отмечено также в паводковый период — до 400 КОЕ/100мл. Таким образом, ОКБ и ТКБ являются важнейшими показателями, несущими информацию о загрязнении водоема вследствие хозяйственной деятельности. Они наглядно демонстрируют негативное антропогенное воздействие на р. Обь в районе второго речного водозабора, откуда речная вода поступает на водопроводные сооружения г. Барнаула. При увеличении ОКБ в речной воде, в ходе водоподготовки увеличивается количество хлора, используемого для обеззараживания воды, что негативно сказывается на здоровье потребителей воды и качестве водопроводных сетей.

Сине-зеленые водоросли встречаются в планктоне поверхностных водоемов и в прибрежном бентосе. Многие сине-зеленые водоросли положительно реагируют на присутствие органических соединений, в т.ч. азотистых. Человек чувствителен к действию токсинов сине-зеленых водорослей, которые влияют на желудочно-кишечный тракт, систему дыхания и кожу. Действие водорослей на человека может быть и косвенным — через рыбу, животных и растения.

*Анализ загрязнения сине-зелёными водорослями речной воды в районе второго водозабора проводился с помощью автоматизированной системы мониторинга и контроля открытых водозаборов. Данная система, благодаря небольшому количеству исходных параметров, оперативно и достоверно оценивает возможность загрязнения.*

Таблица 1

Оценка угрозы засорения водозаборов сине-зелёными водорослями за 2011 г.

Месяц	Температура воды, °С	Солёность воды, %	Содержание общего азота, мг/л	Содержание общего фосфора, мг/л
Январь	0,3	0,21	0,9	0,1
Февраль	0,4	0,22	1,0	0,1
Март	0,3	0,19	0,9	0,1
Апрель	0,3	0,20	0,9	0,1
Май	11	0,12	0,5	0,1
Июнь	21	0,09	0,4	0,17
Июль	20	0,10	0,3	0,17
Август	21	0,12	0,2	0,19
Сентябрь	14	0,13	0,2	0,19
Октябрь	9	0,14	0,3	0,1
Ноябрь	3	0,14	0,4	0,1
Декабрь	0,4	0,18	0,7	0,1

В меню программы вводились следующие параметры: температура воды; солёность воды; содержание общего азота в воде; содержание общего фосфора в воде; количество дней, при которых ветер был в одном направлении; глубина водозабора от поверхности воды.

Из табл. 1 видно, что вышеуказанные показатели программы анализа имеют сезонные изменения. Так, в холодное время года, с декабря по апрель, наблюдается низкая температура воды и наименьшие концен-

трации общего фосфора, но наибольшая за год солёность воды и наибольшие значения концентрации общего азота. В тёплое время года, с июня по сентябрь, при повышении температуры воды концентрация фосфора значительно увеличилась, но наблюдается сезонный спад концентрации общего азота, что не приводит к благоприятным условиям для образования водорослей.

Таким образом, за весь исследуемый период засорение второго речного водозабора г. Барнаула сине-зелёными водорослями не обнаружено; это объясняется тем, что при относительно высоком содержании азота низкая температура воды является ограничивающим фактором для роста водорослей, а в тёплый период содержание азота в воде не достаточно для их активного размножения.

Питьевая вода г. Барнаула проходит круглосуточную, многоступенчатую систему очистки, обеззараживания и контроля качества питьевой воды. Центральная аналитическая лаборатория предприятия ООО «Барнаульский водоканал» дает заключения о качестве только что поднятой воды, которой еще предстоит пройти стадии очистки и обеззараживания, и уже «готовой» питьевой воды. Специальный отдел лаборатории за сутки выполняет 80 микробиологических и свыше 1 тысячи химических анализов воды.

Качество питьевой воды, прошедшей все стадии очистки и обеззараживания, перед подачей в водопроводные сети города исследуется каждые 30 мин на содержание

Таблица 2

Показатели качества питьевой воды г. Барнаула (усредненные данные за 2011 г.)

Показатели	ПДК, мг/л	Концентрация, мг/л
ПАВ	0,5	<0,015
Алюминий	0,2	<0,04
Фенольный индекс	0,25	<0,1
Железо	0,3	<0,1
Марганец	0,1	<0,002
Молибден	0,25	<0,025
Мышьяк	0,05	<0,005
Хром	0,05	<0,025
Фториды	1,5	<0,1
Селен	0,01	<0,0001
Окисляемость перманганатная	5,0	0,53
Аммиак	2,0	0,05
Нитраты	45	2,8
Нитриты	3,0	0,003
Сульфаты	500	13,2
Хлориды	350	6,8

Таблица 3

Оценка неканцерогенного риска

Показатели	Средняя доза, мг/кг	Референтная доза, мг/кг	Коэффициент опасности	Критический орган, система
Алюминий	$<11 \cdot 10^{-4}$	$57 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-1}$	ЦНС
Аммиак	$<14 \cdot 10^{-4}$	$57 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3}$	Почки
Железо	$<29 \cdot 10^{-4}$	$86 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-1}$	Кожный покров
Марганец	$<57 \cdot 10^{-6}$	$29 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	ЦНС
Молибден	$<71 \cdot 10^{-5}$	$71 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$	Почки
Мышьяк	$<14 \cdot 10^{-5}$	$14 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$	ЦНС
Нитраты	$8 \cdot 10^{-2}$	$13 \cdot 10^{-1}$	$62 \cdot 10^{-3}$	Печень
Нитриты	$86 \cdot 10^{-6}$	$86 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Ж/к тракт
Окисляемость перманганатная	$14 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	Печень
ПАВ	$<43 \cdot 10^{-5}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	Почки
Селен	$<29 \cdot 10^{-7}$	$29 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Печень
Сульфаты	$38 \cdot 10^{-2}$	14	$26 \cdot 10^{-3}$	Ж/к тракт
Фенольный индекс	$<29 \cdot 10^{-4}$	$71 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-1}$	ЦНС
Фториды	$<29 \cdot 10^{-4}$	$43 \cdot 10^{-3}$	$67 \cdot 10^{-3}$	Костный скелет
Хлориды	$19 \cdot 10^{-2}$	10	$19 \cdot 10^{-3}$	Почки
Хром	$<71 \cdot 10^{-5}$	$14 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-1}$	Ж/к тракт
Суммарный риск		НИ общий	$19 \cdot 10^{-1}$	
		НИ почки	$17 \cdot 10^{-2}$	
		НИ ЦНС	$72 \cdot 10^{-2}$	
		НИ кожный покров	$3 \cdot 10^{-1}$	
		НИ костный скелет	$67 \cdot 10^{-3}$	
		НИ печень	$17 \cdot 10^{-2}$	
		НИ ж/к тракт	$53 \cdot 10^{-2}$	

хлора, ежечасно — на мутность, и не менее двух раз в сутки вода исследуется на цветность, вкус и привкусы. В обязательном порядке проходят исследования на остатки реагентов, которые используются для очистки воды. Всего питьевая вода перед тем, как попасть в водопроводные сети, исследуется по 65 показателям.

