

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ			
Издательство		<i>Издательский дом "Вода: химия и экология"</i>			
Год выпуска	2013	Том		Номер выпуска	2 (56)



Название статьи		Страницы	Цит.
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ			
	АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА НА ВОДОСБОРНЫЙ БАСЕЙН ИВАНОВАРАХЛЕЙСКИХ ОЗЕР (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ) <i>Цыбекмитова Г.Ц., Фалейчик Л.М., Михеев И.Е.</i>	3-11	0
	О РОЛИ ВЗМУЧИВАНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В БАЛАНСЕ ВЗВЕШЕННОГО ВЕЩЕСТВА В МОЖАЙСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД <i>Кременецкая Е.Р., Перекальский В.М., Ломова Д.В.</i>	12-18	0
	ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА СОСТАВА СНЕГОВОЙ ВОДЫ НЕКОТОРЫХ ГОРОДОВ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Гребенщикова В.И.</i>	19-25	0
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ			
	ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕК НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА НА ОСНОВАНИИ КЛАССИФИКАЦИИ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ РАЗВИТИЯ ПЛАНКТОННЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ, ЦИАНОБАКТЕРИЙ И БИОТЕСТИРОВАНИЯ <i>Шкундина Ф.Б., Асадуллина Г.Р.</i>	26-30	1
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД			
	ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ <i>Милованов А.А., Булатов М.А., Беренгартен М.Г.</i>	31-42	0
	ИММОБИЛИЗАЦИЯ БАКТЕРИЙ <i>GLUCONOBACTER OXYDANS</i> НА АНОДЕ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА <i>Минайчева П.Р., Алферов С.В., Арляпов В.А., Алферов В.А., Решетилов А.Н.</i>	44-51	3
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ			
	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ <i>Розенталь О.М.</i>	52-64	0
ГИДРОБИОЛОГИЯ			
	ИЗМЕНЧИВОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ КЛЕТОК ВОДОРΟΣЛИ <i>CONTICRIBRA WEISSFLOGII</i> ПРИ ОСМОТИЧЕСКОМ СТРЕССЕ <i>Курочкина В.А., Белевич Т.А., Погосян С.И., Ильях Л.В.</i>	71-76	0
	ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ НА МОРФОФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ УСАТОГО ГОЛЬЦА <i>BARBATULA BARBATULA (L.)</i> <i>Флерова Е.А., Лапирова Т.Б., Заботкина Е.А.</i>	77-82	1
	НАКОПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНАХ БОЛЬШОГО БАКЛАНА (<i>RHACROCORAX CARBO (LINNAEUS, 1758)</i>) В МОРСКОМ НАЦИОНАЛЬНОМ ПАРКЕ НАЙБАЌД (ИРАН) <i>Акбарпур Д., Курашов Е.А.</i>	83-90	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ			
	ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА АДСОРБЦИЮ ДИМЕТИЛАМИНА <i>Краснова Т.А., Соловьев Н.В., Соловьева Ю.В.</i>	91-94	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ			
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ В ПРИСУТСТВИИ S-МЕТИЛИЗОТИОСЕМИКАРБАЗОН-5-ТЕРЦ-БУТИЛ-2-(ТЕРЦ-БУТИЛ-ТИО)БЕНЗЕН-,3-ДИАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ВОДАХ Р. ПРУТ <i>Казак Т.А.</i>	95-99	0
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ			
	ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА НА $Cu-TiO_2/Ti$ АНОДЕ <i>Гасанова Ф.Г., Опулжев Ф.Ф., Исаяев А.Б.</i>	100-103	0

			
SHORT COMMUNICATIONS			
	ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕРХОВОГО ТОРФА <i>Тельминов И.В., Вешнякова Л.А., Айзенштадт А.М., Невзоров А.Л.</i>	104-108	0
	МИГРАЦИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПРЕСНОВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ О. ЗАПАДНЫЙ ШПИЦБЕРГЕН (ОЗ. БИЕНДА-СТЕММЕ И РУЧ. ВАССТАК) <i>Лалетин Н.А.</i>	109-114	1
	ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ В СНЕГЕ Г. БИРОБИДЖАНА И ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАПОВЕДНИКА «БАСТАК» <i>Голохваст К.С., Ревуцкая И.Л., Лонкина Е.С., Никифоров П.А., Гульков А.Н., Христофорова Н.К.</i>	116-123	3

АНТРОПОГЕННАЯ нагрузка и грузки в ВОДОСБОРНЫЙ БАССЕЙН Ивано-Арахлейских ОЗЕР (Восточное Забайкалье)

Хозяйственная деятельность в водосборах озер нарушает естественный круговорот веществ, изменяет потоки биогенных элементов, что зачастую ведет к эвтрофированию водоемов. На основе метода балансовых расчетов определена нагрузка по азоту и фосфору на водоемы Ивано-Арахлейской системы озер. Дана количественная оценка антропогенной составляющей биогенной нагрузки и отдельных ее компонентов. Выявлено, что основными антропогенными источниками азота и фосфора на исследуемой территории являются экскреции сельскохозяйственных животных и бытовые стоки с территорий сельских населенных пунктов.



Введение

Ивано-Арахлейские озера входят в состав Ивано-Арахлейского государственного природного ландшафтного заказника и расположены в восточной части Витимского плоскогорья в водоразделе рек Витим и Селенга. Абсолютная высота днища озер 960-980 м н.у.м. [1].

Процессы, происходящие на территории водосборных бассейнов озер, в значительной мере определяют эволюцию водоемов. Хозяйственная деятельность на водосборных озерных речных бассейнах нарушает естественный круговорот веществ, изменяя потоки биогенных элементов, что может привести к эвтрофикации водоемов. Важнейшими биогенными элементами являются азот, фосфор, калий, натрий, железо, кремний и др. Все они участвуют в гео- и биохимических циклах, однако для большинства водных экосистем основную роль в трофическом статусе озер играют азот и фосфор. Было установлено, что с одного гектара сельскохозяйственных угодий в водоемы за год поступает до 80 кг нитратного азота, 3 кг фосфора и 60 кг калия [2, 3].

Г.Ц. Цыбекмитова*

кандидат биологических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук

Л.М. Фалейчик,

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

Метод балансовых расчетов, предложенный Р. Фоленвандером [2, 3] и используемый в работе [4–9 и др.], позволяет установить возможный вынос азота и фосфора с территории водосбора в водоемы в зависимости от их источника (сельскохозяйственные, рекреационные, коммунальные стоки и др.).

Цель работы — на основе простых моделей дать количественную оценку антропогенной составляющей биогенной нагрузки на озера Ивано-Арахлейской системы и отдельных ее компонентов.

В данной статье мы рассмотрим вопросы антропогенной нагрузки на водосборный бассейн Ивано-Арахлейских озер. Природный вынос биогенов с водосборного бассейна в значительной мере зависит от геохимических и геоморфологических особенностей территории водосбора и ее гидрографической сети [10], от многих других факторов, и на этом этапе исследований не рассмотрены и не оценены. Срвнение полученных данных с фактическим содержанием

*Адрес для корреспонденции: gazhit@bk.ru

Таблица 1

Коэффициенты вымывания биогенных элементов (C_i^α) для различных культур и почвенных условий (обобщенно по данным разных источников)

Культура	Преобладающая почва	Коэффициенты миграции	
		зот	фосфор
Пшеница	Темно-серые Мерзлотные Лугово-лесные	0,16	0,12
Овес	- « -	0,12	0,11
Ячмень	- « -	0,15	0,11
Кормовые культуры	- « -	0,5	0,14
Многолетние травы	- « -	0,5	0,15

Таблица 2

Вынос питательных веществ из почвы с урожаем сельскохозяйственных культур (K_i^α), кг/ц (обобщенно по данным разных источников)

Культура	Почва	Азот	Фосфор
Пшеница	Темно-серые Мерзлотные Лугово-лесные	3,30	1,40
Овес	То же	2,45	1,20
Ячмень	- « -	2,60	1,04
Кормовые культуры	- « -	0,33	0,10
Многолетние травы	- « -	1,76	0,63

зот и фосфор в водоем — один из задач следующего этапа исследований.

Материалы и методы исследования

Для оценки объемов зота и фосфора антропогенного происхождения, формирующихся на территории водосборного бассейна Ивнано-Архлейских озер в результате хозяйственной деятельности и возможного выноса их в водоемы были использованы методы учета форм земельного баланса, поголовья скота (во всех категориях хозяйств), численности населения и рекреантов. Количественная оценка возможного выноса зота и фосфора с сельскохозяй-

ственных угодий в водосборные бассейны озер проводилась в соответствии с рекомендациями Госгидромет РСФСР [7].

Масса W^α (кг/год) возможного выноса биогенов (зот и фосфор) из почв сельскохозяйственных угодий, занятых под посевы n сельскохозяйственных культур, после сбора урожая оценивается по следующей формуле:

$$W^\alpha = \sum_{i=1}^n R_i^\alpha F_i \quad (1)$$

где α — индекс биогенного элемента, здесь: N — зот, P — фосфор;

R_i^α — удельный вынос биогенного элемента α , вымытый из почв сельскохозяйственных угодий с определенной площадью i -той сельскохозяйственной культуры, кг/г;

F_i — площадь, занятая i -той сельскохозяйственной культурой, г.

Величина R_i^α определяется в зависимости от урожайности i -той культуры, свойств почвы и коэффициента потерь биогенного элемента α с i -той культурой по формуле:

$$R_i^\alpha = c_i^\alpha K_i^\alpha Y_i,$$

где c_i^α — коэффициент вымывания биогенного элемента α из почв сельскохозяйственных угодий для i -той сельскохозяйственной культуры (табл. 1);

R_i^α — вынос биогенного элемента α с определенной площадью урожая i -того вида сельскохозяйственных культур, кг/ц (табл. 2);

F_i — урожайность i -того вида сельскохозяйственных культур, ц/г.

Поступление V^α зота и фосфора от сельскохозяйственных животных оценивалось по удельным показателям содержания этих элементов в экскрециях животных в пересчете на 1 голову [2]:

- крупный рогатый скот — 50 кг зота и 11,4 кг фосфора в год;
- лошади — 128 кг зота и 19 кг фосфора;
- мелкий рогатый скот — 6,66 кг зота и 2,52 кг фосфора.

Суммарное количество питательных элементов в органических удобрениях определяли по их содержанию ввозной жиже с учетом массы жидкого вещества. При этом в расчет берется среднее содержание биогенных элементов ввозной жиже — зот 0,22%, фосфор 0,01%.

Из общего количества W^α возможного выноса биогенов с сельскохозяйственных угодий и от сельскохозяйственных животных в водосборный бассейн поступает 15% зота и 3% фосфора [2]. Расчет выноса

И.Е. Михеев, кандидат географических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук



Таблица 3

Характеристика водосборных бассейнов озер

Водосборные бассейны	Площади, га					
	зеркало озера	водосборная территория (без водоемов)	все водоемы	земли поселений	лесные земли	сельхозугодья
Ар хлей	5773,3	18656,4	5950,0	182,5	14464,0	4780,8
Ш кшинское	5253,0	38103,7	5385,0	157,2	27481,6	13836,7
Ив н	1581,2	12389,8	1613,0	131,4	9083,3	4258,6
Иргень	3194,1	15234,9	3228,3	0,0	12069,4	4784,0
Б. Ундугун	1200,8	23499,5	1364,8	0,0	20603,2	6088,0
Т сей	1528,7	17460,6	1562,3	24,8	8090,0	5859,9
р. Хилок	-	63343,4	716,4	216,7	42128,7	27904,5
Всего	18531,1	188688,4	19819,7	712,5	133920,1	67512,5

биогеов в водные объекты производили при допущении потери их по зоту – 30 %, по фосфору – 18 % [11]. Т ким обр зом, в конечном итоге м ссы M_j^α поступ ющих в водоемы биогеов, формирующихся в сельскохозяйственном производстве ($j=1$) и животноводстве ($j=2$), оценив ются по формул м:

$$M_j^N = 0.7 \cdot 0.15 \cdot N_j,$$

$$M_i^P = 0.82 \cdot 0.03 \cdot P_i, \quad (2)$$

где N_j и P_j – м ссы возможного поступления зот и фосфор с посевных угодий ($j=1$) и от сельскохозяйственных животных ($j=2$), соответственно:

$$N_1 = W^N, \quad N_2 = V^N,$$

$$P_1 = W^P, \quad P_2 = V^P.$$

При определении количеств зот и фосфор , поступ ющих в водосборный б ссейн с продукт ми жизнедеятельности человек , предпол г лось, что 1 человек в год выделяет 5,2 кг зот и 0,52 кг фосфор [2].

При оценке вынос зот и фосфор в водные объекты от рекре нтов использов ли

Таблица 4

Количества возможного выноса азота и фосфора с посевных площадей за 2009 г.

Культура	Посевная площадь, га	Средняя урожайность, ц/га	Удельные количества R_i^α биогеов, кг/га		Массы W^α возможного выноса биогеов, кг			
			R^N	R^P	W^N	W^P		
Пшениц	300	9,0	4,75	1,51	1425,6	453,60		
Овес	2700		2,65	1,19	7144,2	3207,60		
Ячмень	500		3,51	1,03	1755,0	514,80		
Кормовые культуры	3249	60,0	9,90	0,84	32165,1	2729,16		
Многолетние тр вы	2170	18,0	15,84	1,70	34372,8	3691,17		
Всего з год	8919				76862,7	10596,33		
В среднем н 1 г посевных площ дей							8,6	1,19

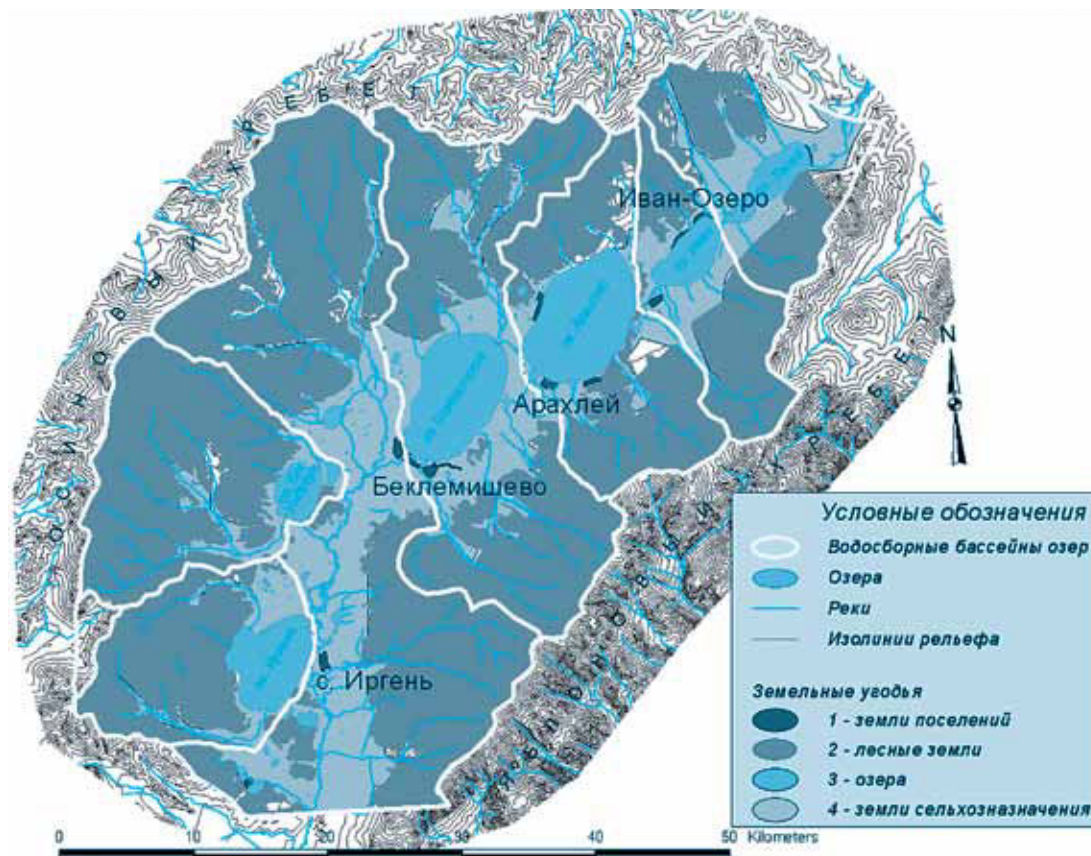


Рис. 1. Земельные угодья на водосборе Ивано-Арахлейских озер.

Таблица 5

Поступление азота и фосфора в природные воды с посевных площадей за 2009 г. с учетом естественных потерь

Культура	M_1^N		M_1^P		$0,7*0,15R^N$		$0,82*0,03R^P$	
	кг	%	кг	%	кг/г	%	кг/г	%
Пшеница	149,69	2	11,16	4	0,50	13,0	0,04	25,0
Овес	750,14	9	78,91	30	0,28	7,2	0,03	18,8
Ячмень	184,28	2	12,66	5	0,37	9,6	0,03	18,8
Кормовые культуры	3377,34	42	67,14	26	1,04	27,1	0,02	12,4
Многолетние тр вы	3609,14	45	90,80	35	1,66	43,1	0,04	25,0
Всего з год	8070,58	100	260,67	100	3,85	100	0,16	100
В среднем н 1 г посевных площ дей	0,90		0,03		0,0004		0,00002	

Таблица 6

Вынос биогенов от сельскохозяйственных животных за год

Виды животных	Поголовье	В водосборный бассейн		В воды Ивано-Арахлейских озер	
		азот, кг	фосфор, кг	азот, кг	фосфор, кг
КРС	4370	32775,0	1494,54	22942,5	1225,52
Лош ди	221	4243,2	125,97	2970,2	103,30
Овцы	625	624,4	47,25	437,1	38,75
Всего з год	5216	37642,6	1667,76	26349,8	1367,56
В среднем н 1 г водосборной площ ди, кг/г		0,20	0,01	0,14	0,01

Таблица 7

Вынос биогенов с территорий населенных пунктов за год

Населенные пункты	Численность населения	Азот, кг	Фосфор, кг
Беклемишево	1925	10010,0	1001,00
Иргень	475	2470,0	247,00
Ш кш	235	1222,0	122,20
Ар хлей	319	1658,8	165,88
Преобр женк	119	618,8	61,88
Т сей	97	504,4	50,44
Ив н	125	650,0	65,00
Всего з год	3295	17134,0	1713,40

Таблица 8

Поступление азота и фосфора в водоемы от постоянно проживающего населения

Водосборные бассейны	Численность населения	Азот, кг/год	Фосфор, кг/год
Ш кшинское	2160	1174,7	473,0
р. Хилок	475	258,3	104,0
Ар хлей	438	238,2	95,9
Ив н	222	120,7	48,6

Таблица 9

Поступление азота и фосфора от отдыхающих (рекреантов) за купальный сезон

Озера	Численность отдыхающих, тыс. чел.	Азот, кг	Фосфор, кг
Ш кшинское	более 50	20,85	2,25
Ар хлей	более 65	27,11	2,93
Б. Ундугун	более 7	2,92	0,32
Ив н	менее 30	12,51	1,35
Т сей	более 5	2,09	0,23
Иргень	более 2,5	1,04	0,11
Всего з год	Более 160	66,51	7,18

пок з тели, р ссчит нные Гидрохимическим и учно-исследов тельским институтом [12]: при продолжительности куп льного период в 100 дней от 1 человек поступ ет 695 мг зот и 75 мг фосфор . С учетом меньшей продолжительности куп льного сезон н озер х (примерно 60 дней), поступление биогенов в водоемы оценив лось пропор цион льно — 417 и 45 мг зот и фосфор от 1 человек , соответственно.

Результаты и их обсуждение

В среде ГИС (прогр ммные продукты ArcView и ArcGIS получены по гр нту Esri Conservation Program) с использованием д нных SRTM (р д рн я интерферометрическ я съемк поверхности земного ш р 2000 г.) [13] и ГИС-технологий (технологии геоинформ ционных систем) н территории Ив но-Ар хлейского з к зник были выделены водосборные б ссейны р. Хилок и 6 с мых крупных озер этой системы (всего учитыв лось 169 водоемов) — Ар хлей, Ш кшинское, Ив н, Т сей, Большой Ундугун, Иргень и определены их площ ди; получены р спределения земельных угодий по водосбор м (табл. 3, рис. 1). К к видно из предст вленных д нных, доля земель сельскохозяйственного н зн чения сост вляет 26–44 % водосборной площ ди, лесные земли з ним ют зн чительную площ дь всего водосбор — 71 %, по б ссейн м озер их доля в рьирует от 46,3 до 87,7 %.

Сельскохозяйственные угодья. В б ссейне Ив но-Ар хлейских озер основным сельхозпроизводителем является коллективное предприятие «Беклемишевское». В табл. 4 предст влены исходные д нные и количественные оценки возможного вынос в 2009 г. с посевных площ дей фосфор и зот .

В табл. 5 предст влены объемы поступлений с посевных площ дей в водоемы б ссейн зот M_1^N и фосфор M_1^P с учетом их естественных потерь, р ссчит нные по формул м (2):

$$M_1^N = 0.7 \cdot 0.15 \cdot W^N,$$

$$M_1^P = 0.82 \cdot 0.03 \cdot W^P.$$

Из табл. 5 видно, что н ибольшие количеств зот и фосфор поступ ют в природные воды с площ дей, з сеянных кормовыми культурами, в том числе и многолетними тр в ми — их доля сост вляет 87 % и 61 %

Таблица 10

Годовая антропогенная биогенная нагрузка на территорию и водоемы водосборного бассейна озер по ее составляющим

Источники	В водосборный бассейн				В водоемы озер			
	Азот		Фосфор		Азот		Фосфор	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Посевные площ ди	11529,4	15,1	317,9	8,4	8070,6	13,8	260,7	7,6
С-х. животные	47527,7	62,3	1757,6	46,3	33269,4	56,8	1441,3	42,1
Н селенные пункты	17134,0	22,5	1713,4	45,1	17134,0	29,3	1713,4	50,1
Отдых ющие	66,5	0,1	7,2	0,2	66,5	0,1	7,2	0,2
Всего з год	76257,6	100	3796,1	100	58540,5	100	3422,5	100

Таблица 11

Оценка годового объема поступлений азота и фосфора в природные воды по отдельным водосборным бассейнам озер, кг

Водосборные бассейны	с посевных угодий	от сельскохозяйственных животных	с хозяйственных бытовыми стоками	от рекреантов	всего
Ар хлей	816,3*/22,5**	3629,6/193,8	238,2/95,9	20,9/2,9	4704,9/315,1
Ш кшинское	2362,4/65,1	13484,9/696,8	1174,7/473,0	27,1/2,3	17049,1/1237,2
Ив н	727,5/20,1	700,6/36,6	120,7/48,6	2,9/1,4	1551,7/106,6
Иргень	817,4/22,5	-	-	12,5/0,1	829,9/22,6
Б. Ундугун	1040,0/28,7	488,3/26,1	-	2,1/0,3	1530,3/55,1
Т сей	1000,8/27,6	-	-	1,0/0,2	1001,8/27,8
р. Хилок	4765,1/131,4	8046,5/414,3	258,3/104,0	-	13069,9/649,7
Всего	11529,4/317,9	26349,8	1792,0/721,5	66,5/7,2	39737,7/2414,2

* — (числитель) поступление азота; ** — (знаменатель) поступление фосфора

от общего количества выноса азота и фосфора с посевных площадей, соответственно.

Животноводство. В сельскохозяйственном производстве преобладает мясо-молочное животноводство. По состоянию на 01.01.2010 г. в хозяйстве насчитывалось 4048 голов крупного рогатого скота (КРС), овец — 610, лошадей — 216 голов. В трех селах имеются молочные комплексы: с. Иргень (1200 голов), с. Беклемишево (1600 голов), с. Ар хлей (400 голов). Ремонтный стадо КРС содержится в бассейнах озер Шкшинское, Б. Ундугун, Иргень, Ар хлей. В личном подсобном хозяйстве (ЛПХ) содержится 322 головы КРС, 15 голов овец, 5 голов лошадей.

В табл. 6 представлены результаты оценки выноса азота и фосфора в водосборный бассейн Ивно-Ар хлейских озер и в их

воды от сельскохозяйственных животных с учетом возможных потерь.

Включая поголовья каждого вида животных в общую массу выноса биогенов в водоемы бассейна озер по азоту составляет: КРС — 87 %, лошади — 11 %, овцы — 2 %; по фосфору: КРС — 90 %, лошади — 7 %, овцы — 3 %.

Органические удобрения. За последние пять лет хозяйствующим в данном бассейне субъектом минеральные удобрения не применяются и птичьи пометы не вносились по причине их высокой стоимости. Для компенсации их отсутствия ведется накопление и возная жижи от животноводческих предприятий и внесение ее под силосные культуры в качестве органического удобрения. В ЛПХ используется навоз от домашних животных.

Таблица 12

Годовая биогенная нагрузка на озера

Озера	Азот		Фосфор	
	кг	мг/л	кг	мг/л
Ар хлей	4565,2	7,6	305,8	0,51
Ш кшинское	16631,2	72,3	1206,9	5,25
Ив н	1521,2	30,4	104,5	2,09
Иргень	821,1	13,7	22,4	0,37
Б. Ундугун	1346,4	51,8	48,5	1,86
Т сей	980,2	21,8	27,2	0,60

В коллективном хозяйстве «Беклемишевское» з 2009 г. обр зов но 29955 т н -возной жижи. Следов тельно, годовое количество возможного вынос орг нических веществ в водосборный б ссейн сост вляет: зот — 9,9 т, фосфор — около 90 кг, в природные воды озер з год поступ ет 6,9 т зот и 0,074 т фосфор .

Население. Численность н селения в б с-сейне озер сост вляет 3295 чел., в том числе 1925 — в с. Беклемишево, 475 в с. Иргень, 235 в с. Ш кш , 319 в с. Ар хлей, 119 в с. Преобр женк ; 97 в с. Т сей, 125 в с. Ив н. Резуль т ты оценки объемов вынос биогенов с территорий сельских поселений пред-ст влены в табл. 7.

При р счете вынос зот и фосфор в водные объекты с территорий сельских поселений Гидрохимическим н учно-исследов тельским институтом [12] использов -ны коэффициенты вынос зот и фосфор в водоемы: вынос фосфор — 0,60 г/сут; зот — 1,49 г/сут. По берег м оз. Ш кшинское р сположены сел Беклемишево и Ш кш ; оз. Ар хлей — сел Ар хлей и Преобр женк . С использов нием этих коэффициентов и с

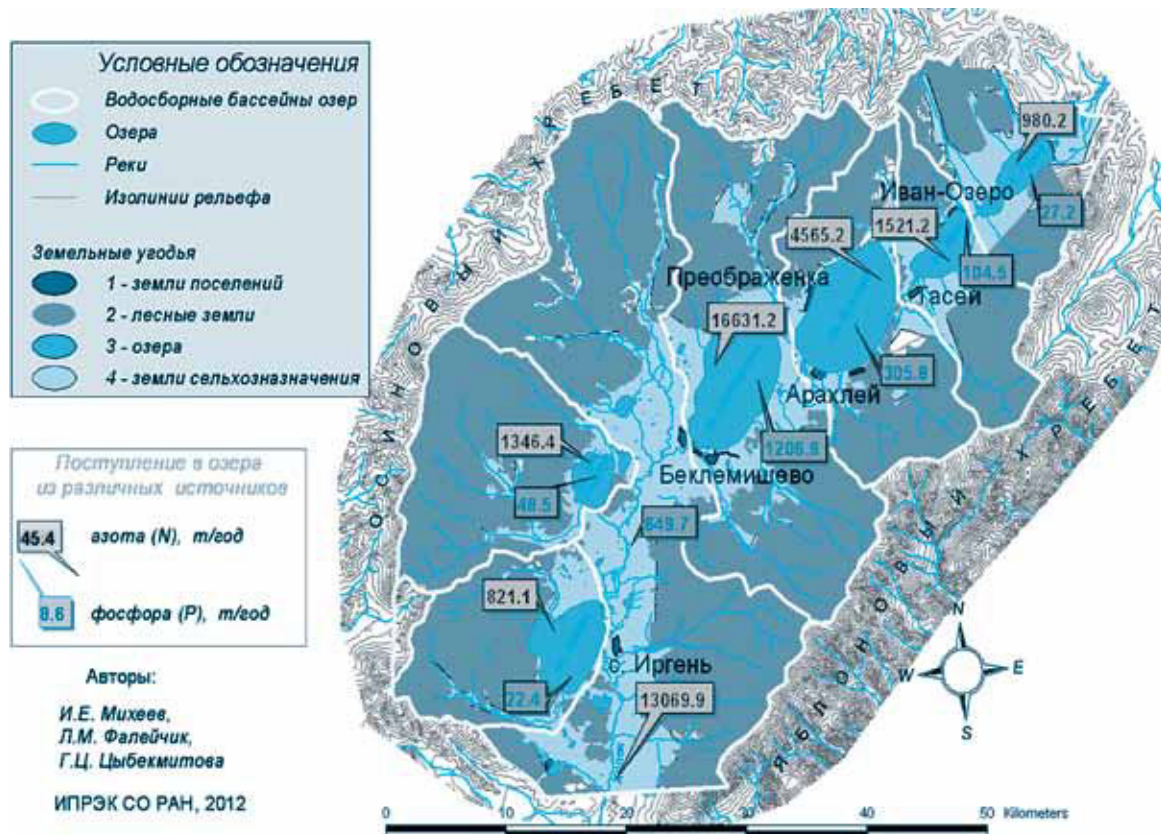


Рис. 2. Распределение годовой антропогенной биогенной нагрузки на крупные озера системы и водосбор верховий р. Хилок.