Анализ риска здоровья населения проводился по методике [5].

В процессе анализа, производимого по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду, были проанализированы шестнадцать показателей качества питьевой воды. Воздействие данных веществ было условно разделено на шесть групп: действующие на почки; на печень; на желудочно-кишечный тракт; на центральную нервную систему; на кожный покров; на костный скелет.

Из табл. 2 видно, что ни один из показателей не превышает предельно допустимую концентрацию; из этого следует, что питьевая вода, подаваемая в город, стандартная [6].

Характеристика риска развития неканцерогенных эффектов осуществляется путем сравнения фактических уровней экспозиции с безопасными уровнями воздействия.

Характеристика риска развития неканцерогенных эффектов для отдельных веществ проводится на основе расчета коэффициента опасности по формуле (1):

$$HQ = AD/RfD, 1$$

где HQ — коэффициент опасности; AD — средняя доза, мг/кг; RfD — референтная (безопасная) доза, мг/кг.

Коэффициент опасности (HQ) — отношение воздействующей дозы (или концентрации) химического вещества к его безопасному (референтному) уровню воздействия.

Характеристика риска развития неканцерогенных эффектов при комбинированном и комплексном воздействии химических соединений проводится на основе расчета индекса опасности.



Индекс опасности для условий одновременного поступления нескольких веществ одним и тем же путем (пероральным) рассчитывается по формуле (2):

$$HI = \sum HQ_i, 2$$

где HI — индекс опасности;  $HQ_i$  — коэффициенты опасности для отдельных компонентов смеси воздействующих веществ.

Расчет индексов опасности целесообразно проводить с учетом критических органов, поражаемых исследуемыми веществами, т.к. при воздействии компонентов смеси на одни и те же органы человека наиболее вероятным типом их комбинированного действия является суммация (аддитивность) [5].

Анализ по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, поступающих с питьевой водой, приведен в табл. 3:

Из данных табл. 3 видно, что величина коэффициента опасности больше  $10^{-1}$  у таких показателей, как окисляемость перманганатная, фенольный индекс, алюминий, железо и хром. Остальным показателям присущ минимальный неканцерогенный риск, которым можно пренебречь, и эти вещества можно исключить из первоначального списка анализируемых веществ. При употреблении питьевой воды населением г. Барнаула критическими органами (системами) являются: центральная нервная система, желудочно-кишечный тракт и кожный покров.

## Заключение

Качества воды р. Оби в районе второго водозабора г. Барнаула по гидрохимическим показателям соответствует нормативам; микробиологические показатели ОКБ и ТКБ в подледный период превышают допустимые значения. Угрозы засорения вод р. Оби у второго речного водозабора г. Барнаула синезелеными водорослями нет.

Из анализа рисков здоровью населения жителей г. Барнаула следует, что приоритетными показателями загрязнения питьевой воды являются: окисляемость перманганатная, фенольный индекс, алюминий, железо и хром. Вероятность развития у человека вредных эффектов при ежедневном поступлении веществ с питьевой водой в течение жизни незначительна и такое воздействие характеризуется как допустимое. Питьевая вода, подаваемая в г. Барнаул через систему централизованного водоснабжения, является безопасной.

## Литература

1. Онищенко Г.Г. Состояние питьевого водоснабжения в Российской Федерации: проблемы и пути решения // Мат. V науч. — практич. конф. Питьевые воды Сибири. Барнаул: Изд-во «Пять плюс», 2010. С. 3–23.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2012 году». Барнаул: Изд-во «Концепт», 2013. 144 с.
3. Салдан И.П. Проблемы питьевого водоснабжения населения Алтайского края / И.П. Салдан, О.Н. Коршунова // Мат. V науч. — практич. конф. «Питьевые воды Сибири». Барнаул: Изд-во «Пять плюс», 2010. С. 57–64.
4. СанПиН 2.1.5.980–00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод». Введ. 1–01–2001. М.: Минздрав России, 2000. 24 с.
5. Р 2.1.10.1920–04 «Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду». — Введ. 05–03–2004. М.: Минздрав России, 2004. 340 с.
6. СанПиН 2.1.4.1074–01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» Введ. — 01–01–2002. М.: Минздрав России, 2002. 87 с.

E.S. Yatsenko, S.V. Oshchepkov

## SAFETY OF DRINKING WATER OF THE BARNAUL CITY

Water quality of the Ob River near the second water intake of the Barnaul was estimated on hydrochemical and microbiological parameters. The possibility of contamination of river water in the intake by blue-green algae was analyzed. Risks for human health after drinking the water were evaluated.

**Key words:** raised safety of drinking water, risks, quality of river water

# ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ СООРУЖЕНИЙ МАЛЫХ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ ОЧИСТНЫХ СТАНЦИЙ

**Приведены результаты анализа опыта эксплуатации сооружений биологической очистки сточных вод систем водоотведения малой канализации. Показано, что они требуют безотлагательной модернизации, что связано с экологическими и экономическими вопросами. Приведен вариант инженерного решения по модернизации узла биохимической очистки сточных вод «аэротенк – вторичный отстойник» с целью повышения надежности и эффективности его работы.**

## Введение

Ранее в работах [1, 2] авторами указывалось на необходимость и экономическую целесообразность модернизации действующих канализационных очистных сооружений (КОС). Построенные и введенные в эксплуатацию еще в 60–70-е годы прошлого столетия они работают с разной эффективностью и по настоящее время, зачастую нанося ущерб окружающей среде. В первую очередь это касается КОС, эксплуатирующихся в малых населенных пунктах, либо на небольших объектах. Как правило, оборудование на таких сооружениях старое, зачастую с завышенной мощностью и т.д., что, в конечном итоге, приводит к неэффективной (по качеству очистки сточных вод) работе сооружений и их энергоемкости, а это, в свою очередь, приводит к штрафным санкциям со стороны природоохранных органов и к повышению тарифов на водоотведение и очистку сточных вод, которые покрывает потребитель, в т.ч. и житель.

## Результаты и их обсуждение

Опыт эксплуатации малых КОС в различных регионах России (а также на территории бывшего СССР), предназначенных для очистки бытовых и близких к ним по составу сточных вод небольших населенных пунктов и объектов различного назначения (например, предприятия, дома отдыха, санатории, детские оздоровительные центры и т.д.), с установками биологической очистки заводского изготовления позволил выявить ряд общих закономерностей, характеризующих уровень их эксплуатации и эффективность работы, обусловленную специфическими особенностями систем малой канализации:

- ♦ системы водоотведения малых населенных мест и объектов характеризуются выраженной неравномерностью отведения сточных вод и подачи их на очистные сооружения, что предопределяет работу КОС в режиме неравномерных (зачастую крайне неравномерных) нагрузок по расходу сточных вод и количеству загрязнений;

- ♦ неравномерность отведения сточных вод предопределило проектирование и строительство перекачивающих (подающих) насосных станций завышенной мощности (расчитанных на максимальный расход). Опыт эксплуатации таких насосных станций показывает, что они работают в кратковременно-периодическом режиме, при этом большую часть времени суток насосные агрегаты простаивают, а поступающий объем стоков перекачивают за относительно малые промежутки времени с расходами, значительно превышающими расчетные для очистных сооружений;

- ♦ неравномерность подачи сточных вод канализационными насосными станциями на КОС с установками заводского изготовления (например, типа КУ), а также значи-

**В.В. Дзюбо\***,  
доктор технических наук,  
профессор, заведующий  
кафедрой «Водоснабжение и водоотведение»,  
ФГБОУ ВПО Томский государственный архитектурно-строительный университет  
**Л.И. Алферова**,  
старший научный сотрудник,  
ФГБОУ ВПО Томский государственный архитектурно-строительный университет

\*Адрес для корреспонденции: dzv1956@mail.ru

тельное фактическое отличие качественного состава сточных вод (по БПК<sub>полн</sub>) от проектных данных приводит к дисбалансу соотношения между их производительностью по расходу и количеством содержащихся в них органических загрязнений (по БПК<sub>полн</sub>). Дисбаланс между расходом поступающих сточных вод и количеством содержащихся в них органических загрязнений приводит к значительному снижению эффективности работы сооружений биохимической очистки сточных вод (биомасса работает либо в режиме перегрузки, либо в режиме голодания, реже — в нормальном режиме), что зачастую приводит к выходу из нормального режима работы сооружений КОС (установки КУ не выполняют в должной мере роли сооружения биологической очистки);

♦ опыт эксплуатации воздуходувного хозяйства установок типа КУ показывает, что в них, как правило, подается чрезмерно большое количество воздуха (воздуходувные агрегаты рассчитываются на максимальный приток сточных вод). Работа установок биологической очистки типа КУ в режиме несоответствия расхода сточных вод и количества органических загрязнений не обеспечивается дифференцированной подачей требуемого количества кислорода воздуха системой аэрации. Как правило, большую часть времени суток биомасса работает в режиме избытка кислорода, когда нет притока сточных вод и, соответственно, нет питания для биомассы. Отсутствие притока питания и избыток кислорода приводит к чрезмерной минерализации биомассы и снижению эффективности работы сооружений биохимической очистки. В данном случае аэротенки по режиму работы приближаются к аэробным минерализаторам.

♦ Практический опыт работы сооружений биохимической очистки сточных вод небольшой производительности, а также установок заводского изготовления биохимической очистки сточных вод типа КУ с эрлифтной системой рециркуляции активного ила (АИ) из вторичного отстойника (зоны илоотделения) в зону аэрации аэротенка в условиях периодического поступления сточных вод показывает, что эрлифтная система работает крайне неэффективно. В случае прекращения поступления сточных вод затрачивается непроизводительно большое количество воздуха на единицу перекачиваемой жидкости вследствие падения уровня жидкости. В такой период времени эрлифты работают «вхолостую», а АИ в бункерной

**Ключевые слова:** канализационные очистные сооружения, аэротенк, вторичный отстойник, эрлифт, модернизация эрлифта циркуляции активного ила

части вторичных отстойников «задыхается», всплывает на поверхность жидкости в виде крупных сгустков (рис. 1), а затем попадает в поток очищенной сточной воды, снижая ее качество.

Как правило, узел биохимической очистки сточных вод («аэротенк — вторичный отстойник») на станциях небольшой производительности состоит из последовательно расположенных друг за другом аэротенка и вторичного отстойника. При этом эти два сооружения обвязаны лотками подвода исходной и сбора очищенной сточной воды, подачи иловой смеси из аэротенка во вторичный отстойник. Для рециркуляции АИ из бункерной части вторичных отстойников в аэротенк устанавливается эрлифт или эрлифтная группа (рис. 2).

Разработанное инженерное решение касается повышения эффективности работы сооружений биохимической очистки сточных вод и предназначено для использования на станциях очистки бытовых и промышленных сточных вод небольшой производительности. Цель такого решения — повышение эффективности очистки сточных вод в условиях неравномерного и периодического их поступления. Достигается это созданием нормального гидродинамического режима во вторичном отстойнике (илоотделителе) и поддержанием на необходимом уровне жизнедеятельности находящегося в нем АИ. Конструктивное инженерное решение узла рециркуляции АИ из вторичного отстойника в аэротенк позволяет повысить эффективность (по качеству) очистки сточных вод при условии их периодического поступления.



Рис. 1. Вторичные отстойники (илоотделители). На поверхности жидкости видны скопления всплывшего АИ.