учетом численности населения получены следующие оценки (табл. 8).

Рекреация. В настоящее время в силу социально-экономического положения основной массой населения Збыковского района и в связи с относительной доступностью Ивнотского-Архлейских озер последние стали основным местом отдыха населения. По их берегам расположено более 200 объектов отдыха различных организаций и предприятий района. Летний сезон (примерно 60 дней) на озерах отдыхают более 160 тыс. человек (рекреантов). Результаты оценки биогенной нагрузки по азоту и фосфору в связи с рекреационной функцией озер представлены в табл. 9.

Нагрузка на водосборный бассейн. Оценки распределения составляющих годовой нитрогенной биогенной нагрузки на территорию и водоемы водосборного бассейна Ивнотского-Архлейских озер по ее источникам приведены в табл. 10 (по данным за 2009 г.). Из представленных результатов оценки нитрогенной биогенной нагрузки следует, что в окружающую среду бассейна озер и большее количество азота поступает с экскрециями сельскохозяйственных животных (более 62%), фосфор — с территорий сельских населенных пунктов (более 46%).

Нагрузка на водоемы. На основе экспертной оценки площади сельскохозяйственных животных (табл. 3), данных о поголовье сельскохозяйственных животных (табл. 6), численности населения (табл. 7), количестве рекреантов (табл. 9), находящихся на территории каждого водосборного бассейна, получены суммарная нагрузка по азоту и фосфору (табл. 11) по отдельным водосборным бассейнам озер.

Из представленных в табл. 11 результатов следует, что и большее количество биогенных элементов поступает в водоемы бассейна оз. Шкшинское: по азоту — 42,9%, фосфору — 51,3%. По отдельным водосборным годам биогенная нагрузка по азоту и фосфору, приходящая в среднем на единицу площади каждого водосбора (г/г), составляет: оз. Архлей — 252,2 и 16,9; оз. Шкшинское — 447,4 и 32,5; оз. Ивнотское — 125,2 и 8,6; оз. Иргень — 54,5 и 1,5; оз. Б. Ундугун — 65,1 и 2,3; оз. Тсей — 57,4 г/г азота и 1,6 г/г фосфора соответственно. В целом по всему бассейну Ивнотского-Архлейских озер: 210,6 г/г азота и 12,8 г/г фосфора. Максимальный показатель превысит минимальный более чем в 8 раз по азоту и почти в 22 раз по фосфору.

Ключевые слова:

водосборный бассейн, нитрогенная нагрузка, биогенные элементы

На основе оценок общих объемов годовых поступлений биогенов в водоемы, площади их водных поверхностей [1], соотношений площадей зеркала «основных» озер и других водоемов и их водосборных были получены оценки объемов биогенов, поступающих в эти озера (кг) и удельные их показатели (мг/л) (табл. 12, рис. 2).

Среди озер системы, по нашим расчетам, самые высокие удельные годовые нагрузки по биогенам имеют: по азоту оз. Шкшинское и Бол. Ундугун — 72,3 и 51,8 мг/л, соответственно, по фосфору оз. Шкшинское и Ивнотское — 5,25 и 2,09 мг/л, соответственно. Наименьшие удельные показатели по азоту (7,6 мг/л) — оз. Архлей, по фосфору (0,37 мг/л) — оз. Иргень. По азоту и большее значение превосходит наименьшее в 9,5 раз, по фосфору — в 14 раз.

Заключение

Таким образом, представленные результаты позволяют заключить, что хозяйственная деятельность на территории водосборного бассейна Ивнотского-Архлейских озер оказывает существенную биогенную нагрузку (по азоту и фосфору) на природные воды бассейна. Самые высокие ее показатели отмечены в бассейне оз. Шкшинское, самые низкие — в бассейнах оз. Иргень и Тсей.

Основными нитрогенными источниками поступления биогенов являются экскреции сельскохозяйственных животных и бытовые стоки с территорий сельских населенных пунктов. Этим и объясняются высокие показатели нагрузки на бассейны упомянутых озер — в бассейне оз. Шкшинское и находятся самые крупные территории сел и содержатся наибольшие поголовья сельскохозяйственных животных.

Свой вклад в биогенную нагрузку в водоемы бассейна вносят посевы кормовых культур. В общей массе поступлений азота и фосфора в водоемы от отдыхающих, к ним велика численность, доля небольшая.

Для снижения показателей нитрогенной биогенной нагрузки в водоемы необходимо, в первую очередь, выделение водоохранных зон вокруг кварталов озер и учет их при хозяйственном использовании земель в водосборном бассейне, также соблюдение хозяйствующими субъектами экологических нормативов, использование экологически чистых технологий удлинения и утилизации ивоза, очистки животновод-

ческих стоков, использование минеральных удобрений.

Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (VII.65.2.2), партнерского интеграционного проекта СО РАН – УрОРАН – ДВО РАН (№ 23).

Литература

1. Ивано-Архлейский энциклопедический словарь: природно-ресурсный потенциал территории / Отв. ред. В.П. Горлачев. Чит.: Поиск. 2002. 232 с.
2. Vollenweider R.A. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication // Rep. to the Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, 1968. V. 27. P. 192.
3. Vollenweider R.A. Input-output models, with special reference to the phosphorus loading concept in limnology // Schweiz. Zeitschr. Hydrol. 1975. V. 37. № 1. P. 53-84.
4. Держвин Л.М. Применение минеральных удобрений и окружающая среда / Л.М. Держвин, Е.В. Седов, А.Ф. Хлыстов // Агрехимия. 1982. № 1. С. 121-131.
5. Клинин Л.А. Баланс общего фосфора и биогенных элементов в озерах / Л.А. Клинин, М.Я. Прытков // Изменение структуры экосистем озер в условиях возмущающей биогенной нагрузки. Л., 1988. С. 71-79.
6. Никольский Ю.Н. Комплексное регулирование флоры и фауны прудов / Ю.Н. Никольский, В.М. Лавриченко. М.: МГМИ, 1981. Т. 65. 151 с.
7. Расчет поступления биогенных элементов в водоемы для прогнозирования эвтрофикации и выбора водоохранных мероприятий / Под ред. Н.И. Христов. М.: Росгидроиздт. 1989. 48 с.
8. Трансформация органического и биогенных веществ при антропогенном эвтрофикации озер / Отв. ред. В.Г. Дробков, Е.А. Стрвинская. Л.: Наука. 1989. 268 с.
9. Фальковская П.Н. О поступлении биогенных элементов в водоемы / П.Н. Фальковская, И.М. Куркин // Водные ресурсы. 1977. № 4. С. 178-183.
10. Кондратьев С.А. Оценка природной составляющей внешней нагрузки органическим веществом и биогенными элементами в водоемы Северо-Запада России / С.А. Кондратьев, Г.А. Алябин, И.Н. Сорокин // География и природные ресурсы. 2010. № 4. С. 130-136.
11. Блякин Л.М. Обоснование мероприятий по предупреждению загрязнения природных вод отходами животноводства / Л.М. Блякин, Н.А. Прошинский // Использование и охрана природных вод. Минск: Наука-Техник. 1985. С. 75-78.
12. Респлетин Г.Ф. Применение прямого и косвенного методов для расчета биогенной нагрузки и концентрации веществ в воде Ледяного озера / Г.Ф. Респлетин, Б.Л. Гусков // Антропогенное эвтрофирование Ледяного озера. Л.: Наука. 1982. С. 222-242.
13. The Shuttle Radar Topography Mission [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www2.jpl.nasa.gov/srtm/>



G.Ts. Tsybekmitova, L.M. Faleichik, I.E. Mikheev

ANTHROPOGENIC LOAD ON WATERSHED OF THE IVANO-ARAKHLEISKIE LAKES (EAST TRANSBAIKAL)

Anthropogenic activities on lake watershed invert the natural cycle of matter and change flows of biogenic elements that leads to eutrophication. The load of nitrogen and phosphorus on the Ivano-Arakhleiskaya lake system was calculated based on balance calculation method. Quantitative estimations of anthropogenic load as a part of biogenic burden and its individual components were given. It was identified that basic anthropogenic sources of nitrogen and phosphorus on the territory are excretion of farm livestock and residential wastewater of rural settlements.

Key words: watershed, anthropogenic load, biogenic elements

О РОЛИ взмучивания **ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ** в БАЛАНСЕ ВЗВЕШЕННОГО ВЕЩЕСТВА в **Можайском водохранилище** в ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

На основе натуральных наблюдений за режимом взвешенного вещества и определяющими его факторами оценена интенсивность и выявлена роль взмучивания донных отложений в балансе взвешенного вещества при разных синоптических условиях в летний период. Получены статистические зависимости интенсивности седиментационных потоков от содержания взвесей, доли в них органических веществ и стратификации водной толщи. Предложена модель режима взвешенного вещества.



Введение

Количество и состав взвешенного вещества (**ВВ**) играют важную роль в водных объектах — взвешенные частицы уменьшают прозрачность воды, влияют на проникновение в нее света, на ее температуру, интенсивность сорбции растворенных в воде веществ; от скорости седиментации взвесей зависит состав и распределение донных отложений (**ДО**).

Основными факторами, влияющими на количественные характеристики потоков ВВ являются: поступление взвесей с поверхностным стоком, эрозия берегов, продукционно-деструкционные процессы, волновое взмучивание ДО, изменчивость течений, расположение термо- и пикноклин, глубины и формы водоема, сезонность и синоптическая трансформация водной массы в мелководьях и в трофогенном слое периодически стратифицированной глубоководной части водоемов [1].

Е.Р. Кременецкая*

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

В.М. Перекальский,

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

В водохранилищах, в отличие от озер, обычны значительные колебания уровня воды как внутри года, так и межгодовые, что значительно влияет на формирование и распределение взвесей, на скорость накопления ДО в районах с различной удаленностью от гидроузла. Характер распределения ВВ в водохранилище определяется морфометрическими особенностями ложа и донной микрофазной структурой. Концентрация взвесей в воде водохранилищ изменчива, с большой долей минеральных частиц песка и глины, что в значительной мере связано с ветро-волновым взмучиванием ДО.

При моделировании режима ВВ водоемов с медленным водообменом ресуспензия ДО либо не учитывается [2], либо учитывается при помощи подобранных в процессе расчета коэффициентов [3]. Однако в большинстве ВВ водохранилищ процессы эрозии берегов и взмучивания ДО составляют 58-82% [4].

Цель работы — на основе краткосрочных (до 2-3 недель) экспериментов по комплексному изучению факторов, формирующих режим ВВ в водохранилище долинного типа, оценить роль взмучивания ДО в режиме ВВ

*Адрес для корреспонденции: ekrem@front.ru

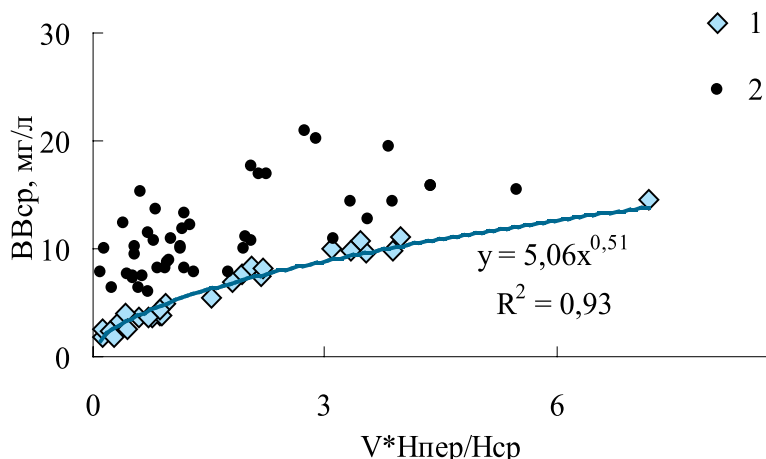


Рис. 1. Изменения средней концентрации ВВ в толще воды в разных районах Можайского водохранилища в зависимости от скорости ветра и отношения толщины перемешанного слоя воды к средней глубине района в период слабого (1) и интенсивного (2) развития фитопланктона.

и получить статистические зависимости от определяющих его факторов. Исследования режим ВВ и формирующих его факторов (продукция фитопланктон, седиментация, гидрометеорологические характеристики, характеристики ДО) проводились в Можайском водохранилище в летний период в 2008 – 2011 гг.

Материалы и методы исследования

Изучение характеристик экосистемы Можайского водохранилища основывалось на данных квзисинхронных гидролого-гидрохимических и грунтовых съемок водохранилища.

Комплекс работ, проводимых в станциях, включал измерения прозрачности воды SD, температуры, электропроводности, содержания кислорода (с использованием термокондуктометра и оксиметра WTW), отбор проб (с использованием батометра) для определения растворенного в воде кислорода, мутности воды и количества в ней ВВ. С помощью дночерпателя Экман-Берджи отбирался грунт для определения содержания в нем органического вещества (ОВ).

Определение содержания растворенного в воде кислорода проводилось стандартным методом Винклера, мутности воды – с использованием турбидиметра (2100P) в нефелометрических единицах мутности NTU, количество взвесей (мг/л) – фильтрованием через ядерные фильтры с диаметром пор

0,45 мкм. Содержание ОВ определялось по потере в весе при прокаливании [5].

Поперечными измерениями мутности воды и содержания в ней взвесей были построены графики связи этих величин.

Исследования седиментационных потоков (СП) осуществлялись методом ловушек устьев. Седиментационные ловушки устьев влились в 2-3 точках плеса, характеризующих различные формы рельефа дна (русло, ложбин, затопленные поймы и двойные террасы). Размеры станций и сроки экспозиции соответствовали требованиям, предъявляемым при постановке подобных экспериментов [6]. Ловушки устьев влились на дно, также подвешивались на разных горизонтах в толще воды. Оседловушки вытравливались и высушивались (при 105 °С) до постоянного веса для оценки общего количества осевшего вещества. По потерям веса при прокаливании в них оценивалось содержание ОВ.

В среднем течении водохранилища проводились наблюдения за продукционно-деструкционными процессами (на 6 горизонте) скляночным методом Винберга в кислородной модификации. Пересчет в ловушки продукции из единиц кислорода в единицы ОВ осуществлялся при помощи коэффициента 0,75 [7].

При анализе результатов наблюдений использовались данные об уровненом режиме, ежедневных притоке и сбросе воды в Можайском водохранилище и атмосферных осадках, полученные в Можайском гидроузле и в гидрометеорологическом посту Кривошидовской УНС МГУ.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальными наблюдениями был охвачен широкий диапазон гидрометеорологических условий: уровень воды в водохранилище в период наблюдений изменялся от критически низкого (-6,5 м от нормального подпорного уровня НПУ) до практически полного заполнения водохранилища, условный коэффициент водообмена изменялся от 0,06 до 0,95 мес⁻¹, температура верхнего слоя воды – от 14,5 до 28,9 °С, величина максимального градиента температур в слое скачка – 0,5 до 5,5 °С/м, прозрачность воды по диску Секки – 0,5 до 2,3 м. Содержание ВВ в разных районах водохранилища изменялось от 1 до 40 мг/л.

Корреляционный анализ показал, что средневзвешенное по плесу содержание

Д.В. Ломова,
кандидат географических наук,
научный сотрудник, ФГБУН
Институт водных проблем
Российской академии наук

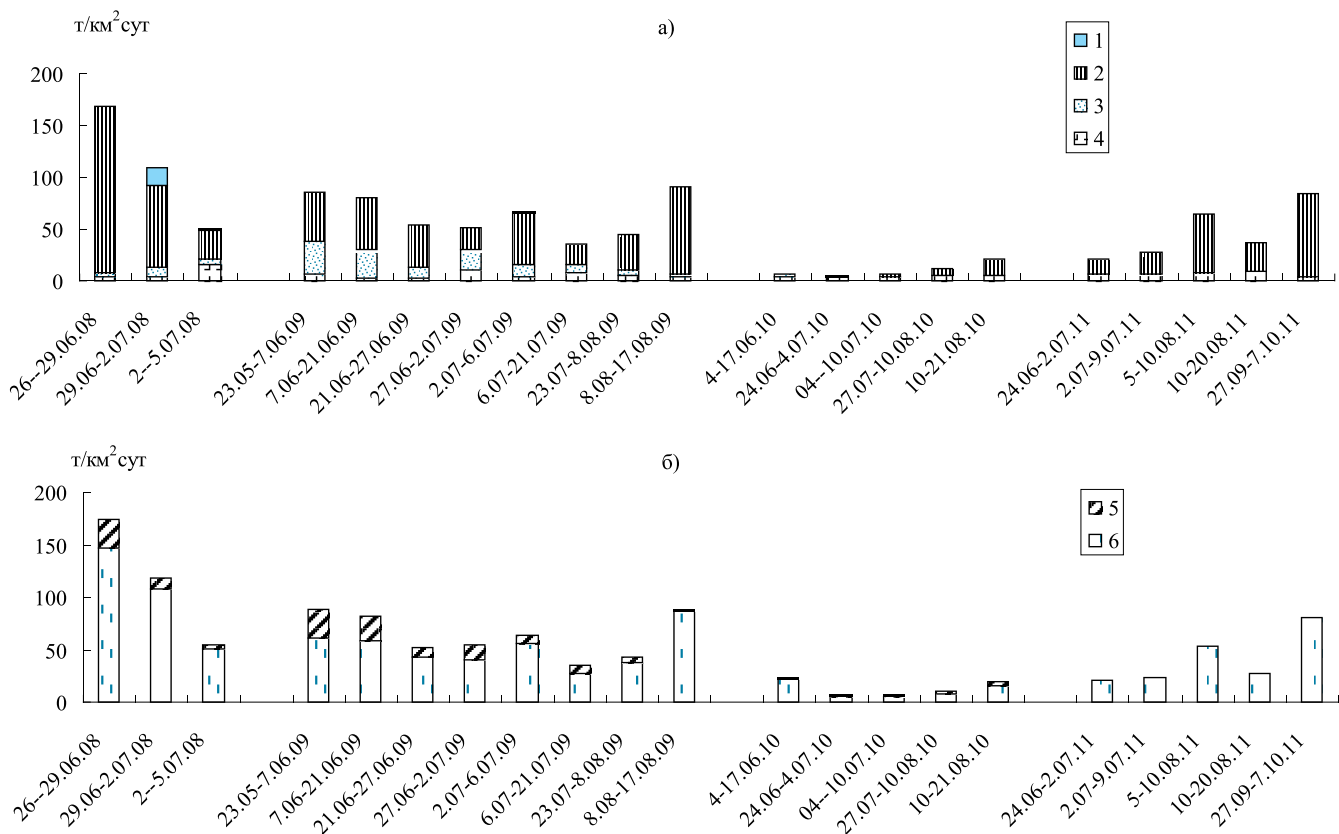


Рис. 2. Изменение составляющих приходной (а) и расходной (б) частей баланса ВВ в Красновидовском плесе Можайского водохранилища во время проведения экспериментов в 2008-2011 гг. (1 – боковой приток, 2 – взмучивание ДО, 3 – приток взвеси, 4 – валовая продукция фито- и зоопланктона, 5 – сброс взвеси в нижележащий район, 6 – седиментация).

взвесей (ВВср) увеличиваются с ростом скорости ветра V (коэффициент корреляции $r = 0,47$, при количестве $p = 92$), и уменьшаются с ростом средней глубины плеса $H_{ср}$ ($r = -0,63$, $n = 92$). Причем при одной и той же скорости ветра содержание взвесей в воде тем выше, чем больше толщина перемешанного слоя воды $H_{пер}$ (рис. 1).

При слобом развитии фитопланктон (содержание кислорода в верхнем слое воды было менее 100 %) получен статистически значимая зависимость среднего содержания ВВ от скорости ветра с учетом $H_{ср}$ и $H_{пер}$. Однако и при развитии фитопланктон увеличение скорости ветра приводит к росту содержания взвеси в толще воды. Коэффициент корреляции $V_{ср}$ и $V \cdot H_{пер} / H_{ср}$ равен 0,66, что при количестве членов ряда 46 статистически значимо и указывает на существенную роль взмучивания ДО в балансе ВВ Можайского водохранилища.

Подробные наблюдения за составяющими режим ВВ проводились в Красновидовском плесе (средней части Можайского водохранилища). Анализ коле-

баний величин СП и рыхлых морфоучастков из топлинной речной долины показывает, что в среднем за год минимальные значения СП в ДО (12-66 г/м²сут) наблюдались в пойменных участках. Высокие значения СП (до 94 г/м²сут) в мелководьях (вдвойненной территории) объясняются волновым взмучиванием ДО, состоящих, преимущественно, из песчаных частиц, которые быстро оседают, не перемещаясь вглубь плеса. В русловых структурах отмечались максимальные значения СП (до 250 г/м²сут).

Корреляционный анализ показывает, что во всех структурах и горизонтах наблюдаются статистически значимые зависимости СП от содержания ВВ ($r = 0,46$ при $n = 97$), среднего по вертикали градиент температур, показывающим стратифицированность водной толщи ($r = -0,53$ при $n = 97$) и содержания ОВ в осадке ловушек ($r = -0,40$ при $n = 97$).

По результатам экспериментов, проведенных в 2008-2011 гг., были рассчитаны ориентировочные балансы ВВ в среднем районе Можайского водохранилища и оце-

нены величины взмучив ния ДО. Уровень воды во время экспериментов был ниже НПУ. Поэтому оценк взмучив емой с поверхности ДО м ссы ВВ з р счётные периоды между гидрологическими съемк ми плёс выполнен по б л нсовому ур вне нию (включ ящему в себя т кже продукцию фито- и зоопл нктон , поступление ВВ с боковым притоком, приток взвеси из вышележ щего р йон и отток ее в нижеж щий р йон, седимент цию) при условии, что бр зия берегов отсутствует. Оцененные зн чения взмучив ния ДО колеб лись в зн чительных предел х от 1,3 до 177 т/км² (рис. 2). Д же при сильной стр тифик ции водной толщи и при невысоких скоростях ветр в изолиров нном гиполимнионе происходило взмучив ние ДО, вызв нное сейш ми [8] или компенс ционной сост вляющей ветровой циркуляции воды, которое вносило от 27 до 50 % приходной ч сти б л нс ВВ. Увеличение ветрового воздействия, особенно при похолод нии, приводило к тому, что вкл д взмучив ния ДО достиг л 95 %.

Корреляционный н лиз выявил ст тистически достоверные з висимости изменений величины взмучив ния ДО от скорости ветр ($r = 0,89$, $n = 16$), толщины перемеш нного слоя воды ($r = 0,65$, $n = 16$), средней глубины исследуемого р йон ($r = -0,68$, $n = 16$) и среднего вертикального гр диент темпер тур воды ($r = -0,68$, $n = 16$).

Вкл д продукции фито- и зоопл нктон в приходную ч сть б л нс ВВ изменялся от 2 до 63 %, увеличив ясь в периоды усиления стр тифик ции ($r = 0,8$, $n = 16$).»

Основной р сходной сост вляющей б л нс ВВ в среднем р йоне Мож йского водохр нилищ был седимент ция. Лишь в периоды повышенной проточности водохр нилищ при пропуск нии п водков вкл д отток ВВ в нижеж щие р йоны достиг л 30 %.

СП в имит ционных моделях скл ды в ется из потоков неорг нических ч стиц взмученных ДО и сестон [3].

Скорость седимент ции ВВ обычно з д ется по формуле Стокс (учитыв ющей гидр влическую крупность ч стиц, плотность среды). Величин поток р ссчитыв ется с учетом концентр ции этих ч стиц. Одр ко мелкие осед ющие ч стицы могут «слип ться», обр зуя конгломер ты, скорость осед ния которых будет ин я. В моделиров нии этот эффект учитыв ется с помощью коэффициентов, подбир емых в процессе счет [9]. Кроме того, в водоем х присутствуют

орг низмы фильтрующего зоопл нктон , пеллеты которых ч сто имеют скорость осед ния больше, чем у детрит или мелких илистых ч стиц.

Исследов ния, проведенные н Мож йском водохр нилище, пок з ли, что н сост в взвеси в воде зн чительное влияние ок зыв ет стр тифик ция водной толщ [10]. При повышении стр тифициро в нности водной толщи увеличив ется количество орг нического веществ в толще воды з счет увеличения продукции фито-пл нктон , н копления детрит и уменьшения вкл д взмучив ния ДО в б л нс ВВ. Кроме того, в условиях повышенной ст бильности водной толщи р звив ются преимущественно ци ноб ктерии, обр зующие колонии, которые менее пригодны для пит ния зоопл нктеров-фильтр торов (т.е. биоседимент ция в т ких условиях меньше). Т ким обр зом, влияние стр тифик ции н СП проявляется в увеличении содерж нии ОВ во взвесах. Скорость осед ния орг ники меньше, чем минер льной взвеси ДО.

Для н лиз влияния содерж ния ВВ н СП использов лись все имеющиеся д нные о последних к к в ДО, т к и в толще воды. Для нивелиров ния влияния р зной высоты столб воды н д ловушкой все величины СП были отнесены к глубине пост новки ловушек (р змерность СП ст л г/м³ч с). Поскольку степень стр тифик ции водной

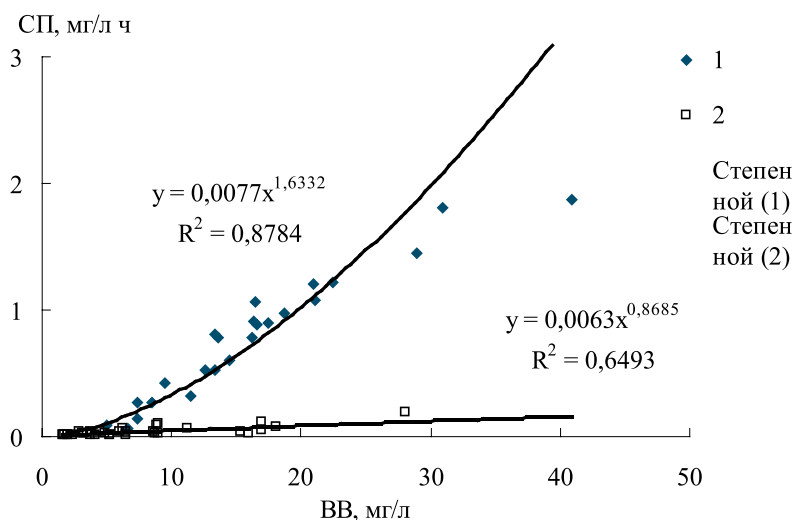


Рис. 3. Зависимость интенсивности СП от содержания взвесей (ВВ) при преобладании минеральных частиц ДО (1) и при преобладании автохтонного ОВ (2) в составе взвеси.

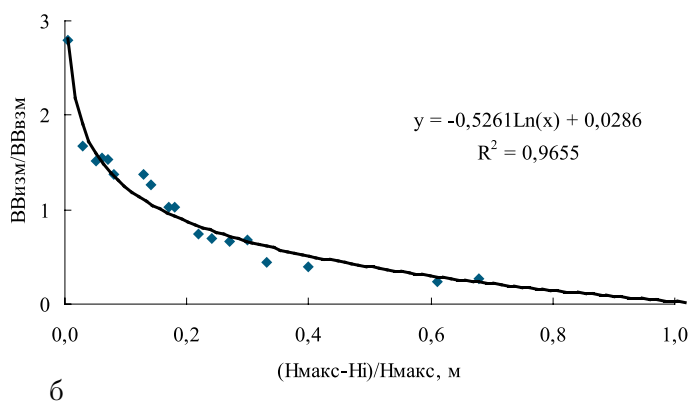
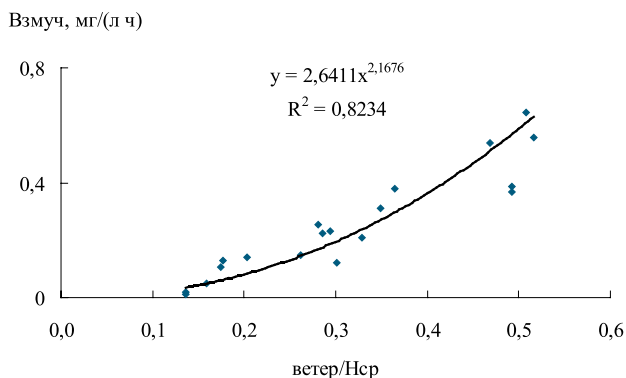


Рис. 4. Зависимость интенсивности взмучивания ДО (мг/л ч) от скорости ветра и средней глубины района (а) и распределение отношения измеренной концентрации ВВ на горизонте к средней концентрации ВВ на вертикали за счет взмучивания ДО по относительной глубине (б).

толщи определяет условия развития фитопланктонного сообщества, то для построения зависимости интенсивности СП от ВВ все имеющиеся данные были разделены на группы.

В 2010 г. наблюдения с наибольшей стратифицированностью водной толщи, содержание ОВ в осадке ловушек достигло 60%. Вклад первичной продукции фитопланктона в биомассу взвесей превысил вклад взмучивания ДО. Поэтому эти данные использовались для построения зависимости интенсивности переноса взвеси в нижележащие слои за счет седиментации при преобладании органической взвеси и донной (рис. 3).

Летом 2009 г. при невысокой стратифицированности водной толщи наблюдения с высокими значениями взмучивания ДО. В составе взвеси преобладали тонкодисперсные частицы ДО. Содержание ОВ в осадке ловушек составляло 9-17% и даже в толще воды не превышало 20%. Поэтому на основе данных, полученных в 2009 г., был построен зависимость интенсивности СП от содержания взвесей при преобладании в составе взвеси взмученного вещества ДО. Таким образом, получен статистическая зависимость вида $СП = a \cdot ВВ^b$, где коэффициент a связан с содержанием ОВ во взвеси, что связано с скоростью оседания частиц, коэффициент b обратно связан с величиной устойчивости столба воды, определяющей условия развития планктона.

На основе полученных эмпирико-статистических зависимостей был разработан блок режим ВВ к математической модели

термогидродинамического и кислородного режимов Можыцкого водохранилища [11].

Программный комплекс разработан в двумерной по вертикали постановке. Используется нестационарная система уравнений гидродинамики и массопереноса, усредненных по ширине водоема. В уравнениях массопереноса в качестве исходных скалярных функций являются температура и концентрация ВВ. В качестве факторов, влияющих на решение задачи, рассматриваются известные и турбулентные суточные изменения скорости и направления ветра, изменение температуры и влажности воздуха, взаимодействие с атмосферой, влияние фотосинтеза, поступление взвесей из ДО, оседание взвешенных частиц. Гидродинамические характеристики потока (компоненты скорости) рассчитываются с учетом термохалинных полей в водоеме, морфологии русла, изменения уровня свободной поверхности.

Уравнение биомассы ВВ включает в себя его поступление при фотосинтезе фитопланктона и взмучивания ДО, горизонтальный перенос взвеси, ее оседание. Поступление и уменьшение содержания взвесей за счет взмучивания ДО, фотосинтеза, оседания взвеси определялось по статистическим функциональным зависимостям, полученным в результате обработки данных экспериментальных наблюдений.

Производство ОВ в верхнем слое водоема определялось с использованием полинома шестой степени относительно значения локальной температуры воды [12]. Изменение ее с глубиной учитывалось по величине прозрачности воды, рассчитываемой по со-

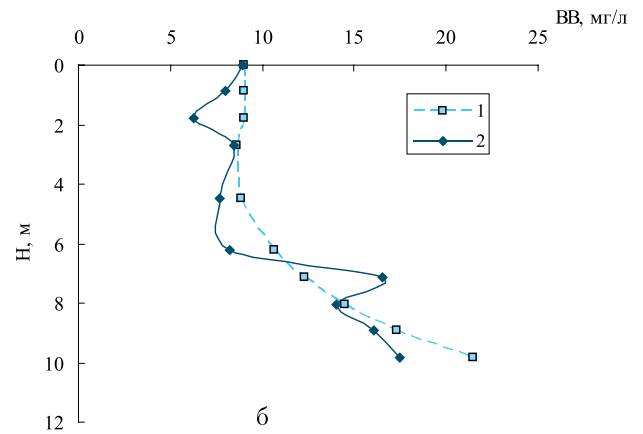
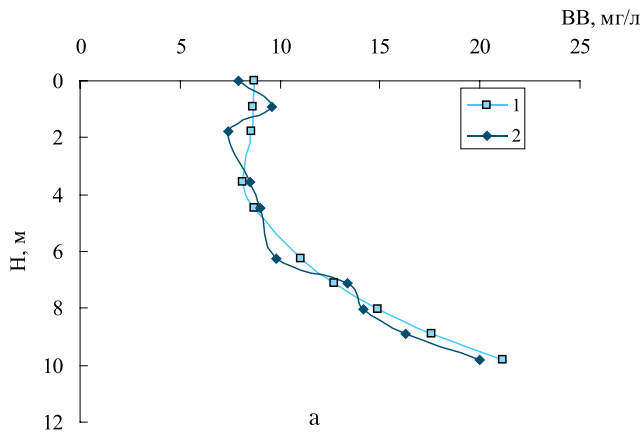


Рис. 5. Распределение измеренных (1) и рассчитанных (2) концентраций ВВ на вертикали Красновидово 28.06.09 (а) и 6.07.09 (б).

держанию ВВ в верхнем слое воды и глубине протраиваемого горизонта.

Поступление взвесей с речным притоком рассчитывалось по зависимости концентрации ВВ от расхода притоков [13].

Двумерная постановка задачи не позволяет достоверно оценить изменения толщины перемешанного слоя, т.к. он изменяется преимущественно при сгонно-гонных явлениях, поэтому для расчета взмучивания ДО использовалась ее зависимость от отношения скорости ветра к средней глубине плеса (рис. 4).

Для расчета вертикального профиля концентрации взмученного вещества были проведены расчеты отношения измеренных концентраций взвеси к вертикальным средним по плесам, рассчитанным по зависимости $V_{взм} = f(V_{ветр}, H_{ср})$. По всем имеющимся данным о вертикальном распределении ВВ был получен функция распределения отношения $V_{взм} / V_{взм}$ от относительной удельности протраиваемого горизонта H от дна (рис. 4 б).

Интенсивность СП для каждого слоя рассчитывалась по его зависимости от содержания ВВ. Апробирование программного комплекса осуществлялось на 30-ти километровом (по длине затопленной русловой ложбины) участке Можайского водохранилища (от створа Поздняково до плотины).

Расчет по модели проводился для периода 5.06.09 — 6.07.09. На рис. 5 приведены измеренные и рассчитанные концентрации ВВ на вертикалях. Отклонения рассчитанных и измеренных значений могут быть вызваны внутриплесовой циркуляцией воды,

которую невозможно учесть в двумерной постановке модели.

В качестве критерия достоверности расчетов был определен использующийся в гидрологических расчетах показатель S/σ — отношение среднеквадратической погрешности S к стандартному среднеквадратическому отклонению σ ряда наблюдений [14]. Критерий $S/\sigma = 0,62$, что свидетельствует об удовлетворительном качестве расчетов.

Заключение

Таким образом, в формировании режима взвесей в летний период важную роль играет взмучивание ДО, вклад которого в среднем по плесам водохранилища превышает вклад первичной продукции фитопланктона;

Расчеты краткосрочных ориентировочных балансов ВВ позволили оценить интенсивность взмучивания ДО при различных синоптических условиях. Корреляционный анализ показал, что величина взмучивания ДО прямо пропорциональна скорости ветра и толщине перемешанного слоя воды и обратно связана со средней глубиной исследуемого плеса и стратифицированностью водной толщи.

Вклад в ловую первичной продукции фитопланктона в балансе ВВ увеличится с ростом стратифицированности водной толщи.

На основе полученных статистических зависимостей предложена двумерная модель формирования режима ВВ. Предложена модель формирования режима ВВ, включ-

ющ я в себя поступление взвесей в водную толщу при взмучивании ДО, обр зов ние втохтонного ВВ в результ те фотосинтез фитопл нктон , поступление ллохтонной взвеси с притоком и уменьшение концентр - ции ВВ в результ те ос ждения веществ , д ет удовлетворительное к чество р счет . Р схождения измеренных и р ссчит нных концентр ций взвесей во многом объясня- ется внутрипесовой циркуляцией воды, учесть которую в двумерной пост новке модели невозможно.

Работа выполнена при финансовой под- держке Минобрнауки (соглашение №8342)

Литература

1. Х тчинсон Д. Лимнология. М.: Прогресс, 1969. 593 с.
2. CE-QUAL-R1. A numerical, one-dimentional model of reservoir water quality. User's manual. Report E-82-1. US Army Corps of Engineers. Waterways Experimental Station, CE, Vicksburg, Miss. 1982.
3. Невск я губ / Под ред. В.В. Меншуткин . СПб.: Н ук , 1997. 375 с.

Ключевые слова: взвеси, взмучивание донных отложений, седиментация, моделирование

4. Буторин Н.В. Донные отложения верхне- волжских водохранилищ / Н.В. Буторин, Н.А. Зиминов , В.П. Курдин. Л.: Н ук . 158 с.
5. Аринушкин Е.В. Руководство по химическому н лизу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
6. Дубовск я О.П. Методологические основы ис- пользovania седимент ционных ловушек в мор- ских и континент льных водоем х (обзор) // Гидробиол. журн., 2002. Т. 38. № 5. С. 98–110.
7. Леонов А.В. Орг ническое вещество в воде Мож йского водохранилищ : оценк его тр нс- форм ции по кинетическим п р метр м БПК / А.В. Леонов, Л.Б. Берд вцев // Водные ресурсы. 1990. № 3. С. 63–80.
8. М ртынов М.В. Влияние взмучив ния донных отложений н экосистемы водоемов // Геогр фия и природные ресурсы, 2007. Т. 4. С. 38–41.
9. Periañez R. Modelling the suspended matter dynamics in a marine environment using a three dimensional s



E.R. Kremenetskaya, V.M. Perekal'skii, D.V. Lomova

ROLE OF BOTTOM SEDIMENT DETACHMENT IN SUMMER BALANCE OF SUSPENDED MATTER IN THE MOZHAISKOE RESERVOIR

Intensity and role of bottom sediment detachment in summer balance of suspended matter under different meteorological conditions were identified based on field data. Statistical dependences of sedimentation intensity on content of suspended matter, part of organic matter and water stratification were obtained. Model of suspended matter regime was proposed.

Key words: suspended matter, bottom sediment detachment, sedimentation, modeling

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ специфика СОСТАВА **СНЕГОВОЙ ВОДЫ** некоторых городов ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ



Цель работы – проследить возможные изменения в химическом составе снеговой воды в некоторых промышленных городах Иркутской области в условиях возросшей в последние годы антропогенной нагрузки. Полученные результаты исследований химического (макро- и микрокомпонентного) состава снеговой воды и сравнительный анализ с ранее опубликованными данными показывают, что за последние 20 лет произошли заметные изменения в составе снега в связи с техногенезом.

Введение

Снеговой покров является интегральным компонентом, состав которого свидетельствует о состоянии воздушного бассейна и окружающей среды в целом. В Байкальском регионе снеговой покров накапливается и сохраняется в течение более 5 месяцев и его геохимические особенности хранят информацию о происходящих изменениях в окружающей среде за весь зимний период.

Опробование и анализ снегового покрова в Иркутской области проводится ИГХ СО РАН и другими организациями уже 20 лет [1-10]. Отбор проб снега осуществляется обычно в феврале-марте, до начала снеготаяния. В 2008-2011 гг. снег был отобран в крупных промышленных городах и поселках Байкальского региона (территория Иркутской области).

Материалы и методы исследования

Пробы снега отбирались на выбранной открытой территории. Площадь лунок составляла от 30х30 см до 70х70 см в зависимости от глубины слоя снега. При

В.И. Гребенщикова,

доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией проблем геохимического картирования и мониторинга, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

этом особое внимание обращалось на отбор слоев снега у земной поверхности для исключения миграции различных веществ из почвенного и растительного покровов и их влияния на химический состав снега. В ряде случаев нижний слой от 5-10 см до 15 см отбрасывался. Вес пробы составлял 10-15 кг для определения макро- и микроэлементного состава.

Химический анализ снеговой воды осуществлялся в Аккредитованном аналитическом секторе ИГХ СО РАН. Определение содержания галлийных ионов проводилось по стандартным методикам, ртути – тоннобсорбционным методом на приборе РА-915+ с Земновской коррекцией поглощения, микроэлементов – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELEMENT 2 (фирма Finnigan MAT, Германия).

Результаты и их обсуждение

В г. Иркутске – областном промышленном центре, находятся машиностроительное, фармацевтическое, лесоперерабатывающее и другие предприятия. В различных частях города в 2009 г. был отобран 21 проб снега на удалении более 100 м от основных автомобильных дорог. При этом одна проба (табл. 1) взята в районе

*Адрес для корреспонденции: vgreb@igc.irk.ru

Таблица 1

Химический состав и минерализация снеговой воды в некоторых объектах Прибайкалья (мг/л)

Элемент	Регион ль- ный фон [1]	г. Иркутск	Р йон з пр вки в г. Иркутске	Оз. Б йк л (з лив М нд рх н)
pH	5,75	6,40	6,90	6,35
HCO ₃ ⁻	3,86	8,42	45,38	6,22
Cl ⁻	0,68	2,38	254,07	0,51
SO ₄ ²⁻	0,37	8,90	35,00	2,20
F ⁻	0,14	0,38	0,45	0,06
NO ₃ ⁻	0,20	1,24	1,21	1,05
NO ₂ ⁻	0,01	0,07	0,87	0,03
NH ₄ ⁺	0,09	0,58	1,48	0,05
K ⁺	0,08	0,53	7,65	0,16
Na ⁺	0,17	2,26	168,90	0,34
Ca ²⁺	0,70	4,00	19,50	1,90
Mg ²⁺	0,11	0,91	2,04	0,30
Минер лиз ция	2,7-11,5	29,67	536,55	12,82
Количество проб	24	21	1	4

Примечание: жирным шрифтом выделено максимальное содержание элементов.

Акдемгородк около з пр вки вблизи р. Анг ры. Для ср внения имеются д нные по снеговому покрову, отобр нному в н иболее чистом месте Приб йк лья, в р йоне з п дной ч сти оз. Б йк л (з лив М нд рх н). Кроме этого, приводятся литер турные д нные [1, 5] по химическому (фоновому) сост ву снегового покров в Приб йк лье в 1992 г.

По концентр ции ионов водород (рН) снегов я вод в г. Иркутске близк к нейтральной — 6,4 (пределы колеб ний 6,2-7,2). Повышенн я концентр ция рН (7,2) отмеч ется в р йоне ст рицы, н ост льной территории Иркутск рН везде примерно один ков — 6,2-6,6. Следует отметить, что рН снеговых вод в з поведных зон х Приб йк лья (фоновые р йоны), где огр -ничен доступ втотр нспорт и людей, изменяется в предел х 4,37-5,83, сост вляя в среднем 4,73 [11], т.е. снегов я вод здесь сл бо кисл я.

По м кроэлементному сост ву средняя проб водной ф зы снегового покров Иркутск относится к гидрок рбон тно-сульф тному к льцевому кл ссу вод с общей минер лиз цией 29,67. Снегов я вод у втотр пр вки относится к гидрок рбон тно-хлоридному н триевому кл ссу вод и х р ктеризуется высокой минер лиз цией (536,55) з счет повышенных концентр ций

хлор-ион , гидрок рбон т-ион , сульф т-ион и н трия (табл. 1). Сост в снеговой воды в р йоне втотр пр вки однозн чно ук зыв ет н огромное влияние втотр нспорт . Здесь, по ср внению с ост льной территорией Иркутск , в снеговой воде в 100 р з увеличено содерж ние хлорид-ион , в 16 р з — ммоний-ион , в 4 р з — сульф т-ион , т кже отмеч ется высокое содерж ние к тионов н трия, к лия и м гния. При этом н уд лении более 50 м от тр нспортных м гистр лей содерж ние перечисленных компонентов зн чительно ниже. Подобное явление отмеч ется всеми исследов телями, изуч вшими снеговой покров вдоль втом гистр лей с м ксим льной тр нспортной н грузкой.

Н фоне г. Иркутск и особенно р йон втотр пр вки отчетливо выделяется чист я снегов я вод з лив М нд рх н н Б йк ле. Если в ней и есть превышения некоторых м крокомпонентов по ср внению с регион льным фоном Приб йк лья [1], то они незн чительны (табл. 1). Снегов я вод н Б йк ле по сост ву дистиллиров нн я и относится к сульф тно-гидрок рбон тному м гний-к льцевому кл ссу вод с пониженной относительно г. Иркутск минер лиз цией — 12,82.

Следует отметить, что по ср внению с фоновыми зн чениями в снеговой воде

Таблица 2

Микроэлементный состав снеговой воды некоторых объектов Прибайкалья (мкг/дм³)

Элемент	Регион льный фон [1, 5]	Г. Иркутск	Р йон з пр вки в г. Иркутске	Оз. Б йк л (з лив М нд рх н)
Ba		40	70	8
Sr		27	101	12
Li		2,33	7,21	0,57
Rb		0,61	5,18	0,25
Be	0,05	0,04	0,03	0,01
Al		83	233	28
Fe	74	49	238	19
Cd	0,12	0,1	0,08	0,04
Mn	15	36	111	9
Cu	3,5	7	17	1
Mo	0,068	0,7	1,7	0,09
As	1,0	0,8	1,7	0,24
Ni	1,0	2,0	3,1	0,4
Pb	0,51	0,5	0,7	0,3
Co	0,5	0,77	0,97	0,12
Cr		0,4	0,7	0,1
V		2,44	3,71	0,30
Zn	11,4	40	36	15
S		3152	16582	939
Th		0,01	0,16	0,01
U	0,075	0,04	0,35	0,02
Hg	0,0005	0,0013	0,0028	0,0007
Кол-во проб	24	21	1	4

Примечание: жирным шрифтом выделено максимальное содержание микроэлементов, пустые клетки означают отсутствие данных.

Приб йк лья в 1992 г. [1] в Иркутске в 2009 г. отмеч ется увеличение содерж ния всех к тионов и нионов (табл. 1). М ксим льное увеличение концентр ций х р ктерно для ионов SO_4^{2-} (> 20 р з), н -трия (> 10 р з), к тионов к лия, NO_2^- , NO_3^- и NH_4^+ (> 6 р з).

По микроэлементному сост ву (табл. 2) р зличия в содерж нии элементов в снеговой воде в ср внении г. Иркутск сегодняшнего и регион льного фон 1992 г. менее зн чимые, чем по м крокомпонент м. Т к, н прежнем или близком уровне ост лись содерж ния в снеговой воде Be, Fe, Cd, Mn, As, Pb, Co, Ni. При этом в 10 р з увеличил сь концентр ция Mo, в 4 р з — Zn, в 2 р з — Cu.

Чистой по содерж нию микроэлементов т кже является снегов я вод в з ливе М нд рх н. Оди ко по ср внению с сегодняшним фоновым М нд рх ном или

фоновыми концентр циями 1992 г. [1] г. Иркутск н к плив ет в снеговой воде многие элементы — Mo, Be, Ni, Cu, Co и другие, но концентр ции их ниже предельно допустимых концентр ций (ПДК) для питьевых вод [12].

Снегов я вод в р йоне з пр вки обог щен многими микроэлемент ми, источником которых являются з грязнения, вносимые втомобильным тр нспортом. Это к с ется Sr, Fe, Mn, Cu, т кже S, U, Th.

Среднее содерж ние ртути в снеговой воде Иркутск и в з ливе М нд рх н близко к фоновому и только в р йоне ввоз пр вки выше регион льного фон для Приб йк лья, но зн чительно ниже ПДК (табл. 2).

Полученные д нные по содерж нию м кро- и микрокомпонентов в снеговой воде Иркутск в 2009 г. пок зыв ют, что в последние годы в связи с усилением промышленной и втрот нспортной н грузки

з кономерно возр ст ет содерж ние многих элементов. Одно ко, судя по снеговому покрову, обст новк в Иркутске не достигл высокой степени з грязнения по кл ссифи к ции, приведенной в [5]. Лишь отдельные элементы в снеговой воде достиг ют ПДК для питьевых вод (хлор-ион, сульф т-ион, к лий), но только в снеговом покрове рядом с интенсивными тр нспортными м гистр - лями, в целом же по Иркутску экологическую обст новку можно счит ть относительно бл гополучной.

Г. Усолье-Сибирское — крупный промышленный центр, р сположен в примерно в 100 км от Иркутск н северо-з п д, относится к числу з грязненных городов. Здесь н ходятся предприятия химической, ф рм цветической, соледобыв ющей промышленности, м шиностроительный з - вод, ТЭЦ и ряд комбин тов, которые ок - зыв ют нег тивное влияние н экологическое состояние в городе [13]. Особенно остро стоит проблем ртутного з грязнения промплощ дки «Усольехимпром», котор я д вно обсужд ется в литер туре [7, 14-16], где в 1998 г. был з крыт цех ртутного электролиз . Ан логичный цех существо - в л в г. Зим Иркутской обл сти (ОАО «С янскхимпл ст»), который в н стоящее время т же з крыт (рис. 1).

Всего н территории г. Усолье-Сибирское отобр но и про н лизиров но 9 проб снег . К к пок з ли многолетние исследов ния (с 1996 г.) по изменению содерж ния ртути в снеговом покрове, в отдельные годы отмеч лось к к уменьшение, т к и увеличение ее концентр ции, несмотря н з крытие цех ртутного электролиз .

Минер лиз ция снеговых вод в рьриует в широких предел х — от 5,41 до 167,65 мг/л. М ксим лья минер лиз ция отмеч ется н промплощ дке вблизи бывшего цех ртутного электролиз и обусловлен повышенным содерж нием в снеговой воде ряд м крокомпонентов — HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ и Ca^{2+} . Особенностью химического сост в снеговых вод территории промплощ дки являются дост точно высокие величины рН, достиг ющие 10. Н территории с мого город р ссмотренные м крокомпоненты р спределяются нез висимо от р стояния до промплощ дки. Скорее всего, р спределение их обусловлено влиянием выбросов ТЭЦ, н ходящейся н промплощ дке, с последующим ветровым переносом.

По ср внению со снеговой водой н Б йк ле т кие компоненты, к к Na^+ и Cl^- превыш ют фоновое содерж ние пример-

но в 30 р з н территории промплощ дки. В городской снеговой воде в повышенных концентр циях отмеч ются другие м крокомпоненты — NH_4^+ , Mg^{2+} , NO_2^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} . Превышение их содерж ния по ср внению с Б йк лом сост вляет 5-11 р з.

В снеговой воде возле цех ртутного электролиз отмеч ется высокое содерж - ние многих мет лов. Концентр ции Hg, Si, В в 50-400 р з больше, чем фоновые. Кроме этого, в 10-40 р з выше фоновых концентр ции Sc, V, Al, Mo, Cr, W, S. Известно, что ртуть может поступ ть в тмосферу и при сжиг нии угля н ТЭЦ [17]. Ежегодный мониторинг тмосферного воздух и тмосферных вып дений (снег) и полученные результ ты в р йоне промплощ дки «Усольехимпром», где имеется еще и ТЭЦ, являются прямым тому док з тельством.

Для снеговой воды в черте город к элемент м, превыш ющим фоновое содерж - ние в 5-40 р з, относятся В, Sb, V, W, Mo, As, S. Для ост льных мет лов, в том числе и для ртути, превышения фоновых зн - чений сост вляет 2-4 р з . Х р ктерным является то, что н бор элементов в геохимической ссоци ции с повышенным содер-

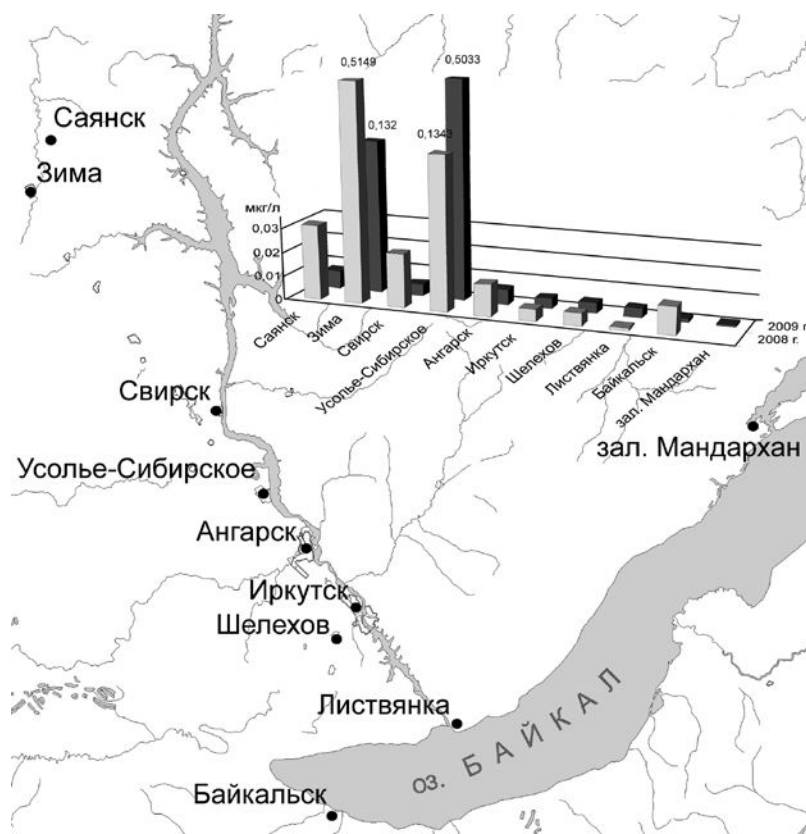


Рис. 1. Максимальное содержание ртути (мкг/дм³) в снеговой воде в 2008-2009 гг. в городах и поселках на территории Прибайкалья.

Таблица 3

Микроэлементный состав снеговой воды некоторых районов г. Братска (мкг/дм³)

Элемент	1	2	3	4	5	6
Ba	23	17	31	15	25	103
Sr	49	18	34	47	44	159
Li	0,30	0,14	0,19	0,19	0,27	1,45
Rb	0,58	0,20	0,43	0,41	0,33	4,93
Be	0,015	0,011	0,049	0,043	0,030	0,012
Al	76	44	25	25	99	256
Fe	21	28	18	28	21	19
Cd	0,15	0,17	0,19	187	0,18	0,13
Mn	11,2	12,1	17	11,6	10,8	28
Cu	2,03	1,44	1,53	2,24	0,87	1,17
Mo	0,12	0,045	0,070	0,073	0,060	0,27
As	0,14	0,066	0,097	0,14	0,087	0,25
Ni	0,72	0,51	0,45	0,48	0,80	2,12
Pb	0,55	0,49	0,63	1,24	0,33	0,57
Co	0,067	0,061	0,079	0,065	0,11	0,094
Cr	0,20	0,14	0,11	0,14	0,12	0,37
V	0,90	0,51	0,35	0,51	0,55	4,99
Zn	10,9	9,1	13,2	10,8	11,6	4,94
S	1463	550	941	717	1437	14600
Th	0,021	0,013	0,0055	0,011	0,013	0,10
U	0,021	0,012	0,014	0,024	0,015	0,038

Примечание: 1-6 — места отбора проб на территории города; жирным шрифтом выделено максимальное содержание микроэлементов.

жанием в городской среде и в районе промплощадки фактически остаются одним и тем же, меняется только содержание элементов, что свидетельствует о единых источниках загрязнения.

Судя по составу снеговой воды и твердого осадка снег, для г. Усолье-Сибирское характерна значительная степень загрязнения по содержанию Hg, Si, Mo и некоторых других элементов согласно классификации [5] и полученным нами литическим данным.

Значения промплощадки на территории г. Усолье-Сибирское среднее содержание Hg в снеговой воде составляет 0,0009-0,0080 мкг/дм³. Максимальное содержание отмечается на выезде из г. Усолье-Сибирское и составляет 0,0424 мкг/дм³, что обусловлено, вероятно, ветровым переносом в верхних слоях атмосферы. О больших ролях ветрового переноса свидетельствуют данные о содержании ртути в твердом осадке снег. Так, результаты опробования, существенно удвоенной от химкомбината, отмечается высокое содержание металлов

в твердом осадке снег — 1,73 мг/кг, что по сравнению с другими городскими точками опробования г. Усолье-Сибирское — 0,04-0,93 мг/кг, существенно выше. Максимум концентрации Hg, как и следовало ожидать, отмечается в твердом осадке снег возле цеха ртутного электролиза — 33,68 мг/кг и на территории промплощадки химкомбината (до 7,4 мг/кг). Превышение фоновых значений на территории промплощадки характерно не только для ртути, но и для некоторых других металлов — Mo, Si, B, Sc, V, Al, Mo и др.

Высокое содержание Hg в снеговой воде отмечается и вблизи другого химпредприятия Иркутской области — «Саянскимплект» (г. Зим) и его окружения (рис. 1).

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что внутри и снаружи бывшего цеха ртутного электролиза предприятия «Усольхимпром» сохраняются высокие концентрации ртути в воздухе.

Г. Братск — расположен в 618 км (по автомобильной дороге) к северо-западу от Иркутска. По уровню загрязнения снежного покрова г. Братск относится к числу наиболее загрязненных городов России. Количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в Братске в 2 раза выше, чем в Иркутске. В городе имеются несколько промышленных предприятий — люминиевый завод, завод ферросплавов, хлорный завод и лесопромышленный комплекс, которые расположены в южной части города. Соответственно одной из экологических проблем города является неблагоприятное состояние окружающей среды, которое создают промышленные предприятия.

В 1991 г. и 2004-2005 гг. на территории г. Братск проводилась снегогеохимическая съемка [9]. Выполненный анализ свидетельствует о том, что в последние годы за счет природоохранных мероприятий содержание элементов-токсикантов в снеговой воде снизилось почти на 50%. Это характерно для Be, Li, Sr, Ba, Mn и др.