**Рис. 2.** Эрлифтная группа, установленная во вторичных отстойниках.

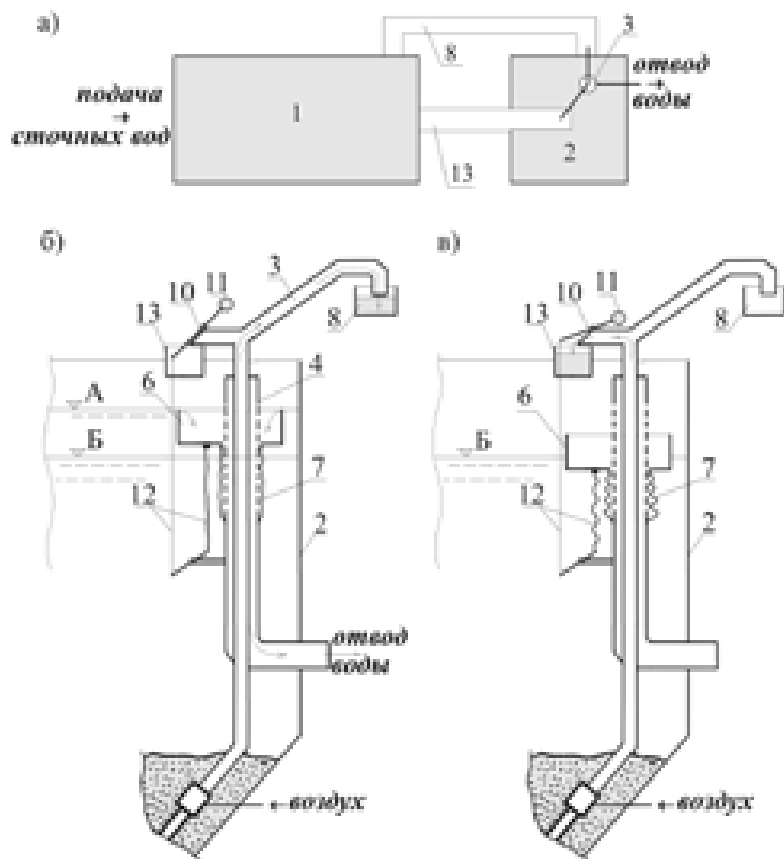
На рис. 3 представлена схема узла биохимической очистки сточных вод «аэротенк - вторичный отстойник» (а), фрагмент вторичного отстойника (илоотделителя) с эрлифтом при нормальной работе (б) и, как вариант, то же, при прекращении поступления сточных вод в блок (в).

Блок включает последовательно расположенные по ходу движения сточной жидкости аэротенк 1 и вторичный отстойник 2, узел возврата АИ из отстойника 2 в аэротенк 1, выполненный в виде вертикально установленного эрлифта 3. Перфорированный трубопровод 4 концентрично установлен относительно эрлифта 3, при этом верхний его конец расположен выше уровня жидкости, а нижний соединен с трубопроводом 5 отвода очищенной воды. Во вторичном отстойнике блока установлен подвижный в вертикальном направлении вдоль трубопровода 4 плавающий лоток 6, эластичный трубчатый элемент 7 внутри которого расположен трубопровод 4, при этом элемент 7 верхним концом прикреплен к плавающему лотку 6, а нижним — к трубопроводу 5. Эрлифт 3 выходным отверстием соединен с лотком 8 активного ила аэротенка 1, при этом верхняя часть эрлифта снабжена патрубком 9 с заслонкой 10, оборудованной противовесом 11, а посредством гибких тяг 12 заслонка соединена с плавающим лотком 6. Патрубок 9 выходным отверстием соединен с узлом 13 подачи иловой смеси в отстойник 2, при этом выходное отверстие патрубка 9 расположено ниже выходного отверстия эрлифта 3.

Для этого эрлифт снабжен перфорированным трубопроводом, концентрично расположенным относительно основной трубы эрлифта. При этом верхний конец перфорированного трубопровода расположен выше уровня жидкости, а нижний соединен с трубопроводом отвода очищенной воды, узел сбора очищенной воды выполнен в виде плавающего лотка с размещенным снаружи перфорированного трубопровода эластичным трубчатым элементом, прикрепленным верхним концом к плавающему лотку, а нижним — к трубопроводу отвода очищенной воды. Верхняя часть эрлифта снабжена патрубком с заслонкой и соединенными с плавающим лотком гибкими тягами, патрубок соединен с узлом подачи иловой смеси во вторичный отстойник, а выходное отверстие его расположено выше выходного отверстия эрлифта.

Принцип работы узла биохимической очистки сточных вод, модернизированного предлагаемым инженерным решением, заключается в следующем.

Исходная сточная вода подается в аэротенк 1, где подвергается биохимической очистке АИ. Из аэротенка иловая смесь посредством лотка 13 (рис. 3 а) отводится во вторичный отстойник 2, где она отстаивается, АИ эрлифтом 3 подается из осадочной части отстойника 2 в лоток 8 и поступает вновь в аэротенк (циркулирующий АИ), где смешивается с исходной сточной водой. Очищенная вода во вторичном отстойнике 2 собирается плавающим лотком 6, поступает внутрь перфорированного трубопровода 4 и далее отводится по трубопроводу 5. При нормальном режиме работы узла (когда в узел поступают сточные воды) плавающий лоток 6 находится в крайнем верхнем положении (уровень А, рис. 3 б) и удерживается там трубчатым элементом, при этом лоток 6 через гибкие тяги 12 удерживает заслонку 10 на патрубке 9 в закрытом положении, выключая тем самым последний из работы. В случае прекращения поступления сточных вод (что имеет место в небольших объектах в ночное время) уровень жидкости во вторичном отстойнике 2 незначительно снижается за счет откачки ила эрлифтом 3, при этом лоток 6 переходит в плавающее положение (уровень Б), а эластичный элемент 7, деформируясь, позволяет лотку 6 опуститься вниз вдоль трубопровода 4 (рис. 3 в). Отвод осветленной воды из вторичного отстойника прекращается, т.к. верхняя кромка плавающего лотка 6 расположена выше уровня жидкости, при этом посредством тяг 12 и противовеса 11 заслонка 10 открывается и забираемый эрлифтом 3 АИ поступает по патрубку 9 в лоток 13 подачи иловой смеси во вторичный отстойник 2, т.к. выходное отверстие патрубка 9 расположено ниже выходного отверстия эрлифта 3. Таким образом, образуется замкнутый автономный контур циркуляции АИ во вторичном отстойнике, что позволяет поддерживать нормальный гидродинамический режим в отстойни-



**Рис. 3.** Обустройство эрлифта рециркуляции АИ из вторичного отстойника в аэротенк. *а* — план узла «аэротенк–вторичный отстойник»; *б* — режим нормальной работы узла; *в* — режим автономной рециркуляции активного ила во вторичном отстойнике.