По сравнению с микроэлементный состав снеговой воды Братска отличается от снеговой воды Иркутска специфическим набором микроэлементов. Если в Иркутске в снеговой воде относительно повышено содержание Li, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo (но ниже ПДК для питьевых вод), то в снеговой воде Братска отмечаются другие набор элементов в повышенном содержании: V, Al, S, V, Ga, Rb, Sr, Ba, Th (табл. 2, 3), которое превышает региональный фон в Прибайкалье в 1992 г. и содержание элементов в Байкале. Стоит отметить, что максимальное содержание перечисленных выше элементов в снеговой воде Братска отмечается только в районе речного порта (проб № 6), где снег взят непосредственно от нескольких промышленных предприятий. На остальной территории города такого высокого содержания элементов не выявлено.

Особенно повышенным содержанием кадмия (до 187 мкг/л, более 100 ПДК для питьевой воды) выделяется снеговая вода на берегу вблизи плотины ГЭС (пос. Гидростроитель, проб № 4). Здесь же отмечается с очень высоким содержанием свинца в городе, но оно ниже ПДК, однако выше, чем у заправки в Иркутске. При строительстве плотины ГЭС привозилось огромное количество грунта с ближайших территорий, кадмий мог мигрировать в снеговую покров, поэтому определить источник кадмия в настоящее время невозможно. Соответственно в весенний период при таянии снеговых стоков

Ключевые слова:

химический состав снеговой воды, промышленные города, Иркутская область

воды, содержащие элементы-токсиканты, поступают в Братское водохранилище, загрязняя его. Как показывают расчеты [10], это тонны фтора и серы, также килограммы алюминия, кадмия и цинка.

Заключение

Полученные геолитические данные по составу и геохимическим особенностям снега в городах Прибайкалья позволяют сделать вывод, что накопление снеговой водой элементов-токсикантов в некоторых городах и дальнейшее поступление их в другие компоненты окружающей среды (почва, вода, растения) обусловлено хозяйственной деятельностью человека и наличием промышленных предприятий разного профиля. Снеговая вода трех рассмотренных городов различается по макро- и микрокомпонентному составу и отражает промышленную специфику городов: Иркутск — Zn, Pb, Cu, Ni, Co, V; Усолье-Сибирское — Hg, B, Si, Sc, Mo; Братск — Al, Cd, Ba, Sr, Li, Rb и др. Наиболее неблагоприятная эколого-геохимическая обстановка характерна для Усолья-Сибирского и Братска.

Литература

1. Пшур В.Д. Геохимические исследования и картографирование снежного покрова Прибайкалья / В.Д. Пшур, И.С. Ломоносов, А.Г. Арсентьев, А.Е. Гоним // Общественная геология, геология морей и океанов, геологическое картирование (обзор). М.: Изд-во АОЗТ «Геоинформрк», 1993. 42 с.
2. Коваль П.В. Геохимическое картирование и мониторинг природной среды в Байкальском полигоне / П.В. Коваль, Г.А. Белоголов, Э.К. Буренков, В.Д. Пшур // Геология и геофизика, 1993. № 10-11. С. 238-252.
3. Экогеохимия городов Восточной Сибири / И.С. Ломоносов, В.Н. Мокров, А.П. Хустов и др. Якутск: Ин-т мерзлотоведения СО РАН, 1993. 108 с.
4. Королев Г.П. Геохимический мониторинг загрязнения снежного покрова металлами-экоотоксикантами (Южное Прибайкалье) / Г.П. Королев, А.В. Верховин, А.Е. Гоним // Инженерная экология, 2005. № 3. С. 22-35.
5. Поктилов Ю.Г. Химия атмосферных осадков, снежного покрова и медико-демографические особенности естественных и техногенных территорий Восточной Сибири (биогеохимический спектр изучения территорий). Иркутск: Изд-во

Институт географии им. В.Б. Сочвы СО РАН, 2006. 147 с.

6. Руш Е.А. Оценка поступления ртути и металлов-токсикантов с влажными атмосферными выпадениями (Южное Прибайкалье) / Е.А. Руш, Г.П. Королев, В.И. Гребенчиков, Л.Д. Андрулйтис // Материалы научно-практической конференции «Безопасность регионов – основы устойчивого развития». Иркутск: Изд-во ИргУПС, 2007. Т. 2. С. 20-25.

7. Гребенчиков В.И. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон) / В.И. Гребенчиков, Э.Е. Лустенберг, Н.А. Китев, И.С. Ломоносов. Редакция М.И. Кузьмин. Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО», 2008. 234 с.

8. Гребенчиков В.И. Геохимические особенности снегового покрова в г. Иркутске в 2009 г. / В.И. Гребенчиков, М.С. Акимов, Г.В. Мятяшенко, Г.П. Королев // Материалы 2-й научно-практической конференции «Безопасность регионов – основы устойчивого развития». Иркутск: Изд-во ИргУПС, 2009. Т. 2. С. 170-175.

9. Мясников А.А. Экология г. Братск (Иркутская область) / А.А. Мясников, Л.В. Мелевич, В.Э. Киселев, Н.Н. Юшков // Современные и новые технологии, 2009. № 3. С. 73-75.

10. Братнов А.Н. Сток неорганических экотоксикантов со снеговой водой в водосборный бассейн (на примере Братского водохранилища) / А.Н. Братнов, Н.И. Янченко, Г.П. Королев, М.С. Акимов, А.В. Пухоленко, А.О. Кременский // Материалы 4-й межрегиональной научно-практической конференции «Вопросы экологической безопасности и охраны окружающей среды». Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2011. С. 21-25.

11. Нецветев О.Г. Химический состав снежного покрова в зонах Поведниха Прибайкалья / О.Г.

Нецветев, Т.В. Ходжер, Л.П. Голобоков, Н.А. Кобелев, Т.В. Погодев // География и природные ресурсы, 2004. № 1. С. 66-72.

12. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «Экометрия» / Под ред. проф. Л.К. Исеев. Санкт-Петербург: Изд-во Эколого- и литического информационного центра «Союз», 1998. 896 с.

13. Мусихин Е.А. Методологический спектр технологии комплексной оценки экологической емкости территорий. М.: Изд-во «Академия естественных наук», 2009. 137 с.

14. Коваль П.В. Геохимия окружающей среды Прибайкалья / П.В. Коваль, В.И. Гребенчиков, Н.А. Китев и др. // Геология и геофизика, 2000. Т. 41. № 4. С. 571-577.

15. Коваль П.В. Геоэкология: воздействие сосредоточенного источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Прибайкалья / П.В. Коваль, Е.А. Руш, Ю.Н. Удодов и др. // Инженерная экология, 2004. № 6. С. 18-45.

16. Китев Н.А. Ртуть в окружающей среде Южного Прибайкалья / Н.А. Китев, В.И. Гребенчиков, Э.Е. Лустенберг, И.С. Ломоносов, П.В. Коваль // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология, 2008. № 6. С. 517-530.

17. Юдович Я.Э. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис // Биосфера, 2010. Т. 1. № 2. С. 237-247.

V.I. Grebenshchikova

GEOCHEMICAL SPECIFICITY OF SNOW WATER COMPOSITION IN SOME CITIES OF THE IRKUTSK REGIONS

The goal of this work was to observe potential variations of snow water composition in some industrial cities of the Irkutsk region under conditions of anthropogenic load increased in recent years. Data on macro- and microcomponent composition of snow water were obtained and their comparison with earlier results identified noticeable changes of snow water composition associated with technogenesis over the last 20 years.

Key words: chemical composition of snow water, industrial cities, Irkutsk region

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕК НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА И ОСНОВАНИИ КЛАССИФИКАЦИИ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ РАЗВИТИЯ ПЛАНКТОННЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ, ЦИАНОБАКТЕРИЙ И биотестирования

Изучены планктонные водоросли и цианобактерии рек на территории г. Стерлитамак (Предуралья, Республика Башкортостан).

С целью оценки экологического состояния использованы методы биотестирования и биоиндикации, проанализированы эколого-географические характеристики видов водорослей и цианобактерий, а также предложена классификация рек по показателям численности водорослей.



Введение

Современный биомониторинг качества воды в реке сосредоточивается на анализе диатомовых водорослей [1]. Биотестирование широко применяется для контроля качества природных и токсичности сточных вод, при проведении экологической экспертизы новых технологий очистки стоков, для обоснования нормативов предельно допустимых концентраций загрязняющих компонентов [2].

Одним из крупнейших промышленных центров на территории Республики Башкортостан является г. Стерлитамак, где развит химическая и легкая промышленность, так же машиностроение, что вызывает загрязнение проточных водоемов, находящихся на территории города.

Целью проводимых нами исследований явилась оценка экологического состояния рек на территории г. Стерлитамак (Предуралья, Республика Башкортостан) на основании методов биоиндикации и биотестирования.

Ф.Б. Шкундина*, доктор биологических наук, профессор кафедры ботаники, ФБОУ ВПО Башкирский государственный университет

Г.Р. Асадуллина аспирант кафедры ботаники, ФБОУ ВПО Башкирский государственный университет

Материалы и методы исследования

Материалом для работы послужили 36 индивидуальных количественных проб вторичного планктон водотоков на территории г. Стерлитамак (реки Белая, Ашкдер, Стерля, Ольховка), отобранные в период с мая 2009 г. по июль 2011 г. Дополнительно были отобраны 4 пробы в ноябре 2011 г. Отбор проб осуществлялся ежемесячно простым захватыванием с поверхности водоема.

Отбор и обработка проводились по стандартной методике. Пробы сушили осадочным методом путем отсифонивания среднего слоя воды до объема 50 мл [3]. При исследовании был использован метод прямого микрофотографирования. Для выделения экологических групп использовались методики, описанные в [4]. Прочет клеток водорослей и цианобактерий проводился в камере Нютона.

Для биотестирования использовались чистые культуры *Meridion circulare*, которая была выращена в среде Громов следующего состава (г/л): KNO_3 — 1,0, K_2HPO_4 — 0,2, $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ — 0,2, CaCl_2 — 0,15, NaHCO_3 — 0,2, р-створ микроэлементов 1,0

*Адрес для корреспонденции: shkundinafb@mail.ru

Таблица 1

Показатели флористического богатства и систематического разнообразия планктонных водорослей и цианобактерий рек на территории г. Стерлитамака

Отдел	Число					Доля (%) от общего числ видов и р зновидностей	Пропорции флоры		
	1*	2*	3*	4*	5*		р/с	в/с	в/р
Суанобacteria	1	2	3	3	3	5,56	1	1	1
Euglenozoa	1	1	2	2	2	3,7	1	1	1
Bacillariophyta	1	8	13	13	23	42,59	1,44	2,56	1,77
Chlorophyta	3	5	19	19	26	48,15	1,9	2,6	1,37
Итого	6	16	37	37	54	100	5,34	7,16	5,14

*Условные обозначения: 1 – классы; 2 – порядки; 3 – семейства; 4 – рода; 5 – виды и внутривидовые таксоны

мл, вод дистиллиров нн я до 1,0 л. Колбы с водой из рек были объемом по 100 мл. В воду исследов нных рек было доб влено по 10 мл чистой культуры *Meridion circulare* Agardh. Контролем являл сь чист я культу р . Просмотр воды из колб осуществлялся 4 р з с интерв лом в 10 сут.

Для ст тистической обр ботки использов л сь прогр мм STATISTICA 7.0 и кл -стерный н лиз по евклидовому р сстоянию:

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^x (x_i - y_i)^2}$$

где x, y — единичные значения численности и биомассы

Результаты и их обсуждение

В ыявлено 54 вид водорослей и ци но б ктерий, из них Bacillariophyta — 23, Chlorophyta — 26, Суанобacteria — 3, Euglenozoa — 2 (*табл. 1*).

Н иболее ч сто встреч ющиеся виды в 2009 г.: *Tetrachlorella alternans* (G. Sm.) Korsch., *Nitzschia acicularis* (Kutz.) W. Sm., *Cyclotella comta* (Ehr.) Kutz., *Scenedesmus quadricauda* Breb., *Synechocystis aquatilis* Sauv., *Synedra ulna* (Nitzsch.) Ehr.

Н иболее ч сто встреч ющиеся виды в 2010 г.: *Scenedesmus perforatus* Lemm., *Scenedesmus opoliensis* P. Richt., *Chlorella vulgaris* Beijer.

Н иболее ч сто встреч ющиеся виды в 2011 г.: *Melosira granulata* (Ehr). Ralfs in Prit., *Dactylococcopsis acicularis* Lemm., *Scenedesmus quadricauda* Breb., *Chlorella vulgaris* Beijer., *Synedra ulna* (Nitzsch.) Ehr.

Для целей мониторинг были использо в ны пок з тели численности водорослей и ци но б ктерий. Р счет индексов сходств (*рис. 1*) по результ т м 2009 – 2011 гг. пок з л выделение р. Белой и группиров ние рек Ольховк и Стерля. По с пробности выделял сь р. Ашк д р (*рис. 2*), зн чения евклидового р сстояния пок з ли схожесть второтрофного пл нктон рек Ольховк и Стерля.

Tree Diagram for Переменные.
Single Linkage
Euclidean distances

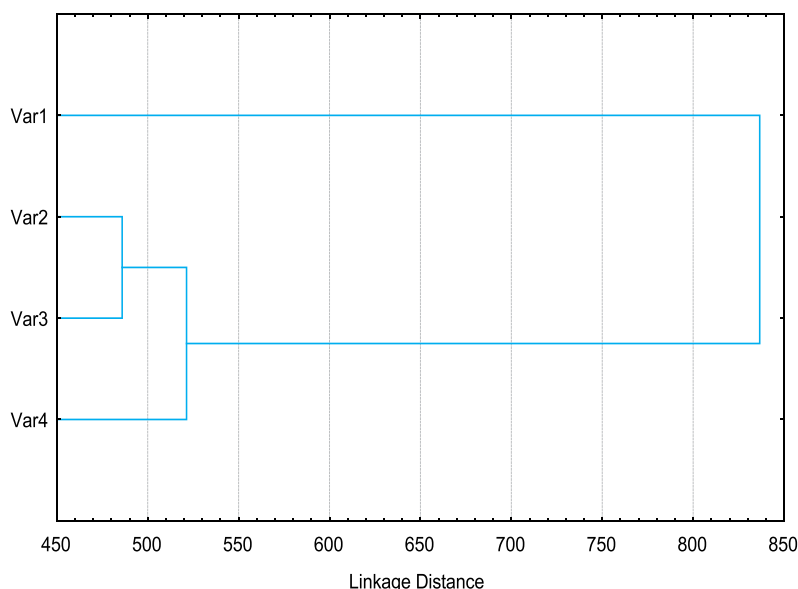


Рис. 1. Классификация рек на территории г. Стерлитамака по показателям численности автотрофного планктона.

*Примечание: var1 — р. Белая, var2 — р. Ольховка, var3 — р. Стерля, var4 — р. Ашкадар.

Для оценки экологического состояния использовались шкалы, данные в [4].

По приуроченности к местообитанию в речных г. Стерлитамак преобладали планктонно-бентосные виды, реже встречались планктонные виды. Анализ результатов по называемым доминированным эврис пробам, выявлено также 6 видов с проксенов. По глобности доминировали олигогалобии-индифференты. По распределению видов втрофного планктон по зонам с мочения по Пигле и Букк в модификации Слечек наибольшее число видов относилось к бета мезопробам и олигогалобии мезопробам. По приуроченности к местообитанию в речных г. Стерлитамак в ноябре 2011 г. преобладали планктонно-бентосные виды, реже — планктонные. Анализ результатов по называемым доминированным эврис пробам, выявлено также 4 вида с проксенов. По глобности доминировали олигогалобии-индифференты. По распределению видов втрофного планктон по зонам с мочения и наибольшее число видов относилось к бета мезопробам и олигогалобии мезопробам.

По приуроченности к местообитанию в речных г. Стерлитамак в ноябре 2011 г. преобладали планктонно-бентосные виды,

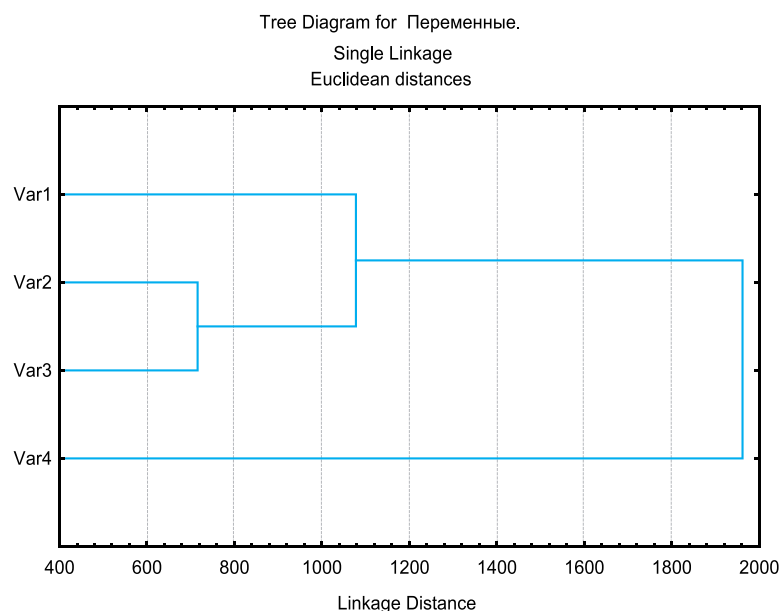


Рис. 2. Классификация рек на территории г. Стерлитамака по показателям сапробности, рассчитанным по численности автотрофного планктона.

* Примечание: var1 — р. Белая, var2 — р. Ольховка, var3 — р. Стерля, var4 — р. Ашкадар.

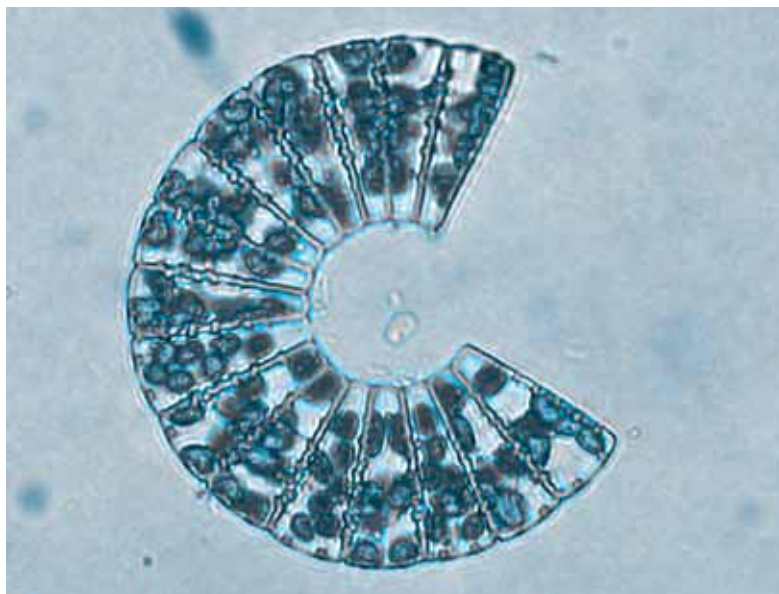


Рис. 3. Колония *M. circulare* Agardh [5].

реже встречались планктонные виды. Анализ результатов по называемым доминированным эврис пробам, выявлено также 4 вида с проксенов. По глобности доминировали олигогалобии-индифференты. По распределению видов втрофного планктон по зонам с мочения и наибольшее число видов относилось к бета мезопробам и олигогалобии мезопробам.

По приуроченности к местообитанию в речных г. Стерлитамак в опыте по биотестированию преобладали планктонно-бентосные виды, реже встречались планктонные виды. Анализ результатов по называемым доминированным эврис пробам, выявлено также 4 вида с проксенов. По глобности доминировали олигогалобии-индифференты. По распределению видов втрофного планктон по зонам с мочения и наибольшее число видов относилось к бета мезопробам.

При биотестировании в естественной культуре водорослей было выявлено 37 видов водорослей и цианобактерий, из них Bacillariophyta — 11, Chlorophyta — 17, Cyanobacteria — 8 и Euglenozoa — 1.

К наиболее часто встречающимся видам относятся *Chlorella vulgaris* Beijer., *Meridion circulare* Agardh., *Microcystis pulverea* (Wood) Forti emend. Elenk., *Ankistrodesmus arcuatus* Korsch.

При изучении динамики развития *Meridion circulare* Agardh (рис. 3) в естественной культуре водорослей, полученной из рек Ашкадар, Стерля, Белая и Ольховка, были выявлены отделы: Bacillariophyta — 11

Таблица 2

Изменение численности *Meridion circulare* Agardh в разные сроки культивирования (тыс. кл/л)

Д т	03.04.12	14.04.12	25.04.12
Р. Бел я	78	552	1284
Р. Ашк д р	2472	5112	5088
Р. Стерля	480	2352	3240
Р. Ольховк	3048	408	2352
Культур	8130	3528	1128

видов, Chlorophyta – 17, Cyanobacteria – 8, Euglenozoa – 1.

Изменение численности *Meridion circulare* Agardh в р зные сроки культивирования предст влены в табл. 2.

Н рис. 4 предст влены результ ты биотестирования. Н иболее ярко изменение численности клеток *Meridion circulare* Agardh н блюдется в р. Ашк д р. Культур хорошо р звив ется в чистой воде, где отмеч ется низкое количество пит тельных

веществ. В воде р. Белой мы н блюдем минимальные значения численности *Meridion circulare* при наибольшей численности видов вторичного планктон. Вероятно, в реке содержится повышенные концентрации биогенных элементов, которые стимулируют развитие фитопланктон и подвлияют развитие *Meridion circulare* Ag. В рек х. Белой, Ашк д р и Стерля в процессе эксперимента отмечено возрастание численности водоросли, т. к. н рост р сходятся избыточные биогенные элементы. В р. Ольховк, вероятно, присутствует какой-то специфический компонент, который вызывает резкое уменьшение численности водоросли во второй срок просмотра.

Заключение

В период с мая 2009 г. по июль 2011 г. в фиксированных пробах вторичного планктон рек н территории г. Стерлитамак было выявлено 54 вида водорослей и цианобактерий, из них Bacillariophyta – 23, Chlorophyta – 26, Cyanobacteria – 3, Euglenozoa – 2.

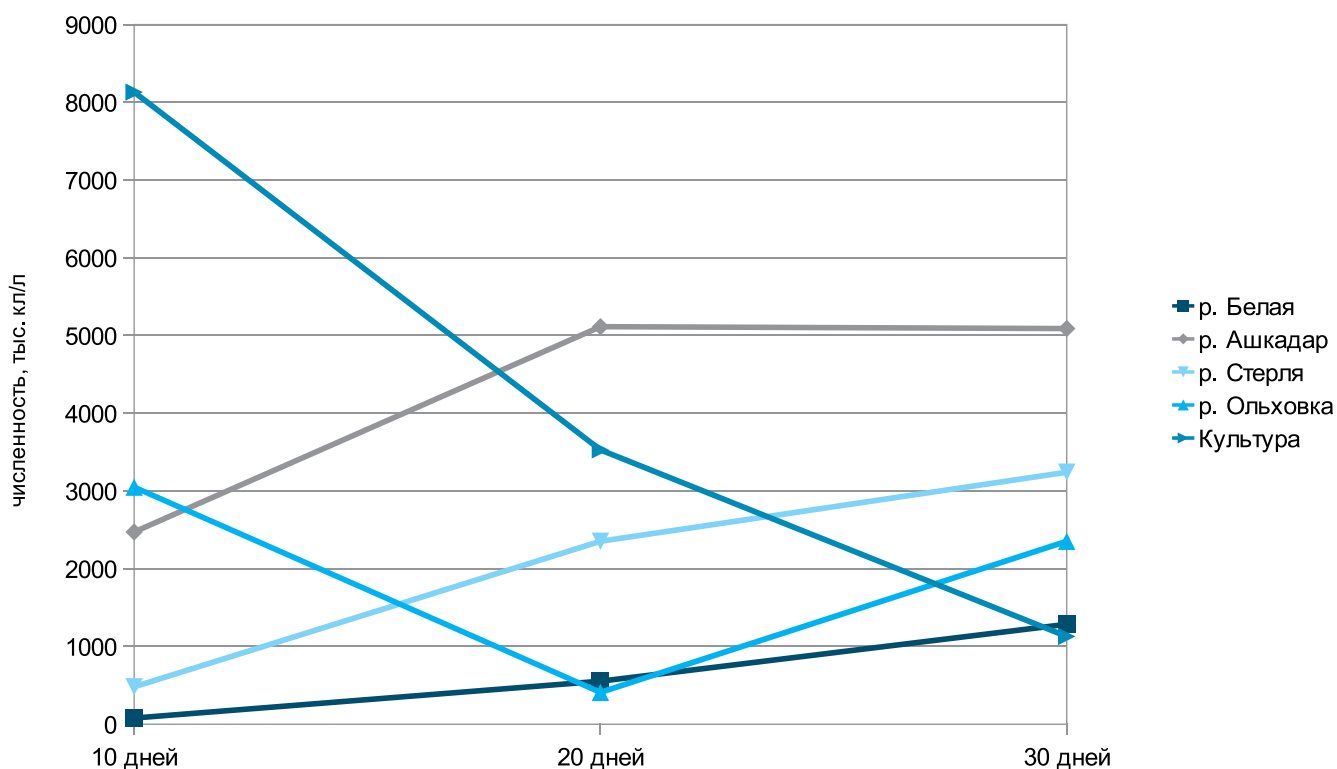


Рис. 4. Классификация рек на территории г. Стерлитамака по показателям численности *Meridion circulare* Ag.

Наибольшее видовое разнообразие отмечено в 2009 г., в 2011 г. наблюдается увеличение числа видов отдела Euglenozoa. В течение трех лет исследований доминирующими видами являлись *Tetrachlorella alternans* (G. Sm.) Korsch., *Nitzschia acicularis* (Kutz.) W. Sm., *Cyclotella comta* (Ehr.) Kutz., *Scenedesmus quadricauda* Breb., *Synechocystis aquatilis* Sauv., *Synedra ulna* (Nitzsch.) Ehr., *Scenedesmus perforatus* Lemm., *Scenedesmus opoliensis* P. Richt., *Chlorella vulgaris* Beijer., *Melosira granulata* (Ehr.) Ralfs in Prit., *Dactylococcopsis acicularis* Lemm.

Классификация по показателям численности выделил реку Белая и сгруппировал реки Ольховка и Стерля. Река Белая характеризуется также и наибольшей численностью и биомассой вторичного планктона. По результатам биотестирования с использованием культуры *Meridion circulare* Agardh и другим классификация по способности выделенных к более чистой реке. Ашкдр.

Литература

1. Kwadrans J. Use of benthic diatom communities to evaluate water quality in rivers of southern Poland / Kwadrans J., Eloranta P., Kawecka B.

Ключевые слова:

водоросли, цианобактерии, биотестирование, биоиндикация

et al. // Journal of Applied Physiology. 1988. V. 10 (107). P. 193–201.

2. Метрилы IV Всероссийской конф. по водной экологии, посвященной памяти Б.А. Флеров «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы» и школы-семинара «Современные методы исследования и оценки качества вод, состояния водных организмов и экосистем в условиях антропогенной нагрузки». В 2 частях. Борок, Изд-во РАН. 2011. Ч. 2. 265 с.

3. Вассер С.П. Водоросли. Справочник / Вассер С.П., Кондратьев Н.В., Мсюк Н.П. и др. // Киев: Наукова думка, 1989. 608 с.

4. Баринов С.С. Биоиндикация водорослей-индикаторов окружающей среды. / С.С. Баринов, О.В., Анисимов, П.А. Медведев. Тель-Авив: PilesStudio. 2006. 500 с.

5. <http://www.algaebase.org/browse/taxonomy>



F.B. Shkundina, G.R. Asadullina

ESTIMATION OF ECOLOGICAL STATE OF THE RIVERS IN THE STERLITAMAK TOWN BASED ON BIOASSAY RESULTS AND CLASSIFICATION OF ALGAE AND CYANOBACTERIA GROWTH

Planktonic algae and cyanobacteria of the rivers on the territory of the Sterlitamak town (Ural, Republic of Bashkortostan) are investigated. Ecological and geographical characteristics of algae and cyanobacteria species were analyzed to assess the ecological status. Quantity classification of the rivers was proposed also.

Key words: algae, cyanobacteria, bioassay, bioindication

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ процесс КОАГУЛЯЦИИ при ОЧИСТКЕ ВОДНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Для водно-технологических систем разработана экспериментальная методика определения дозы реагента и условий его ввода с использованием лазерной диагностики и электрометрии. Дана количественная оценка силы сцепления между частицами внутри коагуляционных структур. Определены критические значения касательных напряжений в потоке, при которых начинается разрушение коагуляционных структур. Результаты исследований использованы при создании гибких модулей для очистки производственно-ливневых сточных вод, а также для подготовки подпиточной воды для энергоблоков.

В связи с перепрофилированием ряда промышленных предприятий химической и смежных с ней отраслей и переходом этих предприятий на сброс доочищенными сточными водами [1-3] нагрязненными оборудованное, предназначенное для реагентной коагуляции, резко изменяется. Существующие схемы и оборудованное, рассчитанные на использование природной воды [4], не обеспечивают при этом необходимую степень очистки.

Определяющим фактором для реагентной коагуляции является быстрое смешение и качественное выделение взвешенных примесей из образующейся водно-технологической системы (ВТС) [5, 6].

Основными стадиями при реагентной коагуляции является смешение реагентов с образующейся ВТС, переход растворенных веществ в нерастворимые соединения, укрупнение агрегирующих твердых частиц и их выделение. Из-за неравномерности распределения реагентов наблюдается

флуктуация концентрации компонентов, температуры, плотности, вязкости в отдельных микрообъемах системы, что приводит к существенным перепадам концентраций реагентов, неоднородности состояний и результатов протекания процесса гидролиза, образования и оседания хлопьев. В связи с этим, точность дозировки реагента определяет конечный результат процесса: скорость отстоя осадка (коагуляция), степень уплотнения осадка (эффективный радиус частиц с учетом двойного электрического слоя), степень осветления очищенной ВТС (полнота коагуляции), фильтровальные свойства осадка (эффективный радиус частиц, размер пор, вязкость фильтрата).

При смешении реагентов с ВТС из-за неравномерного ввода реагентов не достигается необходимая степень их перемешивания, образуются зоны с избыточной и с недостаточной концентрацией коагулянта. Это приводит к передозировке реагентов, образованию и уносу мелкодисперсной взвеси с очищенной ВТС [8]. Управлению процессом образования твердой фазы оказывает решающее влияние на эффективность работы всего комплекс сооружений по переработке ВТС конструкция отстойника, tanks и фильтровальных [9]. Скорость оседания образующихся взвешенных веществ зависит не только от выбранной дозы коагулянта, но и от соблюдения требований проведения процесса:

равномерного перемешивания различных объемов перерабатываемой водной смеси и предотвращение коагулянта из-за слишком короткое время;

сохранения образующихся флоккул и создания благоприятных условий для их дальнейшего роста.

Применяют два режима перемешивания: быстрое — при вводе коагулянта в перерабатываемую водную смесь и медленное — при формировании и росте агрегатов в камере

А.А. Милованов,
спирит, ФГОУ
ВПО Московский
государственный
университет
инженерной экологии
(МГУИЭ)

М.А. Булатов,
доктор технических наук,
профессор, ФГОУ
ВПО МГУИЭ

М.Г. Беренгартен*,
кандидат химических наук,
профессор, ФГОУ
ВПО МГУИЭ

*Адрес для корреспонденции: berengarten@mail.ru

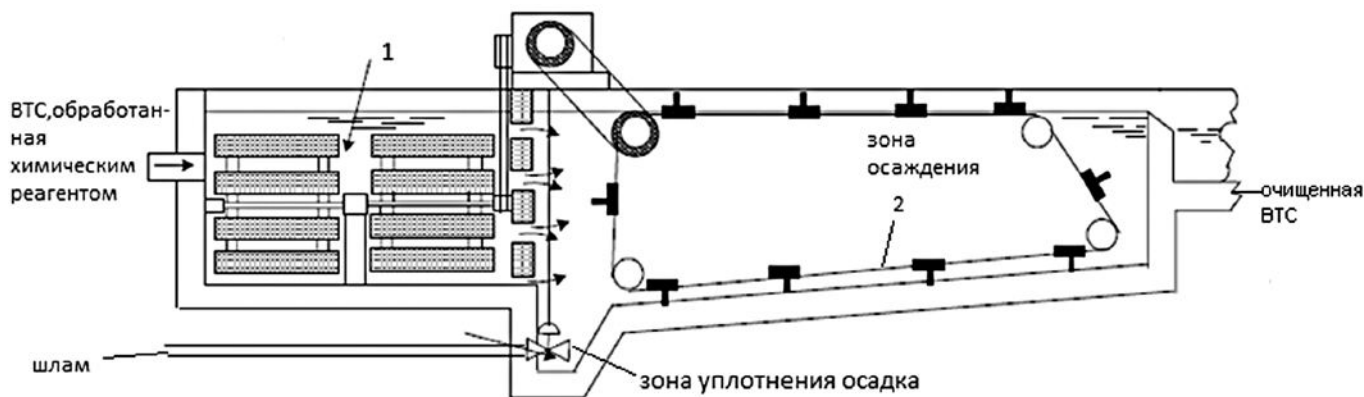


Рис. 1. Горизонтальный отстойник [10].
1 — камера хлопьеобразования. 2 — скребковое устройство.

хлопьеобразование. Однако в результате резкого перехода от высокоинтенсивного смешения к медленному перемешиванию в процессе хлопьеобразования в некоторых случаях хлопья приобретают рыхлую структуру и медленно оседают.

В настоящее время отсутствуют надёжные количественные зависимости, позволяющие рассчитать основные параметры камеры хлопьеобразования. Применяемые типовые, традиционные параметры хлопьеобразования гидравлического и механического типа, встроенные в отстойник (рис. 1) или расположенные в нижней части осветлителя из-за своего конструктивного несовершенства не могут обеспечить необходимых условий для эффективного хлопьеобразования [10, 11].

При прочих равных условиях геометрическая крупность осадка, и следовательно его количество в зоне уплотнения, зависит от дозы коагулянта и интенсивности его перемешивания с исходной ВТС. При этом в процессе гидроудаления мелких взвешенных частиц происходит взмучивание осадка и качество очистки ухудшается.

Смесители, используемые при коагуляции, должны обеспечить быстрое и равномерное перемешивание реагента с ВТС и регулирование скоростного градиента по длине канала таким образом, чтобы достичь благоприятных условий для флокулообразования и предотвращения их разрушения [17]. В этом смысле велика роль интенсивности и длительности перемешивания, уменьшающих неоднородность системы [12]. В статических реакторах в смесителях отсутствуют движущиеся перемешивающие устройства и при их эксплуатации значительно снижены энергетические

и материальные затраты на очистку по сравнению со смесителями с механическими перемешивающими устройствами [11, 13].

Влияние гидродинамических характеристик потока на соосаждение примесей при реагентной коагуляции

Технико-экономическая эффективность отделения твердой и жидкой фазы при осаждении и фильтрации в значительной мере зависит от процесса коагуляции [7].

Реагентный метод очистки должен обеспечить достаточно полное выделение растворённых примесей в виде нерастворимых осадков, быстрый отстой образующегося осадка и максимальное уплотнение шлама.

Очистка ВТС с использованием химических реагентов имеет ряд особенностей. Процесс зависит, в основном, от температур-

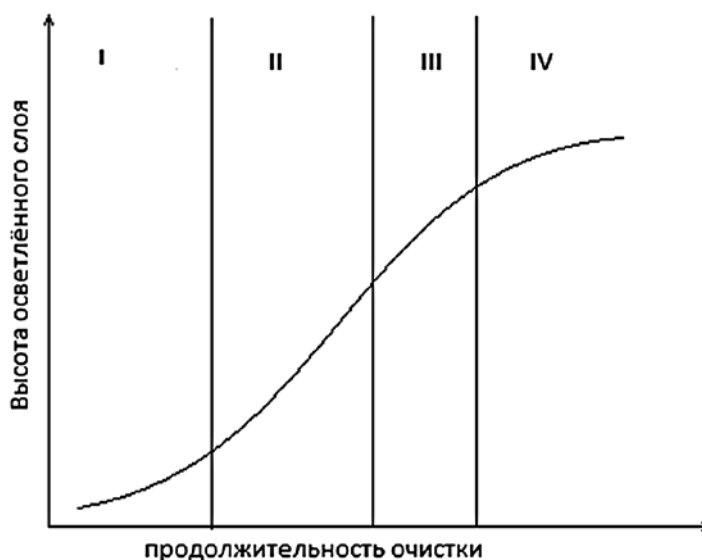


Рис. 2. Стадии процесса очистки:
 I — индукция; II — осаждение; III — созревание осадка; IV — уплотнение шлама.



туры, концентрации удляемых примесей используемого когулянт, рН, буферной ёмкости и солевого состава ВТС (катионов и анионов), также от присутствия зwitterной когуляционной взвеси. При прочих равных условиях эффективность процесса зависит от интенсивности перемешивания, с увеличением которой возрастает вероятность дробления образующихся агрегатов.

На седиментационной кривой (рис.2) период индукции I предстает в виде пологим участка, высота осветленного слоя составляет не более 10 % общей высоты слоя суспензии. На этой стадии происходит быстрое и равномерное распределение реагента в объеме образующейся ВТС.

При смешении с перерабатываемой водой когулянт гидролизует в течение нескольких секунд. На этой стадии протекают реакции гидролиза, образуются гидроксильные мостики и координационные связи между катионами и гидроксильной группой. Ядра гидроксидов алюминия могут адсорбировать растворенные ионы, образуя плотную часть двойного электрического слоя на поверхности коллоидной частицы. Консистенция, размер и плотность скопления частиц тесно связаны с силами, которые действуют между отдельными частицами в этом соединении. При коагуляции с неорганическими электролитами силы сцепления складываются исключительно из сил взаимодействия между частицами, входящими в состав флоккул. Образование агрегатов флокул определяется кинетическими закономерностями реакции коагуляции и седиментации (стадия II). Твердая фаза способствует созреванию осадка (стадия III). Рекристаллизационные процессы на этой стадии упорядочивают

кристаллическую структуру осадка. На стадии IV происходит уплотнение осадка. Появление твердой фазы запускает механизм «созревания осадка» — рекристаллизацию, оставшееся созревание, упорядочение кристаллической структуры.

Кинетика процесса характеризуется специфической кинетикой; при этом скорость процессов зависит от взаимодействия стадий, влияния последующих и предыдущих.

В работе [14-16] показано, что интенсивность перемешивания влияет на эффективность процесса очистки. В [16] осуществляли постепенный ввод хлорсодержащего химического реагента, минерального коагулянта и флокулянта при различных значениях скорости вращения. В [14, 15] исследовано влияние интенсивности перемешивания на процесс коагуляции, об эффективности процесса судили по скорости образования взвешенных флокул (стадия II, рис. 2).

Использование исследований методами существующих методик оценки дозы коагулянта [4] не позволяет установить непосредственную зависимость процесса образования флокул от гидродинамической обстановки, т.к. об эффективности процесса коагуляции судили не по кинетике флокулообразования на стадии I, по их образованию (стадия II, рис. 2), используя уравнение Стокса и не учитывая трение и соударение частиц при образовании.

В целях устранения недостатков существующих методик определения дозы коагулянта в работе проведены экспериментальные и теоретические исследования по разработке экспериментальной методики определения прочностных характеристик коагуляционных структур в движущемся потоке перерабатываемых ВТС. Авторами разработана установка смешения, позволяющая повысить эффективность коагуляции [17].

Для эффективного протекания коагуляции и дальнейшего осаждения скогулированных примесей необходимо обеспечить благоприятные условия для гидролиза коагулянтов и максимальной скорости образования мицелл и первичных агрегатов в первом этапе, также и большую скорость образования достаточно крупных и быстрооседающих хлопьев на последующем этапе. Для роста агрегатов следует создать такие условия, при которых уменьшится разрушение хлопьев и увеличатся их размеры. В решении данной задачи существенную роль играет гидродинамическая обстановка в процессе.

Перемешивание можно рассмотреть как способ интенсификации процессов распределения растворенных веществ, взвешенных частиц и теплоты, также диспергирования нерастворимых примесей путем введения их в вынужденное движение [18, 19]. Кинетическая энергия потока затрачивается на преодоление внутренних сил трения. При условии равномерного рассеяния энергии в объеме:

$$\Delta A_{\text{тр}} = \Delta E_k; \Delta A_{\text{тр}} = \Delta pV; \Delta p = \rho \Delta v_{\text{ср}}^2 / 2 \quad (1).$$

где: $A_{\text{тр}}$ – работа сил внутреннего трения, ΔE_k – кинетическая энергия, Δp – изменение динамического напора, $v_{\text{ср}}$ – средняя скорость потока, V – объем участка течения, ρ – плотность среды.

На каждый единичный объем области течения приходится одинаковое количество рассеиваемой кинетической энергии. Предположим, что в потоке присутствуют монодисперсные агрегаты единичного объема, пропорционального d_q^3 с энергией связи внутри агрегата U_n , где U – энергия единичного взаимодействия, n – число связей в единице объема:

$$\Delta E_k = \frac{\rho d^3 \Delta v_{\text{ср}}^2}{2} \quad (2).$$

Условие разрушения агрегата можно записать в виде:

$$\Delta E_k \geq U \cdot n \quad (3).$$

Максимальный размер агрегатов в турбулентном потоке жидкости определяется отношением сил динамического давления, стремящихся разрушить агрегаты, к силам связи внутри агрегата, оказывающим обратное действие. Для определения отношения этих сил из теории подобия для случая диспергирования капель или пузырьков можно записать:

$$We = \rho v^2 d_q / \sigma = \tau d_q / \sigma \quad (4)$$

где v'^2 – пульсационная составляющая скорости, τ – касательные напряжения на поверхности капли, σ – поверхностное натяжение.

По аналогии для случая разрушения агрегатов в турбулентном потоке можно записать критерий Вебера в виде:

$$We = \rho v^2 d_q / Un = \tau d_q / Un \quad (5)$$

Ключевые слова:

коагуляция, химические агрегаты, разрушение флокул, узел ввод

Для плоского ламинарного турбулентного течения выразим среднее по времени касательное напряжение в форме:

$$\tau = \rho (v + v_T) dv / dy \quad (6)$$

где v_T – коэффициент турбулентной вязкости.

Турбулентная вязкость, согласно теории Придтля, может быть выражена через пульсационную скорость как:

$$v_T = l_t v' \quad (7)$$

На основе выводов теории локальной изотропной турбулентности Колмогоров – Обухов – Пронизированных взаимосвязь между осредненными характеристиками турбулентных пульсаций и интенсивностью перемешивания. Согласно этой теории размерностей приводит к следующей зависимости:

$$(v')^2 = (E_0^\lambda \lambda)^{2/3} \quad (8)$$

где E_0^λ – средняя скорость турбулентной диссипации энергии, определяемая по формуле:

$$E_0^\lambda = N / (\rho V_{\text{ан}}) \quad (9)$$

где N – мощность, затрачиваемая на перемешивание, $V_{\text{ан}}$ – объем аппарата.

Для определения касательных напряжений, возникающих в аппарате, необходимо знать профиль скорости течения и значения коэффициента турбулентной вязкости.

Автором проведены исследования разрушения коагуляционных сульфатом алюминия частиц и определен прочностной обрзающимся агрегатов, также определен профиль скорости на примере аппарата с мешалкой по методике, предложенной в [20, 21].

Оценка сил сцепления между частицами

Гидроксиды ряда металлов (Al, Fe и т.п.) образуют в конденсированном состоянии коллоидные системы с чрезвычайно развитой внутренней поверхностью и весьма большим количеством химически связанной и свободной воды, что зависит не только от внешних условий, но и от природы металл-носителя. Коллоидные системы состоят из гигантских молекул гидроксидов металлов, имеющих нитевидную или ветвистую форму. Вследствие роста коагуляционных структур уменьшается их прочность. Образующаяся при разрушении

мелк я взвесь пр ктически не ко гулирует-ся. Потеря способности т ких дисперсных систем восст н влив ть исходную структуру после мех нического воздействия может быть объяснен потерей «хлопьями» своих дсорбционных и дгезионных свойств в результате «ст рения» конт ктной м ссы. При обр ботке ВТС ч стицы з грязнений ок зыв ются окружёнными ср внительно толстыми слоями продуктов гидролиз ко гулянт , и их поверхность утр чив ет индивиду льные свойств .

Обр зов ние ко гуляционной взвеси — сложный многоуровневый процесс, з висящий от многих ф кторов. Физико-химические предст вления об иер рхической структуре блочной коллоидной-химической кристаллиз ции про н лизиров ны в [23].

В результате гидролиз ко гулянт быстро выделяется высокодисперсная ф з . Ультр микрокристаллы гидроксид люминия уч ствуют в обр зов нии грег тов, где удержив ются, сохр няя подвижность относительно соседей. Ультр микрокристаллы входят в тесный конт кт друг с другом и ср ст ются в том случ е, если длительность пребывания в ориентиров нном состоянии дост точн для нукле ции. При

этом н пр вленн я нукле ция может осуществляться к к внутри флокулы (совокупности грег тов), т к и в межфлокульной грег ции.

Ниже приведен р счётн я оценк прочност и структуры, обр зов нной ч стиц ми (ультр микрокристаллы), между которыми действуют силы молекулярного взаимодействия н р сстояниях, соответствующих первому энергетическому минимуму потенциальной кривой взаимодействия. Вероятность ко гуляции ч стиц в обл сти вторичного энергетического м ксимум , был р рассмотрен в р боте [24].

Предельные зн чения мы р ссчитыв ли для модельной системы ш ров, обр зующих кубическую решётку и где верхняя ч стиц взаимодействует с четырьмя нижними ч стиц ми (рис. 3 б).

Зн чение U_{\min} энергии п рного взаимодействия ч стиц (грег тов), р ссчитанное для золя $Al(OH)_3$ в р створе электролит сульф т н трия при среднем р змере ч стиц $d_c = 1 \cdot 10^{-6}$ м, п р метре $A = 4,38 \cdot 10^{-20}$ Дж, температуре 293 К изменялось от $2 \cdot 10^{-19}$ до $2,0 \cdot 10^{-19}$ Дж в з висимости от изменения р сстояния между ч стиц ми.

Предпол г я, что в процессе деформ ции регулярность решетки (рис. 3) не изменяется, величины н пражения σ_0 р стяжения и τ_0 сдвиг пропорцион льны U_{\min} :

$$\sigma_0 = \frac{V_d}{V_r} \cdot 2\sqrt{3} \cdot U_{\min} \quad (10),$$

$$\tau_0 = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{V_d}{V_r} \cdot 2\sqrt{2} \cdot U_{\min} \quad (11),$$

где V_d — доля объем з ним емого дисперсной ф зой в грег те ($V_d = 0,26 \div 0,48$ [24]), V_r — объем дисперсной ч стицы.

Н пражения р стяжения и сдвиг составили 0,00516 и 0,00537 П , соответственно. Р зличие между эксперимент льно определенным зн чением н пражения сдвиг и р счётным, по-видимому, можно объяснить к к более длительным созрев нием ос дк и постепенным обр зов нием дополнительных водородных связей в структурной решетке после ее уплотнения, т к и изменением ионной силы и солевого сост в ВТС.

Разрушение осадка и расчёт допускаемых касательных напряжений в аппарате с мешалкой

При использов нии химических регентов мех низмы р зрушения ос дк , обр зующегося в объёме р створ и н гото-

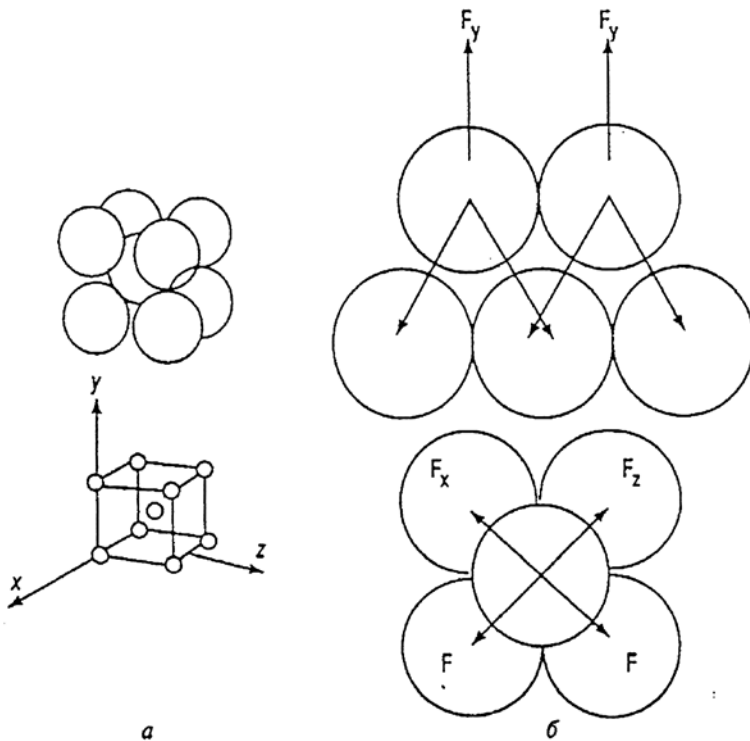


Рис. 3. Модельная система для расчета напряжений в осадке. а — упаковка твёрдых частиц; б — силы взаимодействия между частицами.

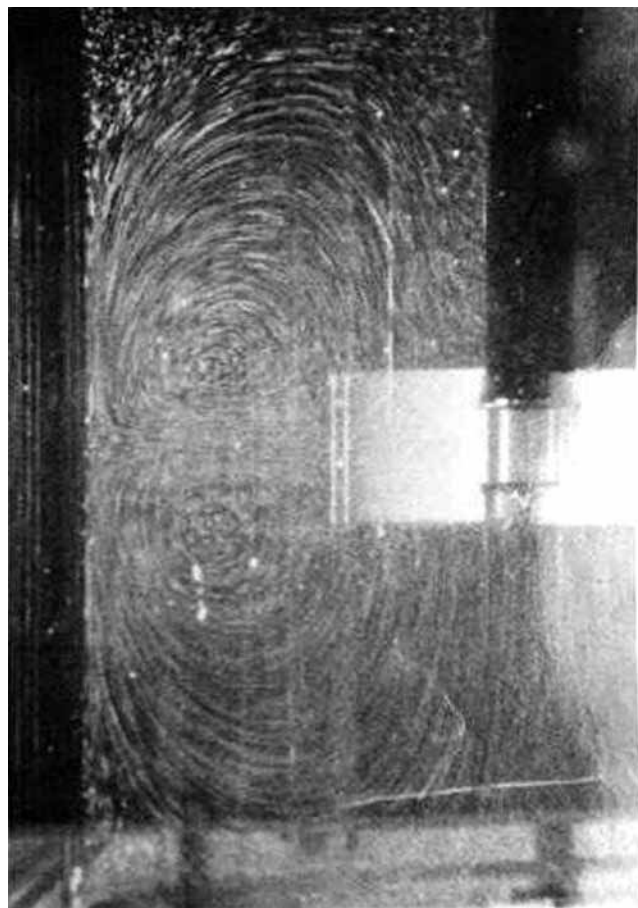


Рис. 4. Визуализация структуры потоков за лопастью мешалки.

вой поверхности (з тр вочных крист ллов) дост точно близки по своей природе. Устойчивость флокул, формирующихся н П ст дии (рис. 2) з висит от внутренних н пражений, возник ющих под действием внешних сил (сдвиговых усилий, т кже сил р стяжения или сж тия). Деформ ция флокул является результ том воздействия инерционных сил поток .

М ксим льный р змер флокул, обр зу ющихся в турбулентном потоке жидкости, определяется отношением сил дин миче ского д вления, стремящихся их р зрушить, к сил м внутренних связей между ч стиц ми, являющейся дисперсной ф зой. В первом приближении при мплитудных зн чениях турбулентных пульс ций д вления, превыш ющих прочность ко гуляционной структуры, р зрушение флокул можно оценить, используя критерий р зрушения Г. Для приближенной оценки момент р зрушения используют соотношение между к с тельными н пражениями $\tau_{кв}$, возник ющими в ядре поток , и пределом прочности флокул $\sigma_b^{эkv}$:

$$\Gamma' \sim \frac{\tau_{кас}}{\sigma_b^{эkv}} > 1,0$$

При использо вании ко гулянт сульф т люминия мы ср внив ли эксперимен т льные зн чения к с тельных н пражений с р счётными предельными зн чениями н пражений σ_0 р стяжения и τ_0 сдвиг .

Определение касательных напряжений связано со структурой потока в аппарате. Одной из н иболее хорошо изученных моделей для определения структуры поток является пп р т с меш кой. В первую очередь р зрушение флокул при перемещив нии будет происходить при их поп д нии внутрь турбулентных зон з лоп стями меш лки (рис. 4).

Для определения осреднённых зн чений к с тельных н пражений необходимо зн ть профиль скорости течения, обр зу ющийся при движении лоп сти, и зн чения коэффициент турбулентной вязкости (7).

Для опис ния профиля скорости предложен модель «комбинированного вихря», в основу которой положено предположение о существовании в пп р те трёх зон с р зличными з кон ми р спределения окружной скорости (рис. 5). В первой зоне, р сложенной в центр льной ч сти пп р т , происходит вр щение жидкости с постоянной угловой скоростью (зон вынужденного вихря). Н периферии пп р т предпол гается существование зоны свободного вихря, в которой углов я скорость жидкости изменяется обр тно пропорциона льно р диусу вр щения. Н гр нице этих

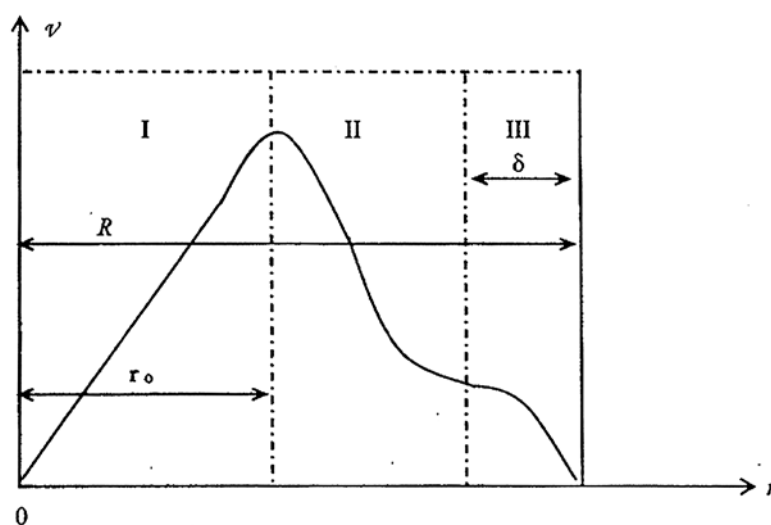


Рис. 5. Структура потока в аппарате. I — зона вынужденного вихря; II — переходная зона; III — зона свободного вихря [26].

двух зон предполагается существование третьей, переходной зоны.

Для расчёта окружной скорости в центре с помощью воспользуемся модельными предположениями, изложенными в [21].

Профиль скорости в первой области опишем в форме степенного ряда. Отрицательные первые четыре члена ряда, записываем:

$$v_1(r) = \omega_0 r (\psi_1 + \psi_2 \bar{r} + \psi_3 \bar{r}^2 + \psi_4 \bar{r}^3),$$

$$\frac{\omega_1(r)}{\omega_0} = (\psi_1 + \psi_2 \bar{r} + \psi_3 \bar{r}^2 + \psi_4 \bar{r}^3).$$

Во второй зоне ($r_0 < r < R$) (рис. 5) профиль окружных скоростей может быть представлен в виде:

$$v_2(r) = \frac{v_{r0} r_0}{r} \quad (12).$$

Значения коэффициентов полинома определены из условий непрерывности и условия сопряженности профилей. В результате:

$$\bar{v}_1(\bar{r}) = \bar{r}(\psi_1 \bar{r}^3 + \psi_2 \bar{r}^2 + 1) \quad \text{при } 0 \leq \bar{r} \leq 1,$$

$$\bar{v}_2(\bar{r}) = \frac{1 + \psi_1 + \psi_2}{\bar{r}} \quad \text{при } 1 \leq \bar{r} \leq R,$$

$$\psi_2 = -0.5 - 1.25\psi_1.$$

Для полного описания профиля скорости необходимо определить параметр ψ_1 , используя количественные соотношения для моментов. После подстановки получим для крутящего момента:

$$M_{кр} = Z_m \xi_m \rho \frac{\omega_0^2 r_0^5}{2}$$

$$(0.1 \psi_1^2 + 0.22 \psi_1 \psi_2 + 0.125 \psi_2^2).$$

Для момента сопротивления:

$$M_{корп} = \frac{\pi}{16} \frac{\lambda_T}{Re^{0.25}} \rho \omega_0^2 r_0^5 \gamma \bar{R} B_1^2$$

$$\bar{v}_{ср} = \frac{1}{\bar{R}} \left[\int_0^1 \bar{v}(\bar{r}) d\bar{r} + \int_1^{\bar{R}} \bar{v}(\bar{r}) d\bar{r} \right] = \frac{B_1}{2\bar{R}}$$

$$B_1 = 1 + 0.4\psi_1 + 0.5\psi_2 + 2(1 + \psi_1 + \psi_2) \ln \bar{R}$$

где $Z_m = 2$, $\xi_m = 2.2$ (для радиально-лопастных мешалок без разделяющего диска) - коэффициент, зависящий от высоты H и радиуса r .

Привняв значения моментов, нами получено решение системы и найдены параметры распределения окружной скорости ψ_1, ψ_2 .