Модернизация данного узла заключается в усовершенствовании эрлифта, предназначенного для рециркуляции АИ из вторичного отстойника в зону аэрации аэротенка.

ке (уровень жидкости в отстойнике снижается незначительно) и поддерживать жизнедеятельность АИ во вторичном отстойнике благодаря аэрации атмосферным кислородом в эрлифте 3. Образование замкнуто-

го циркуляционного контура во вторичном отстойнике позволяет поддерживать необходимую жизнедеятельность АИ, несмотря на временное прекращение поступления сточных вод. При возобновлении подачи сточных вод на очистную установку уровень жидкости в отстойнике 2 повышается, лоток 6 приподнимается, где удерживается элементом 7; заслонка 10 перекрывает патрубок 9, предотвращая тем самым подачу АИ в лоток 13, при этом автономная циркуляция АИ во вторичном отстойнике прекращается, а эрлифт 3 подает АИ в лоток 8 аэротенка (рис. 3 б).

## Заключение

**Н**есложное по своей сути инженерное решение позволяет обеспечивать стабильную гидродинамику в илоотделителях и одновременно — высокую эффективность очистки сточных вод в условиях их периодического поступления благодаря постоянному поддержанию нормального аэробного режима во вторичном отстойнике и необходимой для биохимической очистки жизнедеятельности находящегося в нем АИ.

## Литература

1. Дзюбо В. В. Модернизация канализационных очистных сооружений — путь к энергосбережению / В. В. Дзюбо, Л. И. Алферова // Сантехника. 2010. № 2. С. 40–45.
2. Алферова, Л. И. Модернизация малых канализационных очистных сооружений / Л. И. Алферова, В. В. Дзюбо // Чистая вода России: XI международ. науч. — практ. симп. и выставка: сб. материалов, 18–20 мая 2011 г., г. Екатеринбург. — Екатеринбург, 2011. С. 216–218.

V.V. Dzyubo, L.I. Alferova

## RELIABILITY IMPROVEMENT OF SMALL SEWER TREATMENT FACILITIES

The article represents results on service analysis of facilities of biological waste water treatment in water disposal system of a small sewerage. It was shown that the facilities are in need of modernization which associates with ecological and economical questions. A variant of engineering solution for modernization of unit of biochemical waste water treatment («aerotank — secondary settling tank») was proposed for improvement of unit reliability and effectiveness.

**Key words:** raised sewer treatment facilities, aerotank, secondary settling tank, air lift, modernization of air lift of circulation of active silt



# К ВОПРОСУ ОБ АНАЛИЗЕ ОБЩЕГО **ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА** В ПРОБАХ ВОДЫ

**Проанализированы методы определения содержания органического углерода в пробах воды. Установлена необходимость перехода от оценочных методов к современным методам прямого измерения массовой концентрации органического углерода. Рассмотрены устройство и принцип действия некоторых ТОС-анализаторов. Показана перспективность использования отечественных анализаторов «ТОПАЗ-НС» для определения содержания общего органического углерода при выполнении природоохранных и санитарно-гигиенических измерений.**

**П**ри обсуждении перспектив использования ТОС-анализаторов в лабораторной практике довольно часто задаётся вопрос о возможности рассчитать значения БПК и ХПК по результатам измерения общего углерода. Вопрос закономерный, поскольку определение этих показателей выполняется многими лабораториями и входит в различные виды отчётности. Каждый раз при ответе на этот вопрос мне вспоминается старая индийская притча о слепцах и слоне. Когда для того, что бы узнать, что есть слон, они ощупали разные части этого животного и долго спорили, на что же слон больше похож: на толстый канат или на столб?

Подобно этому, за неимением других возможностей для оценки загрязнённости воды органическими соединениями углерода, было разработано несколько показателей, косвенно характеризующих валовое содержание органического углерода в анализируемой пробе. Наиболее часто для этого используется показатель «окисляемость».

В общем случае понятие «окисляемость» характеризует содержание в воде как органических, так и неорганических ве-

**Г.В. Ягов\***, кандидат физико-математических наук, главный специалист, ООО «Информаналитика»

ществ, способных соединяться с кислородом при определённых условиях. К настоящему времени наиболее распространены следующие показатели: биохимическое потребление кислорода (БПК), перманганатная окисляемость (ПО) и химическое потребление кислорода (ХПК), измеряемые в  $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$ . Эти показатели стали настолько привычными, что их связь с исходной задачей — определение содержания в пробе органических соединений углерода — оказалась утраченной. Если продолжить аналогию, мы измеряем длину хобота или диаметр ноги и по этим косвенным показателям должны бы судить о размере слона, но беда в том, что, собственно о слоне-то уже и забыли.

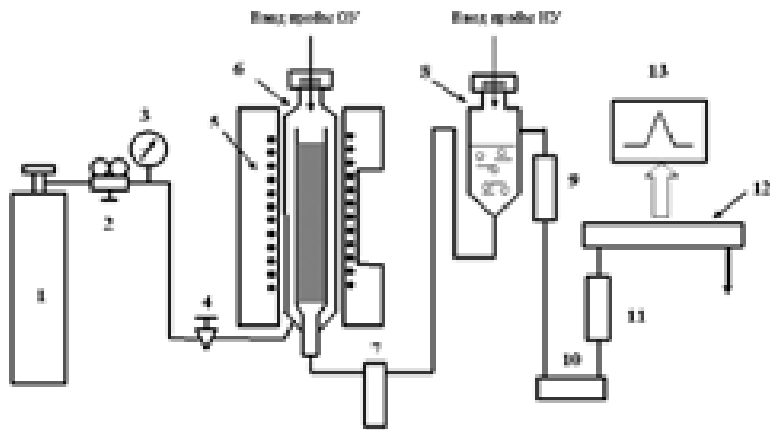
Лет тридцать назад появились и стали интенсивно развиваться методы прямого измерения общего органического углерода (то есть научились непосредственно измерять слона). Эти методы заключаются в полном окислении пробы и определении количества содержащегося в ней углерода по количеству выделившегося углекислого газа. Такой способ определения органического углерода получил название **ТОС-анализ** (от английского Total Organic Carbon).