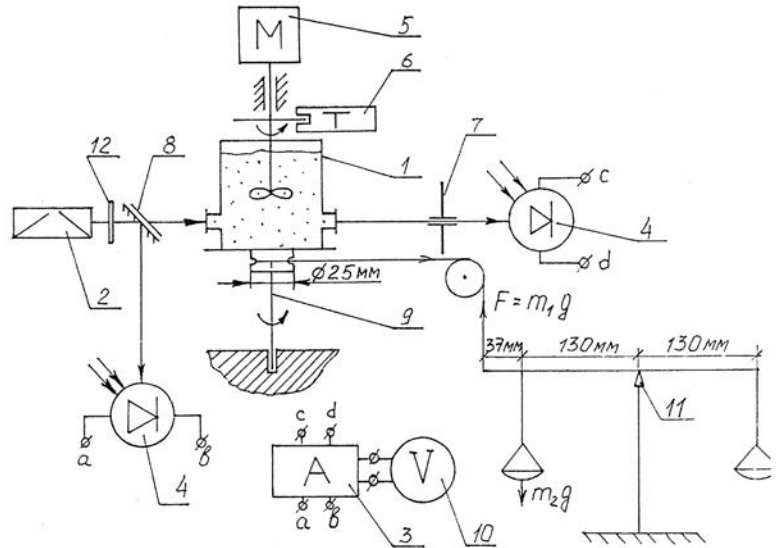


Рис. 6. Схема экспериментальной установки.

- 1 – экспериментальная ячейка;
- 2 – гелий-неоновый лазер;
- 3 – аналоговый усилитель;
- 4 – фотоприемник ФД24к;
- 5 – мотор с мешалкой (с переменной частотой вращения);
- 6 – тахометр;
- 7 – диафрагма;
- 8 – делитель светового потока;
- 9 – поворотный столик;
- 10 – вольтметр;
- 11 – весы и набор грузов;
- 12 – светофильтр.

Материалы и методы исследования

На экспериментальной установке (рис. 6) проведены исследования разрушения сульфатных люминофорных стержней и определена прочность образующихся стержней.

Экспериментальная ячейка (1) представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд, закрепленный на поворотном столике (9). В ячейке имелись два противоположно расположенных окошка, позволяющих лучу проходить диаметрально через объем исследуемой среды. Аналоговый усилитель (3) позволял преобразовывать разность токовых сигналов на двух входах пропорциональное значение напряжения в выходном канале, которое регистрировалось вольтметром. При одинаковых значениях тока на входах величина напряжения вольтметра равна нулю. При возникновении разности токов происходило пропорциональное

увеличение напряжения в выходном к н л с соответствующей полярностью. Предел изменения выходного сигнала составил ± 12 В. Поворотный столик через систему блоков связан с весами (11) для определения крутящего момента на валу мешалки. В качестве источника монохроматического пучка света использовался гелий-неоновый лазер (2). Светофильтр (12) служил для ослабления пучка света, испускаемого лазером. Делитель светового потока (8) позволял разделить световой поток и направить одну его часть на датчик сравнения (4), другую – в экспериментальную ячейку и основной фотоприемник (4). Скорость вращения перемешивающего устройства (5) изменяли в зависимости от условий эксперимента. В эксперименте использовались светодиоды ФД24к, имеющие линейную люксометрическую характеристику в широком диапазоне. Для изменения частоты вращения мешалки использовался мотор с регулируемой частотой вращения. Частоту вращения вала мешалки изменяли путем увеличения или уменьшения величины сопротивления, включенного параллельно цепи возбуждения ротора. Для измерения числа оборотов использовался тахометр (6), преобразующий световые импульсы в электрические. Частоту импульсов сравнивали с заданной частотой и рассчитывали число оборотов в единицу времени.

Приготовление модельной среды. Модельной средой для экспериментов служила мелкодисперсная суспензия талька в дистиллированной воде с концентрацией 7 мг/л.

Суспензию готовили следующим образом. Тальк тщательно перемешивали с дистиллированной водой с последующим отстаиванием. В результате крупные части-

цы талька оседали, в результате оставалась мелкодисперсная суспензия, способная находиться во взвешенном состоянии длительное время. Концентрацию талька определяли весовым методом. Оптимальная величина $\rho_{\text{Н}} = 8$. В качестве когулянта использовался 5% (м.с.) раствор сульфата алюминия $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O]$ с плотностью $\rho = 1025 \text{ кг/м}^3$.

Методика проведения эксперимента. Экспериментальное исследование проводилось в два этапа:

- определение зависимости крутящего момента от частоты вращения мешалки;
- определение величины рассеяния светового пучка, проходящего через модельную среду в зависимости от частоты вращения мешалки.

Крутящий момент $M_{\text{в.л}}$. Согласно закону равенства моментов:

$$h_1 m_1 = h_2 m_2 \quad (13)$$

$$m_1 = 130 \frac{m_2}{167} = 0.778 \cdot m_2,$$

где 130 мм и 167 мм – плечи, к которым приложены уравновешивающие силы.

Момент на валу:

$$M_{\text{в.л}} = m_1 g r_{\text{в.л}},$$

где $z_{\text{б.с.и}} = 12.5$ мм; $g = 9.8$ м/с²

Полученная зависимость представлена на рис. 7.

С увеличением частоты вращения момент сил трения на валу возрастает. При $n > 300$ об/мин угол наклона зависимости момента сил сопротивления от частоты вращения резко увеличился. Это может быть связано с увеличением размеров вихревых турбулентных зон лопастями мешалки. При вращении с частотой менее 300 об/мин лопастями мешалки образуются турбулентные вихревые зоны, которые затухают, не достигая стенок ячейки.

При вращении с частотой более 500 об/мин начинает проявляться эффект воронкообразования.

Результаты и их обсуждение

При вращательном движении жидкости относительно оси вращения (рис. 5) условие равновесия моментов может быть выполнено в форме равенства крутящего момента, приложенного к жидкости при движении лопастей мешалки, и моменту сопротивления на стенках и днище аппарата. В ходе эксперимента путем подбор соответ-

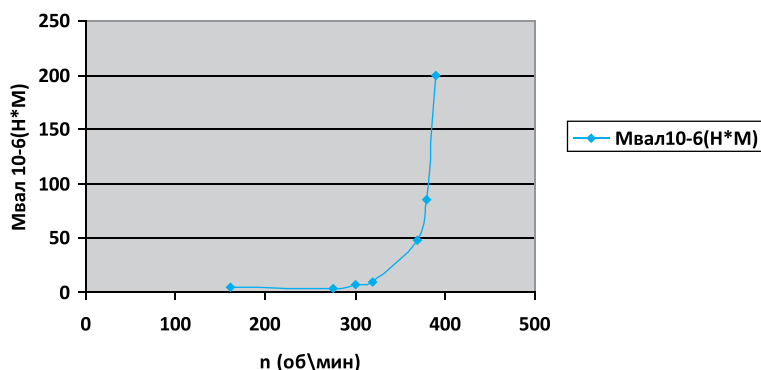


Рис. 7. Зависимость крутящего момента на валу мешалки от числа оборотов мешалки $M_{\text{вал}} = f(n)$.

Таблица 1

Значение крутящего момента на валу

Ч стот вращения в л меш лки n_0 (об/мин)	М сс ур вновешив ющего груз m_2 (г)	М сс груз , действующ я н шкив поворотного столика m_1 (г)	Крутящий момент на валу $M_{вал}$ (нм)
162	0,05	0,0389	$4,8 \cdot 10^{-6}$
175	0,15	0,1167	$14,3 \cdot 10^{-6}$ j
220	0,04	0,0311	$3,8 \cdot 10^{-6}$
275	0,04	0,0311	$3,8 \cdot 10^{-6}$
300	0,07	0,0545	$6,7 \cdot 10^{-6}$
310	0,27	0,2101	$26,7 \cdot 10^{-6}$
320	0,10	0,0778	$9,5 \cdot 10^{-6}$
360	0,70	0,5446	$66,7 \cdot 10^{-6}$
370	0,51	0,3968	$48,6 \cdot 10^{-6}$
380	0,90	0,7002	$85,8 \cdot 10^{-6}$
390	2,10	1,6338	$200,1 \cdot 10^{-6}$
440	2,10	1,6338	$200,1 \cdot 10^{-6}$
450	0,86	0,6691	$81,9 \cdot 10^{-6}$

ствующего груз н ч шке весов определяли значения крутящего момент и момент , созд в емого силой тяжести груз (т бл. 1).

Н *рис. 8* предст влен профиль окружной скорости жидкости, р ссчит нный. по величине крутящего момент н в лу меш лки при числе оборотов $n = 100$, соответствующее н ч лу процесс р зрушения флокул.

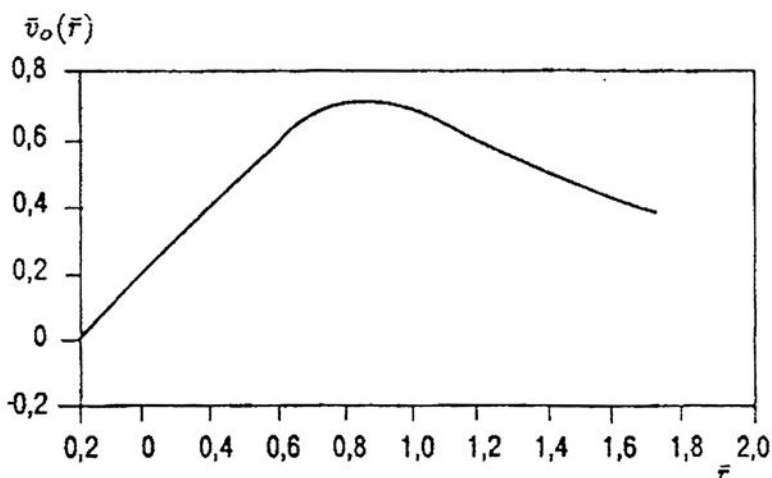


Рис. 8. Профиль окружной скорости.

$$\text{где } \bar{v}(\bar{r}) = \frac{v(r)}{\omega_0 r_0};$$

ω_0 — углов я скорость р ди льно-лоп стной меш лки и её р диус

$$\bar{r} = \frac{r}{r_0}$$

Второй эт п эксперимент з ключ ля в определении величины р ссеяния светового пучк , проходящего через модельную среду. В соответствии с з коном Бугер - Л мберт -Бер интенсивность светового поток з висит от числ и р змеров ч стиц:

$$J_{пр} = J_0 \exp(-\pi \cdot r_2 \cdot N \cdot l_{опт}),$$

где $J_{пр}$ — интенсивность проходящего светового пучк ; J_0 — интенсивность п д ющего пучк свет ; r_2 — р диус ч стиц (м); N — концентр ция ч стиц; $l_{опт}$ — оптическ я толщин среды (м).

По изменению интенсивности проходящего светового поток во времени (*рис. 9*) судили о р змере и концентр ции ч стиц.

К к видно из *рис. 9*, с увеличением скорости перемешив ния в объёме воз р ст ет количество мелких ч стиц и р с-

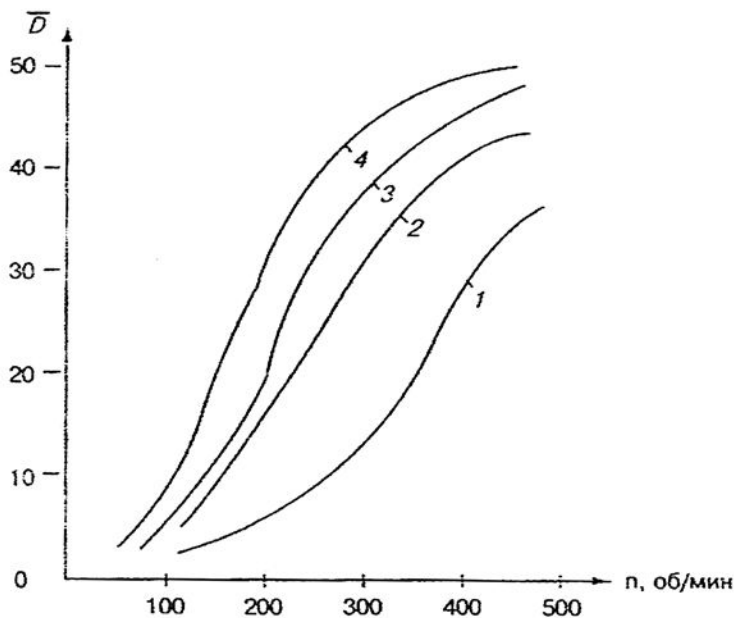


Рис. 9. Изменение относительной оптической плотности в зависимости от числа оборотов мешалки n при различных дозах коагулянта: 1- 10мг/л; 2 - 14мг/л; 3 - 20мг/л; 4 - 30мг/л.

сеяние светового пучка увеличиваются. При замедлении скорости перемешивания частицы начинают коагулировать, их размеры увеличиваются, число агрегатов уменьшается. На рис. 10 представлены данные дисперсного анализа, полученные с использованием счётчика субмикронных частиц «Horiba Sana-700» при числе оборотов мешалки $n = 90$ об/мин (плотность среды $1,00 \text{ г/см}^3$, вязкость $1,00 \text{ сПз}$, плотность частиц $1,10 \text{ г/см}^3$, максимальный диаметр частиц 100 мкм , минимальный диаметр частиц $5,00 \text{ мкм}$). Измерения прово-

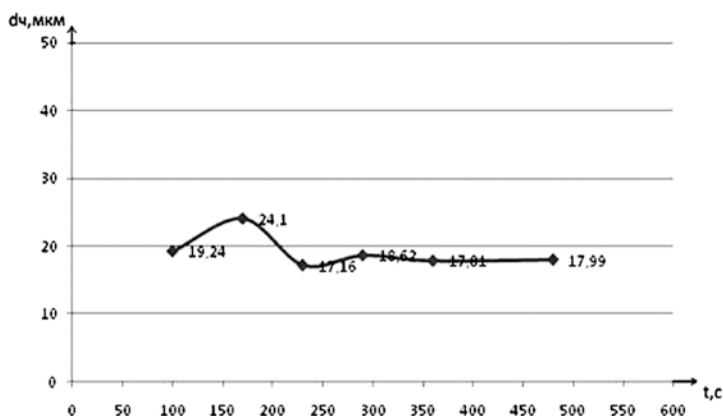


Рис. 10. Изменение среднего диаметра частиц d_c во времени.

дили в режиме MULTI-2 (станционный режим совмещения с переменным), ускорение 480 об/мин).

Изучение процесса коагуляции проводилось в турбулентной зоне, что предполагает образование устойчивых турбулентных зон зонами мешалки. С большой степенью вероятности можно предположить, что разрушение агрегатов будет происходить при попадании их внутрь турбулентных зон или на их границе. В ячейке, таким образом, будут протекать два конкурирующих процесса: коагуляция в основном объеме и разрушение агрегатов в турбулентных зонах. При преобладании процесса коагуляции мутность раствора должна уменьшаться. При разрушении агрегатов она увеличится, интенсивность проходящего светового пучка падет. Минимальные значения мутности, как видно из графиков, соответствуют наименьшим числам оборотов $n = 100 \text{ об/мин}$. При увеличении частоты вращения мешалки происходило полное увеличение мутности. С повышением частоты вращения мешалки выше 100 об/мин преобладает процесс разрушения агрегатов. Оптимальными условиями перемешивания для исследуемых концентраций коагулянта $10-30 \text{ мг/л}$ является значение $n = 95-120 \text{ об/мин}$. При этих частотах вращения мешалки наблюдается минимальное значение мутности. В табл. 2 приведены рассчитанные значения $\tau_{к.с.}$, соответствующие началу процесса разрушения флоккул.

Полученные результаты согласуются с данными [14]. Интенсивность перемешивания при использовании сульфата алюминия в качестве коагулянта ограничена числом Рейнольдса центробежного $Re_c \leq 100$ [2]. При этих условиях размер флоккул может достигать значений нескольких миллиметров. Скорость оседания таких агрегатов увеличится и степень очистки возрастет.

Используя критические значения напряжений для данной суспензии, по приведенной методике рассчитываются геометрические размеры и частота вращения мешалки для промышленного реактора-смесителя.

Результаты исследования использованы при создании шлюзовых камер и статических смесителей в системах переработки промышленно-ливневых сточных вод на Котляково-Коломенских и Войковских очистных сооружениях, также в системах подготовки подпиточной воды для энергоблоков [27].

Таблица 2

Рассчитанные значения $\tau_{кас}$

п, об/мин	v (г), м/с	ε_{max} , Вт/кг	$v_{тр}$, м ² /с	$\tau_{кас,П}$
100	0,0463	0,0798	$1,07 \cdot 10^{-4}$	0,8
220	0,1029	0,8765	$2,38 \cdot 10^{-4}$	3,9
300	0,1403	2,2218	$3,24 \cdot 10^{-4}$	7,2
320	0,1491	2,6666	$3,45 \cdot 10^{-4}$	8,13
360	0,1611	3,3637	$3,73 \cdot 10^{-4}$	10,1
380	0,1688	3,8694	$3,90 \cdot 10^{-4}$	11,2
440	0,1872	5,2777	$4,33 \cdot 10^{-4}$	14,5

Заключение

Исследовано влияние структуры потока на процесс коагуляции. Проведен экспериментально-методический расчет прочностных характеристик коагуляционных структур и определения дозы коагулянта устьевых переломков ВТС.

Проанализирована устойчивость коагуляционных структур в зависимости от гидродинамических параметров потока. Полученные результаты позволяют расширить возможности вычислительного эксперимента по моделированию гидродинамики и расчету стеческих реакторов-смесителей.

Авторы выражают благодарность к.т.н., доценту МГУИЭ Карлову С.П. за техническую помощь в проведении дисперсного анализа и к.т.н., доценту МГУИЭ Орлову В.А. за предоставленные результаты исследований по визуализации структуры потоков в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами.

Литература

1. Беренгартен М.Г. Расчеты технологии очистки технологических и сбросных стоков в производстве кремнеземных материалов / М.Г. Беренгартен, Е.С. Гуляев, М.И. Ключенков, П.П. Михирнов // Водочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2010. № 8. С.34-38.
2. Булатов М.А. Комплексная переработка многокомпонентных жидких систем (Теория и техника

управления процессом очистки). М.: Мир, 2009. 302 с.

3. Беренгартен М.Г. Временные схемы очистки сточных вод производства стекловолокна / М.Г. Беренгартен, Е.С. Гуляев // Водоснабжение, химия и экология. 2012. № 1. С. 32-39.
4. Водоснабжение, напорные сети и сооружения. СНиП 2.04.02-84 // Государственный комитет СССР по делам строительства. М.: Стройиздат, 1985. 134 с.
5. Милованов А.А. Очистка сточных вод на очистных сооружениях / А.А. Милованов, М.А. Булатов, А.В. Кочуров и др. // Экология и промышленность. 1997. Вып.8. С. 22-26.
6. Кочуров А.В. Внедрение новых конструктивных решений на очистных сооружениях МГУП «Промотходы» / А.В. Кочуров, А.А. Милованов, В.И. Воронов и др. // Чистый город. 1999. Вып. 4(8). С. 35-40.
7. Casares J.J. Analyses and evaluation of a wastewater treatment plant model by stochastic optimization / Casares J.J., Kodriguez J. // Appl. Math. Model. 1989. V. 13, Iss. 7. P. 420-424.
8. Гетманцев С.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В. Гетманцев, И.А. Нечев, Л.В. Гандурин. М.: Изд-во «АСВ». 2008. 272 с.
9. Eremeev B.B. A vacuum filter used to dewater sediment from industrial effluents / Eremeev B.B. Pikulin Yu.G., Bulatov M.A. // Chem. Petrol. Engin. 2003. V. 139. P/ 669-671/
10. EPA., Water Treatment Manuals Coagulation, Filtration & Clarification, электронный ресурс: www.epa.ie
11. Методические рекомендации по обеспечению выполнения требований санитарных правил и норм СанПиН 2.1.4.559-96 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества водопроводных сетей при очистке природных вод // Госстрой России НИИ Коммунального водоснабжения и очистки воды. МДС 40-3.2000 расчеты под руководством д.т.н. В.Л. Дригинского и других авторов НИИ КВОВ 2000 год утверждены постановлением Госстроя России
12. Генералов М.Б. Основные процессы и параметры технологии промышленных взрывчатых веществ. М.: Академкнига, 2004. 397 с.
13. Применение стеческих смесителей в системах водоочистки ТЭЦ. Морданов С.В. / С.В. Морданов, В.А. Никулин, С.С. Пещур, С.Н. Сыромятников. Екатеринбург: ЗАО ИК «Химические системы», 2011 год, Электронный ресурс: www.chems.ru/docs/offer/pss.doc
14. Rylov N.N. Optimization of hydrodynamic treatment regime in the processes of sorption-flocculation water purification from organic components / Rylov N.N.,

Maes A., Korolyov V.J. // Colloid Surface. A. 2000. V. 175. № 3. P. 371-381.

15. Моисеев А.В. Интенсификация процессов коагуляции и флокуляции природных вод за счет регулируемого механического перемешивания в смесителях и кмерных хлопьеобразователях очистных сооружений. // Автореф. канд. техн. наук. М., 2005. 16 с.

16. Пат. № 2193016 РФ Михайлов В.А., Баринов М.Ю., Борисов Е.В. К методике пробного коагулирования

17. Пат. №2142431 РФ Булатов М.А. Милованов А.А. Статический смеситель Б.И. №3 1999 Вып.34.

18. Рейнольдс А. Дж. Турбулентные течения в инженерных приложениях. М.: Энергия, 1979. 408 с.

19. Френкель Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во АН СССР, 1967. 492 с.

20. Муллер В.М. Теория обртимой коагуляции. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 5. С. 634-647.

21. Braginsky L.N. Kinetics of break-up and coalescence of drops in mixing vessels / Braginsky L.N., Kotov Y.V. // Sci Rep., CHISA-1, 1993. Prague, P. сборник докладов

22. Бринский Л.Н. / Л.Н. Бринский, В.И. Бегчев, В.П. Глухов, Л.Н. Глухов / Одроблении

кпель при механическом перемешивании / Теор. осн. хим. технол. 1971. Т. 5. № 3. С. 446-452.

23. Холпнов Л.П. Блочная коллоидно-химическая кристаллизация / Л.П. Холпнов, Б.В. Гусев. М.: Изд-во «Нучный мир», 2009. 39 с.

24. Бенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Нуч, 1977. 357 с.

25. Дерягин Б.В., Лидур Л.Д. Теория устойчивости сильнозряженных лиофобных зелей и слипания сильнозряженных частиц в рстворех электролитов // Журн. эксперим. теорет. физ. 1945. Т. 15. Вып. 11. С. 663-680.

26. Гросов Л.А. Повышение технологической эффективности ппртов вихревого типа в системех зоочистки. Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 2010. 15-16с.

27. Рзрботка ппртурно-технологического оформления процессов в системе «гз – жидкость – твердое». Булатов М.А., Бондрев Т.И. и др. Отчет по НИР (н/з №11) № 02200200570, 2002г.



A.A. Milovanov, M.A. Bulatov, M.G. Berengarten,

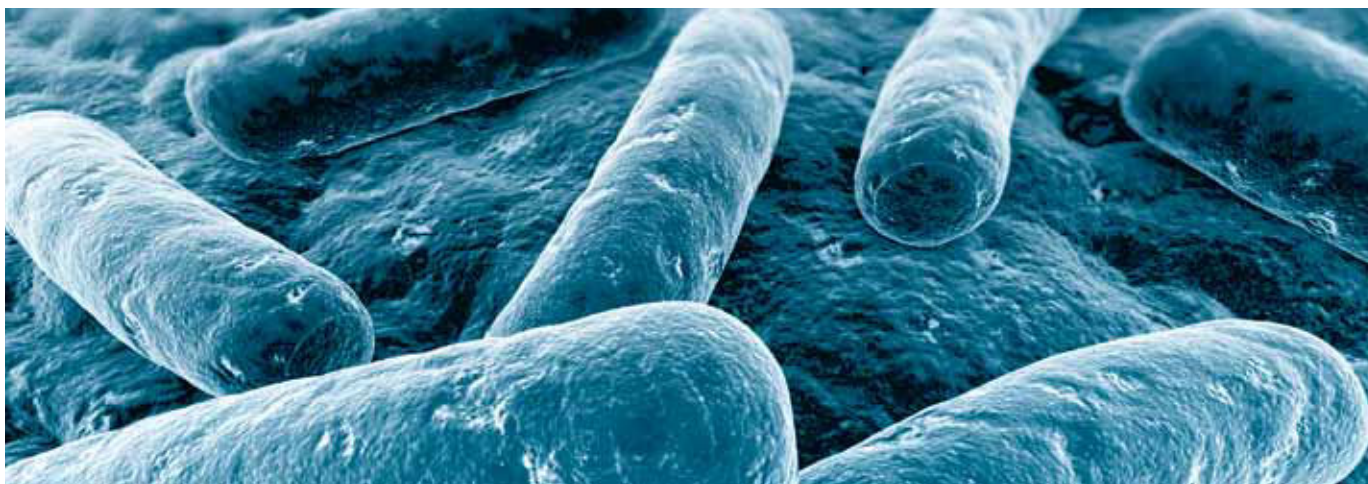
INTENSIFICATION OF COAGULATION PROCESS DURING CLEANING OF WATER-TECHNOLOGICAL SYSTEMS

Experimental methodology of reagent dose determination and input conditions based on laser diagnostics and electrometry was developed for water-technological systems. Quantitative estimation of aggregative forces between particles inside coagulation structures was given. Critical values of internal shear causing destruction of the coagulation structures were detected. Results of this research were used for construction of flexible module applied for cleaning of open drains and feed water treatment for power-generating unit.

Key words: coagulation, chemical reagents, floccule destruction, input center.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ БАКТЕРИЙ *GLUCONOBACTER OXYDANS* НА АНОДЕ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Разработан макет биотопливного элемента (БТЭ) на основе бактериальных клеток *Glucanobacter oxydans* иммобилизованных на поверхности анода в химически модифицированный поливиниловый спирт (ПВС). Проведена оценка каталитической эффективности ферментных систем бактерий на различных стадиях роста микробной популяции в условиях работы БТЭ. Долговременная стабильность разработанных биоэлектродов составила 7 суток, мощность биотопливного элемента – 200 мкВт/м². Использование отходов бродильных производств в качестве субстрата позволило увеличить генерируемый потенциал до 25% по сравнению с использованием глюкозы. Макет БТЭ может рассматриваться как основа для создания источника электроэнергии, позволяющего увеличить чистоту окружающей среды за счет окисления отходов биотехнологических производств.



Введение

Биотопливные элементы (БТЭ) являются многообещающим альтернативным источником электрической энергии. В отличие от химических топливных элементов, использующих водород или метанол как топливо, в БТЭ топливом служат органические доноры электронов – вещества, обладающие большим запасом химической энергии, но пассивные в электрохимическом отношении. Отличительная особенность БТЭ – биокаталитическая активность электродных реакций, в то время как в химических топливных элементах электродную кинети-

П.Р. Минайчева*,
спиристка -
федеральный центр
Естественно-
научного фило-
логического факультета,
ФГБОУ ВПО Тульский
государственный
университет

ку определяют каталитические процессы, включающие окисление органических соединений, в том числе метанола [1]. Кроме того, возрастает интерес к БТЭ обусловлен возможностью использования в качестве субстратов веществ, являющихся отходами биотехнологических производств. Это связано с тем, что микроорганизмы или их ферменты способны к деградации достаточно широкого круга низко- и высокомолекулярных органических соединений. Следовательно, кроме энергетических, БТЭ способны решать и экологические проблемы [2].

Основой БТЭ является биокаталитический процесс, в ходе которого могут выступать целые клетки микроорганизмов. Их использование в качестве биокаталитических элементов БТЭ устраняет необходимость выделения инди-

*Адрес для корреспонденции: polina.minaycheva@gmail.com

виду льных ферментов и позволяет ктивному биотери лу р бот ть в условиях, близких к их естественной среде и, следовательно, с более высокой производительностью. Выбор микроорганизмов для БТЭ определяется рядом ф кторов, гл вными из которых являются простот культивирования, спектр используемых субстр тов и эффективность их окисления. Использование, например, дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* основ но н их неп тогенности и доступности. Одно ко применение эукариотических клеток дрожжей в БТЭ огр ничено сложностями их внутренней орг низ ции. Т к, окислительно-восст новительные процессы, связ нные с дегр д цией субстр тов, происходят, в основном, в митохондриях [4], которые в клетке окружены мембр ной, созд ющей дополнительное препятствие для тр нспорт меди тор к ре кционному центр м. Следует отметить, что эффективность конверсии энергии в электричество для эукариотических клеток обычно сост вляет ~ 40 %, для прокарриотов эт величин может достиг ть ~50-65 %, для некоторых микроорганизмов (т ких, к к *Proteus vulgaris* и *Esheria coli*) — вплоть до 70-80 % [3]. Т к, опис н БТЭ н основе *Proteus vulgaris*, где в к честве меди тор электронного тр нспорт использов ля тионин, субстр том являл сь глюкоз . Р звив емый потенциал сост влял 350 мВ при токе 4 мкА/см². [4]. Микроорганизмы *Esheria coli* применялись в сочет нии с меди тором (нейтр льным крсным) и субстр том (уксусной кислотой), р звив емый потенциал сост влял 250 мВ при токе 1 мкА/см² [5]. Одно ко гл вным недостатком опис нных выше микроорганизмов является лок лиз ция ферментов в цитопл зме, что существенно з трудняет доступ субстр т и меди тор к ктивным центр м окислительно-восст новительных ферментов. Одними из перспективных микроорганизмов, н основе которых возможно созд ние БТЭ, являются б ктерии *Gluconobacter oxydans* subsp. *industrius*. Д нные микроорганизмы обл д ют уникальной орг низ цией мет болической системы, х р ктеризующейся мембр нной лок лиз цией основных ферментов клеточного мет болизм — дегидроген з, осуществляющих неполное окисление углеродных субстр тов, что обеспечив ет легкий доступ меди тор к ктивным центр м фермент [6]. Еще одним достоинством этих микроорганизмов является широкий спектр окисляемых субстр тов, в который входят углеводы и спирты [7].