В приборах, серийно выпускаемых в настоящее время, процесс окисления осуществляется следующими способами.

1. Химическое окисление. Используются сильные окислители, в основном персульфаты. Этот метод подходит для анализа чистых вод, таких как питьевая вода и технологическая вода для фармацевтической промышленности.

2. Ультрафиолетовое окисление (фотоокисление). Органические соединения окисляются под воздействием жёсткого УФ-излучения с длиной волны в диапазоне 160...190 нм (в некоторых случаях используют более доступный диапазон 200...400 нм). В результате образуется  $\text{CO}_2$ , который переносится к детектору потоком газа-носителя. Иногда для повышения эффективности фотоокисление комбинируется с персуль-

\*Адрес для корреспонденции: yagov@yandex.ru



**Рис. 1.** Устройство типового ТОС-анализатора.

Условные обозначения:

1 – баллон со сжатым воздухом, 2 – редуктор, 3 – манометр, 4 – вентиль, 5 – нагревательная печь, 6 – термореактор с катализатором, 7 – влагопоглотитель, 8 – реактор-барботёр, 9 – влагопоглотитель I ступень, 10 – влагопоглотитель II ступень, 11 – фильтр галогенов, 12 – ИК-детектор  $\text{CO}_2$ , 13 – вывод информации

фатным. Этот метод подходит для анализа особо чистой воды, используемой в технологических целях.

3. **Высокотемпературное окисление.** Проба сжигается в присутствии кислорода при температурах от 680 до 1200 °С (в различных моделях серийных приборов). Метод пригоден для анализа практически любых типов вод: питьевой воды, природных вод подземных и поверхностных водоёмов, а также очищенных и неочищенных сточных вод.

Для полного окисления углеродсодержащих веществ до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  чаще всего применяют метод каталитического окисления, позволяющий достигать хороших результатов при более низких температурах, не превышающих 950 °С. Объём пробы, используемой для анализа этим методом, очень мал (10...2000 мкл).

Заключительной стадией всех методов определения ТОС является регистрация количества углекислого газа, образовавшегося в результате окисления органических веществ. Наиболее часто для этой цели используется недисперсионный инфракрасный детектор (NDIR). Принцип его действия основан на регистрации поглощения диоксидом углерода излучения с длиной волны 4,26 мкм ( $2350 \text{ см}^{-1}$ ), что позволяет напрямую определять концентрацию образовавшегося диоксида углерода. Перенос

$\text{CO}_2$  к детектору осуществляется потоком сверхчистого газа-носителя (воздуха или кислорода).

Возможно использование и других методов детектирования, способных обеспечить достаточную чувствительность анализа, например, спектрофотометрические системы, гравиметрия, а также метод кислотно-основного титрования.

Резюмируя рассмотренные примеры, можно сделать вывод, что методы высокотемпературного окисления могут применяться более широко, чем химические или УФ-обработка. Это связано с тем, что они проще в реализации, позволяют производить анализ проб сложного состава и, кроме того, обладают лучшей воспроизводимостью. При этом метод термического окисления решает задачи окисления как летучих, так и нелетучих органических соединений, в то время как методы «мокрого» окисления годятся лишь для нелетучих веществ.

Рассмотрим в качестве примера устройство и работу типового ТОС-анализатора, использующего метод высокотемпературного окисления и оснащённый недисперсионным инфракрасным детектором  $\text{CO}_2$ . В данном случае в состав прибора входят два отдельных устройства, которые используются для определения массовой концентрации неорганического углерода и общего углерода (рис. 1).

Реактор для анализа неорганического углерода (8) представляет собой устройство (барботёр), в котором газ-носитель пропускается через слой жидкости. В барботёр помещается небольшое количество кислоты, используемой для окисления пробы. В реакторе-барботёре предусмотрено герметичное уплотнение (септа), через которое при помощи шприца вводится жидкая проба. В результате взаимодействия кислоты с карбонатами и гидрокарбонатами пробы выделяется углекислый газ, посредством газа-носителя он переносится в ИК-детектор (12), на входе которого установлены влагопоглотители (9, 10), предотвращающие попадание паров воды в оптический тракт.

Градуировка канала измерения неорганического углерода производится по специально подготовленным растворам карбонатов/гидрокарбонатов, концентрация которых пересчитывается на содержание углерода. В дальнейшем определение содержания неорганического углерода в ис-

следующей пробе происходит на основании построенного градуировочного графика. Процесс однократного измерения занимает не более 4-5 мин.

Тракт измерения содержания общего углерода включает термореактор с катализатором (6), помещённый в нагревательную печь (5).

При выполнении измерений общего углерода проба воды вводится через герметичное уплотнение и попадает на нагретый катализатор (6), где происходит её испарение и окисление. Продукты окисления переносятся потоком газа-носителя, осушаются во влагопоглотителе (7) и, проходя реактор (8) и второй влагопоглотитель (9-10), переносятся в область ИК-детектора (12), который регистрирует сигнал поглощения углекислого газа.

Градуировка прибора по общему углероду производится по водным растворам органических веществ и/или карбонатов, концентрация которых пересчитывается на содержание углерода. В дальнейшем определение содержания общего углерода в исследуемой пробе происходит на основании построенного градуировочного графика. Процесс однократного измерения занимает не более 4-5 мин.

Необходимо отметить, что если из пробы воды предварительно удалить неорганический углерод, то после ввода пробы в термореактор будет происходить прямое измерение содержания общего органического углерода.

Рассмотрим некоторые ТОС-анализаторы, представленные в настоящее время на рынке. Неплохой обзор этого класса приборов, применительно к вопросам контроля технологических вод в энергетике, представлен в работе [1].

Несколько лет назад компания «Shimadzu» с головным офисом в Японии выпустила серию анализаторов ТОС-V. Эти анализаторы используют метод термокаталитического окисления и позволяют определять общий органический углерод в водных образцах различной чистоты.

По принципу детектирования эти приборы делятся на две группы: приборы, использующие детектор электропроводности, и приборы, снабжённые недисперсионным ИК-детектором.

Характерной особенностью анализаторов фирмы Shimadzu является использование функциональной клавиатуры, расположенной на лицевой панели, для выбора

**Ключевые слова:** качество воды, общий органический углерод, ТОС-анализатор, анализатор углерода, химический анализ

режимов работы; управление прибором осуществляется встроенным микропроцессором. Имеется встроенный модуль пробоподготовки.

Анализаторы модели ТОС-V («Shimadzu») позволяют определять следующие показатели: общий углерод (**ТС**), общий органический углерод (**ТОС**), общий неорганический углерод (**ТИС**), общий нелетучий углерод (**НПОС**)

Показатели: общий азот (**TN**) и общий летучий углерод (**РОС**) определяются опционально, при наличии соответствующих приставок к прибору.

Важным достоинством приборов ТОС-V является использование катализатора, работающего при невысоких температурах (680-720 °С). Такое техническое решение не позволяет осадку солей, образующемуся на поверхности катализатора, перейти в аморфную форму и обеспечивает лёгкое смывание осадка после проведения измерений.

В настоящее время фирма «Shimadzu» выпускает ТОС-анализаторы серии ТОС-L. С помощью этих приборов можно измерять те же параметры (ТС, ТОС, ИС, НПОС, РОС и TN). К этим анализаторам производится специальная приставка, позволяющая определять ТС, ТОС и ИС в твёрдых образцах; анализ производится при температуре 950-980 °С в токе чистого кислорода.

Немецкая компания «Analytik Jena AG» производит серию анализаторов углерода и азота multi N/C. Эту серию составляет довольно большой ассортимент анализаторов, работающих на принципе термокаталитического окисления при температурах от 850 °С до 1500 °С, которые позволяют выполнять анализ не только вод различной степени загрязнённости (от сточных до высокочистых), но и твёрдых образцов.

В приборах этой серии реализована возможность проточного ввода пробы. Особенностью этого типа анализаторов является система одновременной продувки и ввода пробы, что вдвое повышает производительность прибора при анализе большого числа проб.

Анализаторы общего углерода и связанного азота серии multi N/C применимы для решения широкого круга задач и позволяют в автоматическом режиме определять общий углерод (ТС), общий неорганический углерод (ТИС), общий органический углерод (ТОС) и общий связанный азот (TN<sub>b</sub>).



Рис. 2. Внешний вид анализатора общего углерода «ТОПАЗ-НС»

Ввод проб — инъекционный с помощью микрошприца или проточно-инжекционный с помощью специального пневмоустройства. Проточно-инжекционный способ ввода проб позволяет вводить значительные объёмы проб и за счёт этого получать более высокую чувствительность определения.

Фирма «Elementar» (Германия) производит серию автоматических анализаторов LiquiTOC, также использующих принцип высокотемпературного каталитического окисления. Приборы этой серии позволяют определять растворённые углеродсодержащие соединения — неорганический углерод, летучий органический углерод и нелетучий органический углерод [2].

В основе автоматического анализатора общего и органического углерода LiquiTOC лежит принцип двухступенчатого испарения и разложения пробы с последующим высокотемпературным окислением паров на слое катализатора. Этот подход реализуется с помощью двухзонного кварцевого реактора. В нижнюю часть реактора впрыскивается проба воды и, при необходимости, раствор кислоты. При заданной температуре проба диспергируется, испаряется и частично разлагается. Пары переносятся газом-носителем (чистый воздух) в верхнюю часть реактора, заполненную катализатором, где при 800 °С происходит полное окисление всех углеродсодержащих соединений до CO<sub>2</sub>. Далее поток газа проходит

многоступенчатую очистку от паров воды и примесей и поступает на ИК-детектор.

Особенность LiquiTOC II состоит в том, что устанавливая максимальную температуру нижней части реактора можно осуществлять более тонкий анализ и определять долю органических веществ, разлагающихся при определённой температуре. При дополнении анализатора LiquiTOC II соответствующим детектором возможно определение общего связанного азота (TN<sub>b</sub>).

Следующая модель этой фирмы — анализатор Vario TOC Cube предназначен для автоматического определения всех форм углерода как в жидких, так и в твёрдых пробах (донные отложения, шламы, илы). Подобно ранее рассмотренному анализатору LiquiTOC II окисление образца производится в два этапа, в этом приборе также возможно определение TN<sub>b</sub> с помощью электрохимического, ИК- или хемилюминесцентного детектора. Имеется возможность подключения автосемплера для подачи жидких или твёрдых образцов.

В нашей стране в настоящее время производится единственный прибор, относящийся к категории ТОС-анализаторов с термокаталитическим окислением пробы. Этот прибор под торговой маркой «ТОПАЗ» производит фирма «Информаналитика» (Санкт-Петербург) [3].

Основное назначение анализатора — определение общего органического углерода (ТОС) и общего связанного азота (TN<sub>b</sub>) в пробах воды. Кроме того, с помощью этого прибора возможно определение следующих параметров: общий углерод (ТС), общий неорганический углерод (ТИС), отдуваемый органический углерод (РОС), неотдуваемый органический углерод (НРОС), растворённый органический углерод (DOC), нерастворённый органический углерод (NDOC).

Анализируемые образцы — жидкие гомогенные, допускается присутствие твёрдых частиц размером не более 200 мкм. Способ ввода образцов — с помощью хроматографического шприца типа «Hamilton».

Метод разложения пробы — термокаталитическое окисление при невысокой температуре (от 700 °С до 850 °С), терморектор — однозонный. Используемые методы детектирования — недисперсионная ИК-спектметрия (для углерода) и хемилюминесценция (для азота). Перед детекти-

**Таблица 1**

Технические характеристики анализатора «ТОПАЗ-НС»

Предел обнаружения для углерода	300 мкг/л
Предел обнаружения для азота	70 мкг/л
Воспроизводимость измерений (для 10 мг/дм <sup>3</sup> углерода)	5 %
Расход газа-носителя	120-200 мл/мин
Продолжительность однократного измерения	3-5 мин
Потребляемая мощность	500 ВА
Габаритные размеры	320x340x420 мм
Масса	12 кг

рованием анализируемые газы проходят двухступенчатую систему осушки.