С.В. Алферов,

к ндид т химических н ук, доцент к федры биотехнологии Естественно-н учного ф -культет , ФГБОУ ВПО Тульский госуд рственный университет

В.А. Арляпов,

к ндид т химических н ук, доцент к федры химии Естественно-н учного ф -культет , ФГБОУ ВПО Тульский госуд рственный университет

В.А. Алферов,

к ндид т химических н ук, профессор к федры химии Естественно-н учного ф -культет , ФГБОУ ВПО Тульский госуд рственный университет

А.Н. Решетилов,

доктор химических н ук, профессор, з ведущий л -бор торией биосенсоров, ФГБУН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрабин Российской к -демии н ук

Предложенные к н стоящему времени модели БТЭ отлич ются по конструкциям, используемым м тери л м и субстр т м. Одним из перспективных н пр влений по увеличению долговременной р боты и мощности БТЭ является иммобилиз ция биок т лиз тор н поверхности нод . В к честве м триц для иммобилиз ции клеток б ктерий или ферментов используются г роз , поли нилин [8], золь-гель м трицы и м трицы из углеродных н оч стиц [9]. Одно ко эти способы имеют ряд недостатков. Т к, при полимериз ции нилин н ноде невозможен одновременн я иммобилиз ция фермент , поскольку процесс протек ет в сильноокислой среде [10], м трицы из углеродных ч стиц и золь-гель м трицы дорогостоящи. Перспективным методом иммобилиз ции клеток микроорганизмов в БТЭ является включение в гель н основе поливинилового спирт (ПВС). ПВС химически ст билен, нетоксичен и биосовместим [11], что обусл влет эффективное использование полимера в к честве м трицы для иммобилиз ции клеток микроорганизмов. Одно ко для иммобилиз ции микроорганизмов н гр фитовых электрод х БТЭ ПВС м ло пригоден, т к к в виде тонких пленок гель обл д ет низкой мех нической прочностью. Известны методики получения мех нически устойчивых гелей ПВС путем использования УФ-облучения [12], воздействия р створ борной кислоты [13] и сополимериз ции с N-винилпиридином [14]. Одно ко опис нные методы сопряжены с использованием ре гентов или условий ре кции, ок зыв ющих негативное влияние н живые микроорганизмы и приводящих к снижению энергетических х р ктеристик БТЭ. Новым подходом при иммобилиз ции микроорганизмов является использование N-винилпирролидон для модифик ции ПВС [15]. N-винилпирролидон не только пр ктически нетоксичен, но и повышает ктивность ферментных систем некоторых микроорганизмов [16]. Иммобилиз ция б ктерий *G. oxydans* в ПВС, химически модифицироанный N-винилпирролидоном н поверхности нод БТЭ является в жным эт пом, позволяющим в перспективе созд ть проточную систему и увеличить долговременную ст бильность БТЭ.

Целью д нной р боты являлось определение п р метров р боты БТЭ н основе иммобилизов нных б ктерий *G. oxydans* в химически модифицироанный ПВС н поверхности гр фитовых электродов.

Материалы и методы исследования

Культивирование клеток микроорганизмов

В работе использовались бактерии *G. oxydans* subsp. *industrius* (ВКМ В-1280) из Всероссийской коллекции микроорганизмов низов Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбин РАН, г. Пущино. Культивирование бактерий проводили в питательной среде следующего состава: D-сорбит — 200 г/л; дрожжевой экстракт — 20 г/л; объем среды 100 мл, pH среды 5,2–5,5, при температуре 28 °С в течение 18 ч. Клетки собирали центрифугированием на центрифуге Avanti J-30I («Beckman Coulter, Inc», США) при 12000 об/мин 10 мин. и отмыли двукратно 20 мМ трифосфатным буферным раствором с pH 6,0. Осевшие клетки ресуспендировали в новой порции буферного раствора и центрифугировали на центрифуге Eppendorf 5417 C/R («Eppendorf», Германия) 10 мин при 12000 об/мин. Полученные осадки в микропробирках подсушивали на воздухе, для каждой серии опытов в качестве биокатализатора в БТЭ использовалась новая порция клеток (на различных стадиях роста), размерных 30 мМ трифосфатного буфера (pH 6,0) в соотношении 1:3 (мг сырого веса / мкл).

Получение кривой роста микроорганизмов

Культивирование бактерий *G. oxydans* проводили путем перекрытия интервалов времени, в течение которых оценивалась оптическая плотность бактериальной культуры. Кривую роста микроорганизмов регистрировали спектрофотометрическим методом, измеряя зависимость оптической плотности культуральной жидкости от времени культивирования. Регистрацию оптической плотности суспензии проводили на спектрофотометре СФ-103 («Аквилон», Россия) при длине волны 540 нм и толщине кюветы 1 см относительно кюветы с дистиллированной водой. Измерения повторяли каждые 2 ч в течение 2 сут.

Формирование ячейки БТЭ

Ячейка БТЭ представляла собой две взаимосвязанные кюветы, рабочий объем одного отделения был равен объему второго и составлял 3 мл. Электроды служили spectroграфические графитовые стержни диаметром 8 мм (СЭУ, ФГУП НУЧО-Исследовательский институт электроугольных изделий), площадь рабочих поверхностей электродов составляла 300 мм². Глубина погружения электродов в раствор 10 мм.

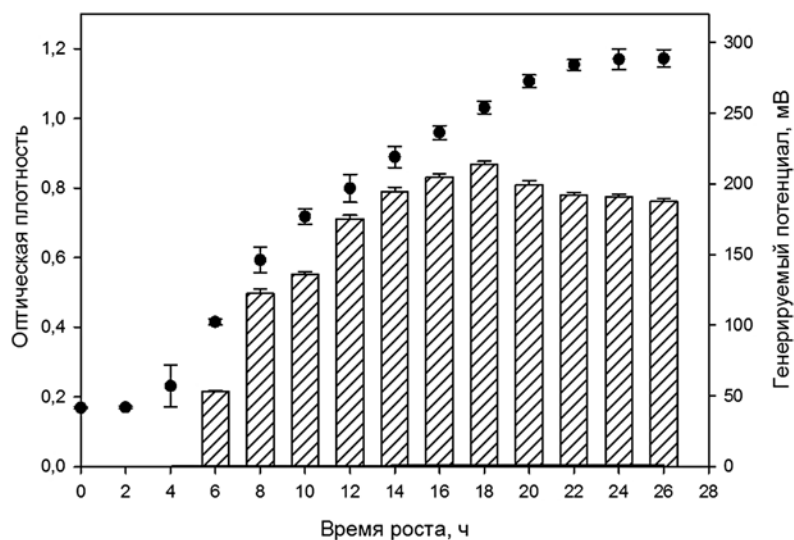


Рис. 1. Кривая роста и каталитическая эффективность бактерий *G. oxydans* на разных стадиях роста в условиях работы БТЭ.

Связь кювет осуществлялась через отверстие в стенке диаметром 6 мм. Кюветы разделяли протонселективной мембраной МФ-4СК («Полстоплимер», Санкт-Петербург), являющейся разновидностью мембраны Nafion 117 в протонированной форме. В качестве фонового раствора использовался 30 мМ трифосфатный буферный раствор pH 6,0, в качестве медиатора — 2,6-дихлорфенолидофенол («Sigma Aldrich», Германия) с концентрацией в растворе 100 мкМ. Для оценки каталитической эффективности бактерий *G. oxydans* наряду с 2,6-дихлорфенолидофенолом в одном отделении, в другом использовался гексацианоферрат (III) калия (концентрация 3 мМ). Субстратом для окисления клетками *G. oxydans* служил глюкоза с концентрацией в кювете 10 мМ.

Все реактивы, используемые в работе, имели степень чистоты х.ч. или ч.д.

Иммобилизация бактерий *G. oxydans* в химически модифицированный ПВС

ПВС (молекулярная масса $1 \cdot 10^5$ – $1,1 \cdot 10^5$ е.м., 16/1, Россия) был модифицирован по методике, приведенной в [15]. Иммобилизацию *G. oxydans* в модифицированный ПВС на поверхность графитового электрода (ноды) проводили следующим образом: в 200 мкл раствора модифицированного ПВС добавляли 40 мг клеток *G. oxydans*, тщательно перемешивали и полученную суспензию наносили на графитовый электрод (высота несения 1 см). Затем электрод с иммобилизованными клетками

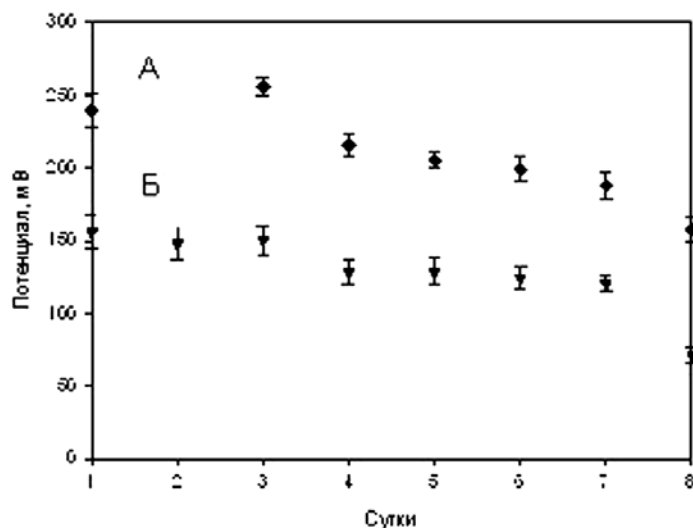


Рис. 2. Долговременная стабильность электродов с иммобилизованными клетками бактерий *G. oxydans* в химически модифицированный ПВС; А – активированные электроды, Б – неактивированные электроды.

ост вляли н 24 ч в холодильнике при температуре 4 °С.

Обработка графитовых электродов концентрированной азотной кислотой

Окисление поверхности графитового электрода в азотной кислоте проводили следующим образом: в термостойкий стакан поместили графитовые электроды, 50 мл азотной кислоты ($\rho = 1,35$ г/мл) и выдерживали 15 мин при нагревании (78-80 °С). Затем электроды отмыли дистиллированной водой в течение 7 сут до достижения постоянной разности потенциалов между анодом и катодом 0-10 мВ.

Электрохимические измерения

Потенциал измеряли при помощи гальванопотенциостата IPC Micro (ЗАО «Вольт», Россия), входное сопротивление которого составляло 10^{13} Ом. Графитовые стержни погружали в электролитическую ячейку. Измерения проводили в трифосфатном буферном растворе (рН 6,0) при постоянном перемешивании раствором гнитной мешалкой. Скорость перемешивания составляла 400 об/мин. Регистрацию ответов на добавление субстрата в измерительную ячейку и определение электрических характеристик проводили после достижения стационарного значения генерируемого потенциала. Измеряемым параметром в процессе биокаталитического окисления субстратов в режиме генерации потенциал являлась амплитуда генерируемой разности потенциалов.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы представляло интерес выявление наибольшей каталитической эффективности клеток микроорганизмов *G. oxydans* на различных стадиях роста при их использовании в качестве биокаталиторов в БТЭ. Для этих целей был получен кривая роста, определены фазы роста микроорганизмов и проведена оценка величин генерируемого потенциала при окислении глюкозы биокаталитором на различных стадиях роста. Измерения потенциала проводили в режиме замкнутой внешней цепи сопротивлением 50 кОм, субстратом биоокисления являлась глюкоза с концентрацией в кювете 10 мМ. Полученные данные приведены на рис. 1.

В зависимости от времени культивирования биомассы от 4 до 18 ч наблюдается возрастание величины генерируемого потенциала, что обусловлено увеличением активности ферментных систем бактерий в экспоненциальной и линейной фазах и фазе замедления роста.

После 18 ч культивирования величина генерируемого потенциала снижается. Это связано с переходом бактериальной культуры в стационарную фазу роста и начальной фазой отмирания бактерий. Максимальный потенциал (210 ± 10 мВ) в БТЭ регистрируется при использовании в качестве биокаталитора клеток бактерий *G. oxydans* в поздней стационарной фазе замедления роста после 18 ч культивирования.

Необходимо отметить, что по литературным данным в медитеранных микробных биосенсорах в качестве биокаталитора применяют клетки бактерий *G. oxydans* в поздней экспоненциальной фазе роста (12 ч культивирования) [17]. Такое отличие в полученных результатах может быть связано с различиями в окислительной активности штаммов ВКМ В-1280 и ССМ 1783 (ВКМ В-885), также использованном в качестве субстрата смеси глюкозы и этанола при проведении биосенсорных измерений. Таким образом, для получения максимальных значений генерируемого потенциала целесообразно использовать биомассу бактерий *G. oxydans* в поздней стационарной фазе замедления роста при культивировании микроорганизмов не менее 18 ч.

Одним из способов создания проточной системы в БТЭ, также увеличения его долговременной работы является иммобилизация биоматериала на поверхности анода

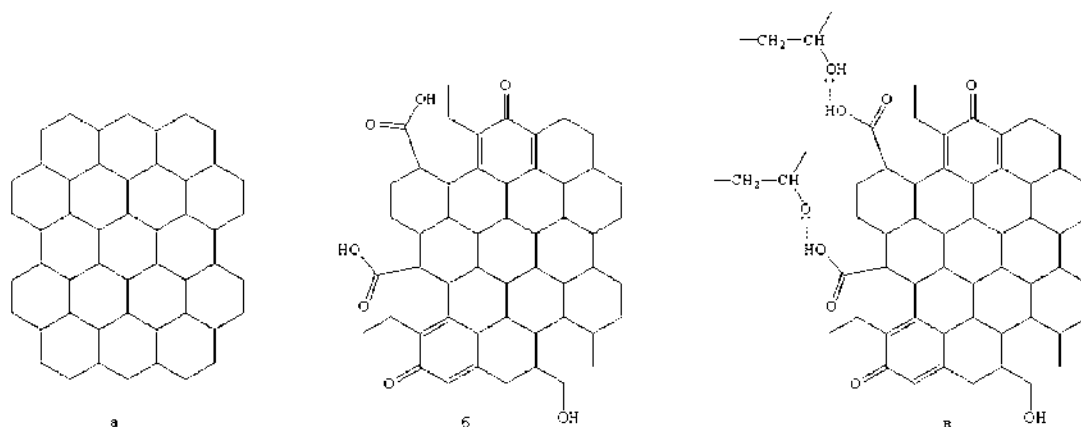


Рис. 3. Схема окисления поверхности графита в азотной кислоте при нагревании:

а – поверхность графита до активации;
 б – активированная поверхность графита;
 в – образование водородных связей между –ОН группами ПВС и –СООН группами на активированной поверхности графита.

с помощью различных микротриц. Основным направлением по увеличению долговременной работы и мощности БТЭ является иммобилизация целых клеток биотранзформанной поверхности нод. Для иммобилизации *G. oxydans* нод был использован химически модифицированный ПВС. Установлено, что в этом случае существенно увеличивается количество измерений с одной порцией клеток микроорганизмов, величина генерируемого потенциала в БТЭ возрастает в 2 раза.

Для определения долговременной стабильности бионода в течение 8 суток проводилась оценка величины генерируемого потенциала при довлении в нодное отделение медиатор 2,6-дихлорфенолиндофенол и одной ковалентной порцией глюкозы в режиме разомкнутой внешней цепи (рис. 2). Установлено, что падение генерируемого потенциала на 8-е сутки составило 40 %, что позволяет многократно использовать приборный бионод в отличие от использования суспензии клеток *G. oxydans*, где для каждого измерения требуется довление новых порций биотранзформанта.

Для улучшения десорбции модифицированного ПВС на поверхности графитового электрода был проведен окисление поверхности электрода (выдерживание в концентрированной азотной кислоте при нагревании) с целью получения карбоксильных групп на поверхности графита [18] (рис. 3, б).

При использовании активированных графитовых электродов генерируемый потенциал в мкете БТЭ в присутствии медиатора 2,6-ДХФИФ при довлении глюкозы в нодит в режиме разомкнутой внешней цепи составлял 250 ± 10 мВ. При использовании неактивированных графитовых электродов в тех же условиях значение генерируемого потенциала составляло 150 ± 10 мВ. Увеличение значений генерируемого потенциала при использовании активированных графитовых электродов может быть обусловлено улучшением десорбции химически модифицированного ПВС на поверхности графита за счет образования водородных связей между гидроксильными группами спирта и карбоксильными группами (рис. 3 в) на поверхности окисленного

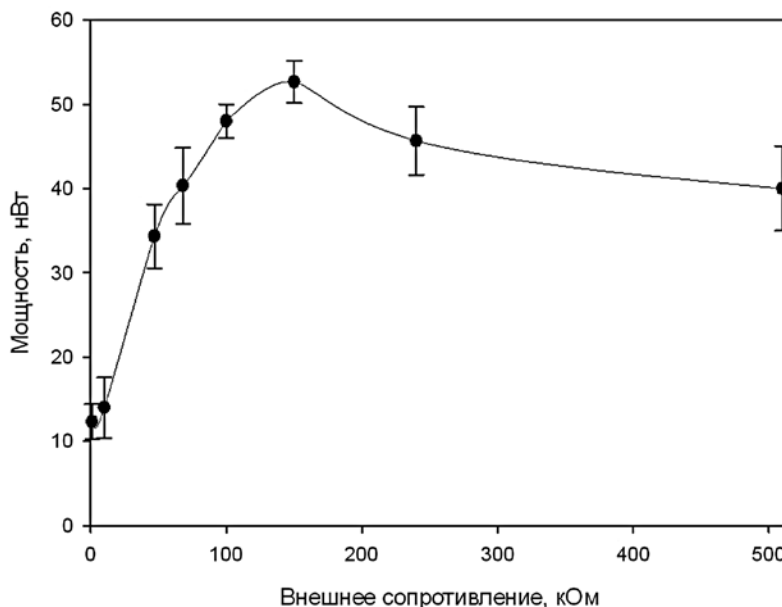


Рис. 4. Зависимость мощности БТЭ от внешнего сопротивления при иммобилизации клеток *G. oxydans* в химически модифицированный ПВС.

Следует отметить, что увеличения долговременной стабильности электродов не произошло (рис. 2), т.к. в обоих случаях в течение генерируемого потенциала в среднем составило около 40%. Уменьшение значений генерируемого потенциала в мкете БТЭ в 7-8-е сут может быть связано с вымыванием клеток бактерий из пленки модифицированного ПВС.

Мощность БТЭ является важной характеристикой, позволяющей судить о возможности его применения в качестве источников электропитания. Для достижения максимальных значений мощности в мкете БТЭ требуется достичь равновесия внешнего и внутреннего сопротивления. Из этого следует, что мощность при равновесии величин сопротивлений будет равна

$$P_{\max} = \frac{E_{\text{эдс}}^2}{4R_{\text{внутр}}} \quad (1)$$

Поэтому основной целью при проектировании мкето БТЭ — это минимизировать внутреннее сопротивление системы [19].

Представлялось бы интересно провести оценку мощностных характеристик полученного мкета БТЭ на основе бактерий *G. oxydans*, иммобилизованных в химически модифицированный ПВС на поверхности графитового электрода. Оценка максимальной мощности представлена на рис. 4. Для этой цели исследовали зависимость мощности БТЭ от приложенного внешнего сопротивления, которое изменяли в интервале от 1 до 510 кОм.

Пик мощности, генерируемой БТЭ, наблюдается при приложенном внешнем сопротивлении 150 кОм; внутреннее сопротивление ячейки при этом составило 180 ± 10 кОм, максимальная мощность $P_{\max} = 52 \pm 3$ нВт.

Необходимо отметить, что при использовании иммобилизованных бактерий по сравнению с суспензией микроорганизмов в нолите БТЭ внутреннее сопротивление элемента снижается в 1,6 раз, максимальная мощность БТЭ (нормированная к единице площади поверхности электродов) возрастает в 30 раз (табл. 1).

Для описания и корректного сравнения результатов моделей БТЭ между собой рекомендуется использовать понятие мощности, нормированной к единице поверхности рабочего электрода [19]. Расчетное значение мощности, отнесенной к геометрической поверхности нод, составляет $0,20 \pm 0,02$ мкВт/м². По литературным данным в подобных моделях БТЭ внутреннее

сопротивление составляет от 10 до 100 кОм, удельная мощность, отнесенная к боковой поверхности электрода, варьирует от 10 до 80 мВт/м² [20]. Таким образом, мкет БТЭ на основе иммобилизованных бактерий *G. oxydans* имеет сопоставимое с литературными данными значение внутреннего сопротивления, однако значительно уступает им по удельной мощности, что свидетельствует о необходимости улучшения его параметров.

Названием этой работы проведено исследование возможности использования отходов спиртового производства в качестве топлива в мкете БТЭ на основе иммобилизованных бактерий *G. oxydans*. Для этого использовали 3 образцы спиртового производства. Измерения проводили при внешней нагрузке 150 кОм (табл. 2).

При дообработке в качестве субстрата в мкете БТЭ образцов № 2 и № 3 генерируемый потенциал был на 43 и 48%, соответственно, выше, чем при дообработке образцов № 1. Это обусловлено тем, что образцы № 2 и № 3 кроме декстринов и олигосахаридов содержат этанол, в отличие от образца № 1, который соответствовал чистому этанолу.

Таблица 1

Мощностные характеристики макетов БТЭ на основе бактерий *G. oxydans*

Биокатализатор	Внешнее сопротивление БТЭ, кОм	Мощность, нВт	Удельная мощность, мкВт/м ²
Суспензия клеток <i>G. oxydans</i>	240	2±1	7±1
Клетки <i>G. oxydans</i> , иммобилизованные в химически модифицированный ПВС	150	52±3	200±20

Таблица 2

Использование бродильной массы в качестве субстрата в макете БТЭ на основе бактерий *G. oxydans*

№ образца	Время брожения, час	БПК*, мг/л (в пересчете на объем анолита)	Генерируемый потенциал, мВ
1	0	17,7	170±10
2	24	24,8	300±20
3	48	29,0	330±20
Глюкоз	-	25,7	250±10

* БПК определяли стандартным методом по ПНДФ 14.1:2:3:4.123-97.

пу брожения, т.е. содержал только продукты распада.

Таким образом, отходы спиртовых производств могут служить дешевым и эффективным субстратом для БТЭ подобного типа, так как наряду с решением эколо- гического характера, именно утилиза- ция отходов, обеспечивая повышение гене- рируемого потенциала в БТЭ на 20-25 % по сравнению с использованием глюкозы.

Заключение

Проботным методом БТЭ на основе им- мобилизованных клеток бактерий *G. oxydans* в химически модифицирован- ный ПВС на поверхности анода. Проведен- ная оценка катодической эффективности ферментных систем бактерий на раз- личных стадиях роста микробной популя- ции в условиях работы БТЭ. Максималь- ный потенциал (210 ± 10 мВ) в БТЭ р- звивается при использовании в качестве биокато- лизатора клеток бактерий *G. oxydans* в поздней стадии замедления роста после 18 ч куль- тивирования. Долговременная стабиль- ность работы биододов составила 7 сут. Мощностные характеристики полученно- го БТЭ значительно выше и логич- ных значений БТЭ на основе суспензии бактерий *G. oxydans* в нолите. Показан принципальная возможность использова- ния отходов спиртовых производств в качестве эффективного субстрата в пробот- ном методе БТЭ, что позволяет увеличить генерируемый потенциал до 25 % по сравнению с использованием глюкозы в качестве топлива.

Ключевые слова:

биотопливный элемент, иммобилизация, бактерии *Gluconobacter oxydans*

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук, договор № 16.120.11.4341 — МК и государственного задания Минобрнауки 4.3337.2011.

Литература

1. Козринов И.А. Микробные топливные эле- менты — новое направление в развитии альтер- нативной энергетики / И.А. Козринов, Е.В. Кузьмичев // Автономная энергетика. 2009. № 26. С. 37-47.
2. Федорович В.В. Биотопливные элемен- ты — новые возможности для энергетики / В.В. Федорович, Т.О. Митов, С.В. Колужный // Катализ в промышленности. 2004. № 1. С. 29-34.
3. Bennetto H.P. In frontiers of Science. Review // Chem. Oxford: Blackwell. 1990. V. 6. P. 66.
4. Katz E. Biochemical fuel cells. Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications, Fundamentals and Survey of Systems / Katz E., Shipway A.N., Willner I. John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken, 2003. P. 355–381.
5. Park D.H. Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore / Park D.H., Zeikus J.G. // Appl. Environ. Microbiol. 2000. V. 66. № 4. P. 1292–1297.
6. Lusta K.A. Physiological and biochemical features of *Gluconobacter oxydans* and prospects of their use in biotechnology and biosensor systems. Review / Lusta K.A., Reshetilov A.N. // Appl. Biochem. Microbiol. 1998. № 34. P. 307-320.
7. Алферов С.В. Уксуснокислые бактерии *Gluconobacter oxydans* как биокатализаторы в медитаторном биотопливном элементе / С.В. Алферов, О.А. Воеводская, В.Т. Нгуен, В.А.



- Арляпов, О.Н. Пон морев , А.Н. Решетиллов // Сенсорные системы. 2011. Т. 25. № 4. С. 346–351.
8. Osman M.H. Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells Part II: Microbial / Osman M.H., Shah A.A., Walsh F.C. // Biosens. Bioelectron. 2010. V. 26. P. 953–963.
9. Yong Yuan. Microorganism-immobilized carbon nanoparticle anode for microbial fuel cells based on direct electron transfer / Yong Yuan, Shungui Zhou, Nan Xu, Li Zhuang // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. № 15. P. 3456-3461.
10. Тршин С.А. Безрегентные биосенсоры на основе электрохимических реакций в гетерогенных системах х. Дисс. на соискание ученой степени к-т хим. наук. М., 2008. С. 99.
11. Handbook of Biosensors and Biochips. / Ed. by Marks R. S., Cullen D. C., Karube I., Lowe C. R., Weetall H. 2007. P.356.
12. Арляпов В.А. Иммунизация клеток *Gluconobacter oxydans* для создания стилильных рецепторных элементов биосенсоров / В.А. Арляпов, Л.Д. Асулян, Ю.А. Влсов , М.А. Ануфриев, И.В. Блохин, Т.Д. Кршов // Известия ТулГУ. Сер. Химия. Тул : Изд-во ТулГУ, 2006. Вып. 6. С. 137–144.
13. J. Wang. An innovative reactor-type biosensor for BOD rapid measurement / J. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, R. Xu, Z. Sun, Z. Jie // Biosens. Bioelectron. 2010. V. 25 № 7. P. 1705-1709.
14. B. Li. Synthesis of a self-gelatinizable grafting copolymer of poly(vinyl alcohol) for construction of an amperometric peroxidase electrode / B. Li, L. Niu, W. Kou, Q. Deng, G. Cheng, S. Dong // Anal. Biochem. 1998. № 256. P. 130–132.
15. Алферов В.А. Получение стилильного рецепторного элемента биосенсора, иммунизация бактерийльных клеток *Gluconobacter oxydans* в пленку из поливинилового спирта, модифицированного N-винилпирролидоном / В.А. Алферов, Н.М. Филатов , Л.Д. Асулян, И.В. Блохин, А.А. Горячев // Изв. ТулГУ. Естественные науки. Тул : Изд-во ТулГУ. 2011. Вып. 1. С. 210-219.
16. Демков В.А. Иммунизация клеток микроорганизмов / В.А. Демков, Ю.Г. Мксимов , А.Ю. Мксимов // Прикл. биохим. микробиол. 2008. № 2. С. 30-31.
17. Tkac Jan. Improved selectivity of microbial biosensor using membrane coating. Application to the analysis of ethanol during fermentation / Tkac Jan, Vostiar Igor, Lo Gorton, Gemeiner Peter, Sturdik Ernest // Biosens. Bioelectron. 2003. № 18. P. 1125–1134.
18. Kaipeng Wang. Improved microbial electrocatalysis with neutral red immobilized electrode / Kaipeng Wang, Yuwen Liu, Shengli Chen // J. Power Sources. 2011. № 196. P. 164–168.
19. Logan B.E. Microbial fuel cells. John Wiley & Sons, New York, 2008. P. 44-60.
20. Frank Davis. Biofuel cells – recent advances and applications / Frank Davis, Seamus P.J. Higson // Biosens. Bioelectron. 2007. № 5. P. 1224–1235.