Процесс измерения полностью автоматизирован — по окончании ввода пробы производится регистрация результатов и расчёт концентрации определяемого компонента. Определение общего углерода и общего связанного азота происходит одновременно, за один ввод пробы. Для определения общего неорганического углерода необходим дополнительный ввод пробы, при этом подкисление образцов происходит в реакторе-барботёре, расположенном в корпусе анализатора, а расчёт общего органического углерода производится автоматически.

Калибровка прибора — многоточечная, с постоянным объёмом и переменной концентрацией. Программно реализованы различные варианты построения градуировочных кривых.

В качестве газа-носителя используется чистый воздух, возможно использование кислорода. Озон, генерируемый при анализе общего связанного азота, перед выбросом газа-носителя в атмосферу нейтрализуется в специальном устройстве, встроенном в корпус анализатора. Благодаря этому к помещениям, в которых эксплуатируется анализатор «ТОПАЗ», не предъявляется каких-либо специальных требований, помимо общих требований к лабораторным помещениям.

Управление прибором осуществляется с персонального компьютера при помощи программы «NORMA», эта же программа используется для хранения данных о градуировке, а также для сбора, обработки и архивации результатов измерений.

Анализаторы «ТОПАЗ» позиционируются, прежде всего, как приборы для лабораторий, решающих задачи санитарного контроля качества питьевой воды, измерения степени загрязнений природных во-

доёмов и контроля степени очистки сточных вод различного происхождения. Как известно, содержание органического углерода в питьевых и незагрязнённых поверхностных водах, как правило, составляет от 1 до 10 мг/дм<sup>3</sup>, в загрязнённых — более 10 мг/дм<sup>3</sup>, в сильно загрязнённых природных и сточных водах — до 100 мг/дм<sup>3</sup> и более. Валовое содержание азота в различных типах вод варьируется в широких пределах, природные водоёмы, с содержанием азота в воде менее 0,3 мг/дм<sup>3</sup> относятся к категории наиболее чистых, олиготрофных водоёмов. Сильно загрязнённые сточные воды на входе в очистные сооружения могут содержать до 50 мг/дм<sup>3</sup> азота. Таким образом, рассматривая технические характеристики анализаторов «ТОПАЗ» (табл. 1), можно сделать вывод, что этот тип приборов обеспечивает измерение массовых концентраций неорганического, органического и общего азота во всём диапазоне возможных концентраций, встречающихся в природоохранных и санитарно-гигиенических измерениях.

Необходимо отметить, однако, что методическое обеспечение выполнения измерений в аналитической практике играет не меньшую роль, чем самый совершенный аналитический прибор. Благодаря усилиям сотрудников ЗАО «РОСА» и филиала «ИТЦ Свердловской области» был разработан ГОСТ Р 52991-2008 «Вода. Методы определения содержания общего и растворённого органического углерода» [4], внесший значительный вклад в развитие ТОС-анализа в нашей стране. Этот ГОСТ введён в действие с 1 января 2010 г. и позволил перейти к новому показателю «содержание ООУ». К позитивным отличиям этой методики определения органического углерода можно отнести значительное снижение трудозатрат на выполнение анализов, а также отсутствие необходимости в использовании токсичных и опасных веществ, в отличие от оценочных методов определения содержания органического углерода по БПК или ХПК. Более подробно вопросы анализа органического углерода рассмотрены в работе [5].

Что касается измерений общего азота, то соответствующий показатель по международной классификации носит название «связанный общий азот», обозначается TN<sub>b</sub> (Total bound nitrogen). Определение проводится по методике, изложенной в ISO/TR 11905-2:1997 Water quality — Determination



of nitrogen (Качество воды — определение содержания азота). В России, насколько известно, соответствующие методики не утверждены, однако есть надежда, что необходимость легитимизации такого удобного метода ускорит решение этого вопроса.

## Заключение

**В** настоящее время обязательное определение такого параметра как «общий органический углерод» нормируется только в питьевой воде, расфасованной в ёмкости. Это требование изложено в СанПиН 2.1.4.1116-02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в ёмкости. Контроль качества». Этот же показатель «общий органический углерод» включён в проект Специального технического регламента «О питьевой воде и питьевом водоснабжении» как норматив безопасности [6].

Таким образом, по-видимому, можно ожидать, что область использования этого показателя в ближайшее время будет только расширяться, и мы надеемся, что производство недорогих анализаторов «ТОПАЗ», рассчитанных на контроль питьевой воды, природных и сточных вод будет способствовать возрастанию числа лабораторий, использующих этот метод в повседневной работе.

## Литература

1. Гоголашвили Э.Л. Органический углерод в водах. Методы анализа и приборы / Э.Л. Гоголашвили, М.И. Нуриев // Энергетика Татарстана. 2010. № 3. С. 82-88.
2. Колбягин Н.П. Анализаторы общего углерода в природных, технологических и сбросных водах от компании ELEMENTAR // Мат. междунар. науч. — практич. конф. «Водопользование в технологии, экологии, энергетике и экономике предприятия». СПб.: Изд-во СПб ГТУРП, 2009. С. 34-39.
3. Ягов Г.В. Современные методы определения содержания общего азота и углерода в пробах природных вод // Вода: химия и экология. 2009. № 10. С. 28-33.
4. ГОСТ Р 52991-2008 «Вода. Методы определения содержания общего и растворённого органического углерода».
5. Ягов Г.В. Анализ углерода и азота в пробах воды. Использование ТОС/ТН<sub>б</sub>-анализаторов в химико-аналитических лабораториях. СПб.: Изд-во ООО «Информаналитика», 2013. 72 с.
6. Страхова Н.М. Определение органического углерода в воде / Н.М. Страхова, З.Н. Кудрякова, С.С. Бадулина и др. // Мат. XV науч. — практич. семинара «Вопросы аналитического контроля качества вод». М.: Изд-во АЦ ЗАО «Роса», 2011. С. 61-62.

G.V. Yagov

## ANALYSIS OF TOTAL ORGANIC CARBON IN WATER SAMPLES

**M**ethods of determination of organic carbon content in water samples were analyzed. It is found that changes from assessment methods to modern methods of direct measurement of organic carbon mass concentration are urgent. Constructions and action principles of some TOC-analyzers were discussed. It was shown that made in Russia «ТОПАЗ-NC»-analyzer is long-range for total organic carbon determination during ecological and sanitary-hygienic measurements.

**Key words:** raised water quality, total organic carbon, TOC-analyzer, carbon analyzer, chemical analysis