P.R. Minaicheva, S.V. Alferov, V.A. Arlyapov, V.A. Alferov, A.N. Reshetilov

IMMOBILIZATION OF BACTERIUM

Gluconobacter oxydans ON ANODE OF BIOFUEL CELL

Biofuel cell model based on *Gluconobacter oxydans* subsp. *industrius* cells immobilized on surface of graphite electrodes in chemical-modified polyvinyl alcohol was developed. Catalytic efficiency of bacterial cells during different growth stages was estimated for the biofuel cell. Long-time stability of developed bioelectrodes reached 7 days and capacity of the biofuel cell was 200 $\mu\text{W}/\text{m}^2$. Use of fermentation industry waste as substrate increased generated potential by 25% in comparison with glucose. Model under discussion is viewed as basis for development of electric energy source which improving ecological state by oxidation of biotechnological production wastes.

Key words: biofuel cell, immobilization, bacterium *Gluconobacter oxydans*.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ контроля **КАЧЕСТВА ВОДЫ**



Предложены модели контроля качества воды и обобщенные критерии результативности деятельности контролирующих органов, зависящие от уровня неопределенности измерительной информации вследствие погрешности измерений и изменчивости исследуемых показателей. Развита модель допускового и выборочного контроля и введены следующие критерии: вероятность правильной оценки качества воды по альтернативному признаку, характеризующая достоверность заключений, а также порог различимости, ограничивающий зону, где корректное заключение о качестве воды не может быть сделано. Предложена схема валидации контроля путем оценки качества (приемлемости) используемой для его заключений измерительной информации и показано, что многофакторный контроль (по нескольким показателям) характеризуется пониженной достоверностью заключений. Показано также, что недостоверный контроль становится непреодолимым барьером для рынка воды и водных услуг, но ситуация разрешается при переходе к интерпретации результатов измерений с помощью многомерных статистических методов, обеспечивающих наиболее «мягкие» условия регулирования рыночных отношений. Результаты работы рассматриваются в качестве основы для институциональных изменений, повышающих результативность работы контролирующих органов.

Введение

Контроль качества воды — важнейший инструмент водохозяйственного управления. На основании заключений производственных и государственных контролирующих органов принимаются технологические решения, устанавливаются взимания штрафов и нарушение водного законодательства, осуществляются институциональные преобразования и взаимодействие водопользователей в рыночные отношения. Проблемы возникают потому, что любая система контроля неидеальна [1, 2]. Это особенно очевидно при водном контроле, заключения которого формируются по результатам анализа воды, не всегда отражающего истинную картину по нескольким причинам. Точность погрешности измерений и ошибки выборки, которые, сум-

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

мируясь по многим контролируемым показателям, повышают вероятность ошибочных заключений контролирующих органов до недопустимого уровня [1]. Для ограничения вероятности ошибок, чреватых серьезными водохозяйственными проблемами, экологическими и экономическими потерями, неудовлетворительным мониторингом водных систем [3] недостаточно одной только фиксации соответствия или несоответствия воды установленным требованиям. Необходимо участие органов контроля в планировании измерений, а также полноценная обратная связь с заинтересованными сторонами на основе методов, обеспечивающих достоверность и надежность заключений в соответствии с критериями, которые должны быть разработаны, официально признаны и узаконены. Все это требует развития теоретических основ контроля качества воды, позволяющих оценить и скорректировать уровень рисков ошибочных заключений, возникающих даже

*Адрес для корреспонденции: orosental@rambler.ru

при наличии точной информации о контролируемых показателях.

1. *Ошибки контроля* при наличии точной измерительной информации о единственном контролируемом показателе маловероятны. Но ситуация изменяется при необходимости делить заключение одновременно по нескольким показателям. Пожем это на примере проверки выполнения «привилегии суммиции» для двух веществ

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} \leq 1 \quad [4],$$

плотности распределения которых

$$f_1\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1}\right) \text{ и } f_2\left(\frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right)$$

точно известны, концентрации каждого в воде, C_1 и C_2 , меньше предельно допустимой (ПДК).

С учетом привилегии суммиции концентрация распределена по закону,

$$f\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right) = F'\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right),$$

где функция распределения

$$F\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right) = \int_0^{\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}} \int_0^{\frac{C_2}{\text{ПДК}_2}} f_1\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1}\right) f_2\left(\frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right) d\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1}\right) d\left(\frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right).$$

Пусть, на пример, относительная концентрация каждого вещества характеризуется равномерной функцией и ограничен диапазоном 0-1 (горизонтальная линия на рис. 1). Тогда суммиция концентрации описывается треугольным распределением (ломаная линия на рис. 1 с математическим ожиданием, равным единице), заключение о соответствии воды делается с риском ошибки 0,5. Если же контроль осуществляется с учетом еще одного, третьего вещества, концентрация которого

$$\frac{C_3}{\text{ПДК}_3}$$

также подчиняется равномерному закону и ограничен диапазоном 0-1, то суммированное распределение уже не имеет нормальное математическое ожидание ~1,5 (рис. 1). При этом заключение контроля о соответствии воды делается с риском ошибки ~80%, о несоответствии — с риском ~20%.

Пример 1. Принять решение о возможности использования подземной воды заданного уровня в качестве питьевой по содержанию в ней кадмия (индекс 1) и свинца (индекс 2), концентрация которых в пробах приближенно описывается функциями:

$$f_1\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1}\right) \approx \begin{cases} 0, & \text{при } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} < 0,6, \\ 1, & \text{при } 0,6 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} < 1,6 \\ 0, & \text{при } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} > 1,6 \end{cases}$$

и

$$f_2\left(\frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right) \approx \begin{cases} 0, & \text{при } \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,1, \\ 10, & \text{при } 0,1 < \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,2. \\ 0, & \text{при } \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} > 0,2 \end{cases}$$

Рассмотреть также эту возможность после отборки проб, где обнаружен сверхнормативная концентрация кадмия в воде.

Решение. Используя приведенную схему расчета, имеем:

$$g\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right) \approx \begin{cases} 0, & \text{если } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,7, \\ 10\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} - 0,7\right), & \text{если } 0,7 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,8, \\ 1, & \text{если } 0,8 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,7, \\ 10\left(1,8 - \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} - \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right), & \text{если } 1,7 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,8, \\ 0, & \text{если } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} > 1,8. \end{cases}$$

Здесь вероятность того, что случайно выбранная проба содержит воду удовлетворительного качества, равна:

$$P\left\{0 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1\right\} = 0,25.$$

Отбор проб, где обнаружен сверхнормативная концентрация кадмия в воде соответствует усечению распределения $f_1(x)$ до единицы, что приводит к следующему результату:

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} \approx \begin{cases} 0, & \text{если } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,7, \\ 25\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} - 0,7\right), & \text{если } 0,7 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1, \\ 2,5, & \text{если } 1, & \text{если } 0,8 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,1, \\ 25\left(1,2 - \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} - \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right), & \text{если } 1,1 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1, \\ 0, & \text{если } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} > 1,2. \end{cases}$$

В данном случае вероятность того, что вода соответствует установленным требованиям, равна:

$$P\left\{0 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1\right\} = 0,625.$$

Трим обр зом, «отбр ковк » (1,6-1,0) / (1,6-0,6) = 60 % водоисточников позволил в 2,5 р з увеличить вероятность соответствия воды уст новленным требов ниям. Одр ко, к к видно из следующего пример , т к я «уд ч » быв ет не всегд .

Пример 2. Про н лизиров ть п ртию р сф сов нной в емкости воды н ее соответствия требов ниям [5] по содерж нию свинц (индекс 1) и ртути (индекс 2) при условиях:

$$f_1\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1}\right) = \begin{cases} 0, & \text{при } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} < 0,6, \\ 2, & \text{при } 0,6 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} < 1,1, \\ 0, & \text{при } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} > 1,1 \end{cases}$$

$$\text{и} \\ f_2\left(\frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right) = \begin{cases} 0, & \text{при } \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,3, \\ 5, & \text{при } 0,3 < \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,5, \\ 0, & \text{при } \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} > 0,5 \end{cases}$$

Решение. По вышеприведенной методике получ ем:

$$g\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right) = \begin{cases} 0, & \text{если } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,9, \\ 10\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} - 0,9\right), & \text{если } 0,9 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,1, \\ 2, & \text{если } 1,1 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,4, \\ 10\left(1,6 - \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right), & \text{если } 1,4 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,6, \\ 0, & \text{если } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} > 1,6. \end{cases}$$

Вероятность того, что контролируем я пр тия содержит воду питьевого к честв , р вн :

$$P\left\{0 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1\right\} = 0,05.$$

При отбр ковке получ ем усечение р спре деления $f_1(x)$ до единицы и следующие резуль т ты:

$$g\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right) = \begin{cases} 0, & \text{если } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 0,9, \\ 12,5\left(\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} - 0,9\right), & \text{если } 0,9 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,1, \\ 2,5, & \text{если } 1,1 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,3, \\ 12,5\left(1,5 - \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2}\right), & \text{если } 1,3 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1,5, \\ 0, & \text{если } \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} > 1,5. \end{cases}$$

Следов тельно, вероятность соответствия:

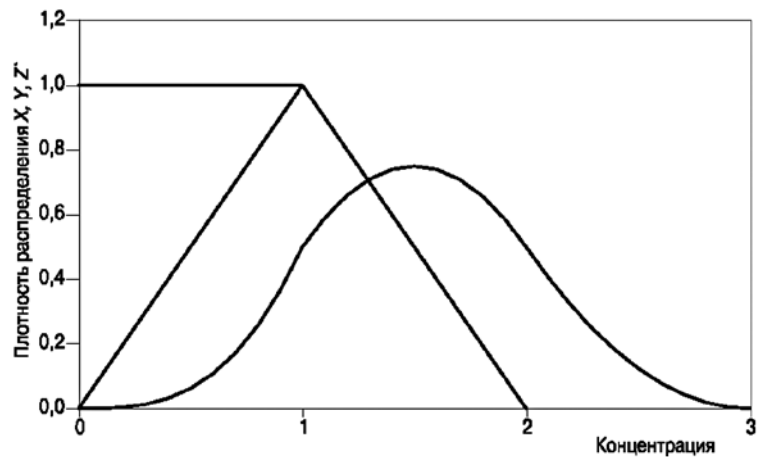


Рис. 1. Плотность распределения концентрации загрязняющих воду веществ в единицах ПДК.

$$P\left\{0 < \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} < 1\right\} = 0,0625.$$

В д нном примере до отбр ковки 5 % пр тий содерж ли воду питьевого к честв , после отбр ковки — немногим более 6 %. К к видно, д же зн ние точной информ ции об отдельных пок з телях к честв воды не гр тирует безошибочного контроля по нескольким пок з телям н столько, чтобы соответствующую уст новленным требов ниям воду нельзя было принять з несоответствующую, несоответствующую з соответствующую. Учет же неточности информ ции является общей з д чей теории водного контроля.

2. *Достоверность контроля*, х р ктеризующую н дежность з ключений в общем случ е с учетом перечисленных во введении причин неточной информ ции, будем оценив ть в схеме, отвеч ющей кл ссу одномерных ст тистических методов, позволяющих выяснить выполнение нулевой гипотезы H_0 о соблюдении уст новленных требов ний. Ур внение н блюдений (рис. 2) для i -го веществ -з грязнители воды имеет вид:

$$z_i = \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} + \xi_i \text{ где } \xi_i$$

- норм льно р спре деленн я случ йн я погрешность измерения величины

$$\frac{C_i}{\text{ПДК}_i}$$

с нулевым м тем тическим ожид нием и дисперсией $\sigma_{0,i}^2$, обусловленной совокупностью влияющих ф кторов, т к что

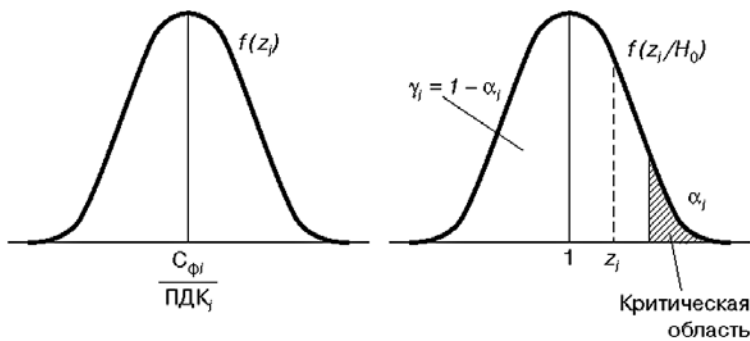


Рис. 2. Функция распределения, полученная по результатам измерений (а, слева) и иллюстрация к задаче оценки вероятности признания соответствия (б, справа).

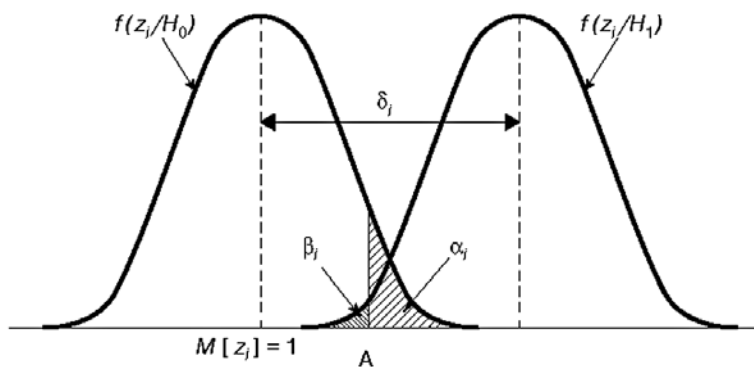


Рис. 3. Иллюстрация к задаче о принятии альтернативной гипотезы.

$$M[z_i] = \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}$$

Нулевая гипотез

$$\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1$$

принимается, если измеренное значение не попадает в критическую область малых вероятностей, определяемую выбранным уровнем значимости α_i (рис. 2 б). Соответствующее решение имеет вид:

$$\frac{\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} - 1}{\sigma_{0i}} \leq u_{1-\alpha_i} \quad (1)$$

где $u_{1-\alpha_i}$ — квантиль стандартного нормального распределения $N(0,1)$, α — вероятность не принять нулевую гипотезу, если она верна, т.е. ошибок 1-го рода, характеризующая риск нелитической лоботриии.

Оценим теперь ошибку 2-го рода, т.е. риск контроля β принять нулевую гипотезу, если верна альтернативная гипотеза H_1 вследствие погрешности Δ_i (рис. 3). При этом:

$$\frac{\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} - 1 - \Delta_i}{\sigma_{0i}} \leq u_{\beta_i} \quad (2)$$

Из (1) и (2) для граничной точки А на рис. 3 имеем:

$$\frac{\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} - 1}{\sigma_{0i}} \leq u_{1-\alpha_i}, \quad \frac{\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} - 1 - \Delta_i}{\sigma_{0i}} \leq u_{\beta_i}$$

Отсюда получим для соотношения между зонными различиями и неразличимости нулевой и альтернативной гипотез:

$$\frac{\Delta_i}{\sigma_{0i}} = u_{1-\alpha_i} - u_{\beta_i} = u_{1-\alpha_i} + u_{1-\beta_i} \quad (3)$$

Для функции стандартного нормального распределения (рис. 4, где $M = 0, \sigma_0^2 = 1$) этот показатель различимости соответствует вероятности безошибочного решения:

$$D_i = 1 - (\alpha_i + \beta_i) \quad (4)$$

— величине, которая в теории сложных технических систем вводится эмпирически как достоверность контроля [2].

Пример 3. Оценить качество контроля воды при $\alpha = \beta_i = 0,1$.

Решение. В данном случае $D_i = 1 - 0,2 = 0,8$,

$$\frac{\Delta_i}{\sigma_{0i}} = 2,56$$

поскольку $u_{1-\alpha_i} = -u_{\beta_i} = 1,28$.

Следовательно, корректное заключение о работоспособности контроля возможно, если только ПДК превышен в $2,56 \sigma_{0i}$. Если же результат измерения лежит в интервале

$$1 < \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} < 2,56,$$

он попадает в зону неразличимости.

При измерении концентрации нескольких (k) веществ вероятность соответствия составит $\gamma = \prod_{i=1}^k \gamma_i$ (рис. 2 б), что соответствует повышенному риску лоботриии:

$$1 - \alpha = \prod_{i=1}^k (1 - \alpha_i) \quad (5)$$

Кроме того, для приведенной схемы контроля при принятии гипотезы H_0 , когда справедливы альтернативная гипотеза H_1 , снова имеем $\gamma = \prod_{i=1}^k \gamma_i$ (рис. 3), что уже соответствует пониженному риску контроля:

$$\beta = \prod_{i=1}^k \beta_i \quad (6).$$

Снижение β с ростом k естественно потому, что схем контроля предположит признае воды несоответствующей установленным требованиям, если концентрация хотя бы одного контролируемого вещества - загрязнителя превышает ПДК. Очевидно также и увеличение при этом риска лборатории. Если, например, при $k = 3$ приемлемый риск ошибочного заключения о качестве воды $\alpha = \alpha_{k=3}$, то при $k = 2$ он должен быть ниже. В противном случае суммарный риск уже не будет приемлемым, т.к.

$$\alpha_{k=2} = 1 - (1 - \alpha_{k=3})^2 > \alpha_{k=3}.$$

Этот вывод тем более справедлив при $k = 1$, поскольку

$$\alpha_{k=1} = 1 - (1 - \alpha_{k=3})^3 > \alpha_{k=2} > \alpha_{k=3}.$$

Данные замечание особенно наглядно для малых значений рисков, когда можно с достаточной точностью записать

$$\ln(1 - \alpha) = \sum_{i=1}^k \ln(1 - \alpha_i)$$

или даже

$$\alpha \approx \sum_{i=1}^k \alpha_i.$$

Пусть, например, снова $k = 3$, и по всем компонентам поддерживается уровень риска $\alpha_i = 0,01$. Тогда суммарный риск лборатории $\alpha_{k=3} = 0,03$. И хотя причиной этого может быть

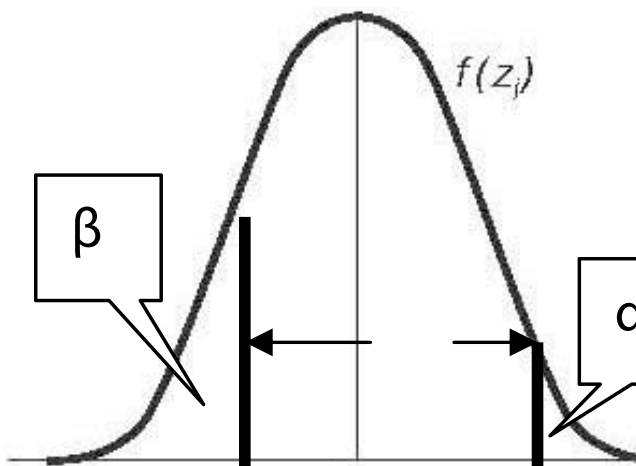


Рис. 4. Достоверность контроля.

Ключевые слова: контроль качества воды, неопределенность измерительной информации, погрешность измерений, ошибки выборки, валидность, достоверность заключения, порог значимости, результативность контроля, контроль по альтернативному признаку, приемлемость результатов измерений, ширина поля допуска

компонент № 3 (риск 0,01), все же скорее это два предыдущих (риск 0,02).

В ряде отраслей современной промышленности (электроник, фармацевтик, оптик и др.) требуется повышенная строгость контроля качества воды. Это означает, что содержание загрязняющих веществ в ней не просто не должно превышать установленных требований, как при выборе выше условия $C_i \leq \text{ПДК}_i$, но быть заметно ниже — $C_i < \text{ПДК}_i$. Соответственно, в решающем пункте (2) необходимо знак «не больше» заменить знаком «меньше». Тогда значение только на первый взгляд кажется незначительной. Это существенно меняет подход к решению задачи контроля, если учесть, что нулевая гипотеза H_0 выполняется в области больших вероятностей. Новое требование означает необходимость перехода к зеркально отобранному рис. 1 б и 2, т.к. теперь альтернативная гипотеза H_1 уже задается в предположении, что математическое ожидание результатов измерений есть $1 - \Delta$. Также меняют и противоположный свой смысл ошибки 1-го и 2-го рода, и иначе выглядит решение многомерной задачи. Если, например, $k = 2$, то следующие события составляют полную группу:

концентрация обоих веществ превышает норму (вероятность — $\gamma_1\gamma_2$),

концентрация первого сверхнормативная, второго — нормативная $\gamma_1(1 - \gamma_2)$,

концентрация второго сверхнормативная, первого — нормативная $\gamma_2(1 - \gamma_1)$,

концентрация обоих веществ нормативная $(1 - \gamma_1)(1 - \gamma_2)$.

Следовательно, вода будет признана несоответствующей при условии $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_1\gamma_2$. Поскольку здесь $1 - \gamma = \alpha$, то, после несложных преобразований, получим $\alpha = \alpha_1\alpha_2$. Соответственно, $1 - \beta = (1 - \beta_1)(1 - \beta_2)$. Используя далее метод математической индукции последние два неравенства можно переписать для любого (k) числа контролируемых показателей, и тогда, как и следовало ожидать, результат для α и β оказывается логичен приведенному выше с учетом изменившегося смысла этих величин. Таким образом, здесь, как и при предыдущем рассмотрении, с увеличением количества контролируемых показателей риск контроля снижается, риск лборатории рстет. Последнее делает достоверность (4) сколько угодно низкой, вследствие чего возникает почти непреодолимый барьер для корректной поставки воды.

Отметим еще, что на практике возможны ситуации, при которых не удается ни принятия гипотезы

$$\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} < 1$$

(по «жесткой» односторонней схеме с титического контроля), ни принятие гипотезы

$$\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} > 1$$

(по «мягкой» схеме). В этом случае выполняется двустороннее решение при принятии гипотезы

$$\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} = 1: \frac{\left| \frac{C_{\phi i}}{\text{ПДК}_i} - 1 \right|}{\sigma_{0i}} \leq u_{1-\frac{\alpha_i}{2}}$$

Тогда пороги р зличимости, определяющие интервал неопределенности при принятых в примере 3 $\alpha_i = \beta_i = 0,1$, составляют уже

$$\frac{\Delta_i}{\sigma_{0i}} \approx 2,9,$$

так что основной задачей повышения качества контроля становится снижение порогов р зличимости.

Дальнейший анализ проводим для «мягкой» схемы контроля (для «жесткой» процедура не логична).

3. *Повышение качества контроля* требует исследования р ширенных массивов данных о качестве воды. Рассмотрим эту проблему, следуя [6], в примере табл. 1, где из общего числа проб только меньшая часть (m) оказалась удовлетворительной, преимущественно по одному из показателей:

$$\text{для Pb: } \frac{m}{n} = \frac{13}{31} = 0,42,$$

для Cd: 0,387,

для Hg: 0,29.

Следовательно, вероятность соответствия воды установленным требованиям по этим веществам, р вына производству значительных величин, только 0,047.

В подобных случаях необходимы дублирующие измерения. Это позволяет в качестве результата принять средние арифметические показатели:

$$\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$$

$$\text{с дисперсией } \sigma_z^2 = \frac{1}{n} S_{0i}^2,$$

$$\text{где } S_{0i}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2$$

$$z_i = \frac{C_{\phi i}}{\text{ПДК}_i}.$$

Если отбор отдельных проб воды для измерений осуществляется через достаточно

Таблица 1

Концентрация металлов в р. Исеть, створ К-Уральский, август 2009 г. Ежедневные наблюдения

Ион	Pb	Cd	Hg
	6,08	5,33	0,04
2	4,65	2,76	0,02
3	7,96	8,87	0,01
4	1,39	8,03	0,03
5	11,30	3,81	0,02
6	11,50	5,02	0,01
7	11,50	6,85	0,05
8	8,70	3,08	0,01
9	9,60	2,78	0,00
10	12,30	5,71	0,02
11	11,50	1,39	0,05
12	9,73	5,50	0,09
13	7,76	4,91	0,01
14	1,87	4,27	0,00
15	4,81	4,01	0,02
16	4,58	5,84	0,01
17	9,57	4,06	0,03
18	11,50	6,23	0,02
19	7,32	8,73	0,18
20	7,31	4,98	0,01
21	5,99	3,29	0,02
22	6,47	3,68	0,02
23	4,02	6,83	0,02
24	10,60	7,11	0,02
25	8,56	8,10	0,04
26	2,51	7,02	0,02
27	0,98	8,23	0,00
28	1,61	7,82	0,02
29	3,71	5,79	0,02
30	5,19	7,15	0,03
31	4,87	11,50	0,02
ПДК	6	5	0,03
Ср.	6,95	5,76	0,03
С.к.о.	3,45	2,23	0,034

короткие промежутки времени, то величина S_0^2 определяет только дисперсию измерительной погрешности. Если же пробоотбор редок (рис. 4), S_0^2 определяет суммарную дисперсию погрешности и недостаточной периодичности измерений изменчивых контролируемых показателей. Разделение этих двух составляющих дисперсии требует проведения специального эксперимента. Однако, в данном случае, считая погрешность измерения нормально распределенной и принимая ее величину при доверительной вероятности 0,95 равной

$$\zeta_i = \frac{1,96\sigma_{0i}}{\sqrt{n}},$$

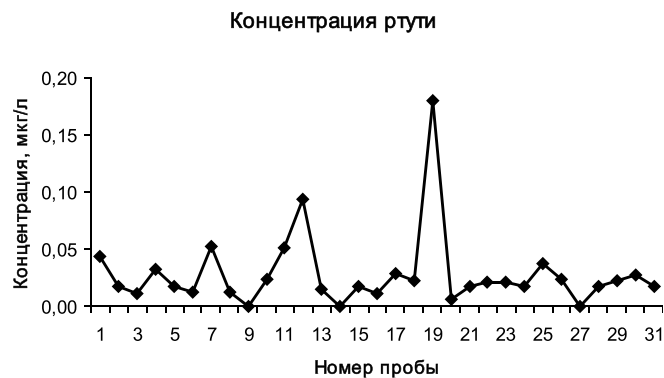


Рис. 4. Временная зависимость контролируемых показателей качества воды (р. Исеть, створ К-Уральский).

получим $\zeta_{01} \approx 25\%$; $\zeta_{02} \approx 20\%$; $\zeta_{03} \approx 56\%$ от соответствующего среднего значения, что не превышает погрешность (т. бл. 2). Поэтому здесь ф-том изменчивости можно пренебречь.

Статистикой для принятия решений в случае, когда среднее квадратическое отклонение неизвестно и оценивается по той же выборке, что и среднее, является величина

$$\frac{\bar{z}_i - 1}{S_{0i} / \sqrt{n}}$$

Эта статистика будет иметь уже не нормальное, t -распределение Стьюдента с учетом замены известного среднего квадратического отклонения σ_{0i} его оценкой S_{0i} . При этом решающее правило принятия гипотезы H_0 приобретает вид:

$$\frac{\bar{z}_i - 1}{S_{0i} / \sqrt{n}} \leq t_{1-\alpha_i}(n-1) \quad (7),$$

где $t_{1-\alpha_i}$ — квантиль t -распределения Стьюдента с параметром $(n-1)$.

Пример 4. Проверить выполнение условия (7) для данных т. бл. 1.

Решение: Имеем

для Pb:

Таблица 2

Нормативы качества растворимых в воде форм металлов в пресных водах рыбохозяйственного значения (числитель) и в морях (знаменатель). Измерения аттестованными методами индуктивно связанной плазмы и атомно-абсорбционной спектроскопии

Вещество	Класс опасности	ПДК, мг/дм ³	Норм. погрешности, %
Свинец Pb CAS*:7439-92-1	2/3	0,006/0,01	40/30
Кадмий Cd CAS:7440-43-9	2/2	0,005/0,01	40/30
Ртуть Hg CAS:7439-97-6	1/1	0,00001/0,0001	70/60

* Chemical Abstracts Service — идентификатор химических соединений химической реферативной службы американского химического общества

$$\frac{6,95 - 6}{3,45 / \sqrt{31}} = 1,53 < 1,697 = t_{(1-0,05)}(30) \quad ,$$

для Cd:

$$\frac{5,76 - 5}{2,23 / \sqrt{31}} = 1,9 < 2,042 = t_{(1-0,025)}(30) \quad ,$$

для Hg:

$$\frac{0,03 - 0,01}{0,034 / \sqrt{31}} = 3,27 < 3,38 = t_{(1-0,001)}(30) \quad .$$

Таким образом, требования к качеству воды по содержанию в ней Cd и Hg подтверждаются лишь с уровнем значимости, меньше стандартного значения (0,05), что характеризует плохую согласованность экспериментальных данных с нулевой гипотезой¹. Риск ошибки будет мал: $\alpha = 0,075$.

Рассчитаем риск контроля. При альтернативной гипотезе

$$M[\bar{z}_i] = 1 + \Delta_i \text{ случайных величин}$$

¹ Действительно, при уменьшении уровня значимости α_i область принятия гипотезы H_0 расширяется. В пределе при $\alpha_i \rightarrow 0$ всегда будет принят нулевая гипотеза, однако тогда ошибка второго рода β_i стремится к единице. Таким образом, величина α_i характеризует не только ошибку 1-го рода, но и степень согласованности экспериментальных данных с нулевой гипотезой.



$$\frac{\bar{z}_i - 1 - \Delta_i}{S_{0i} / \sqrt{n}}$$

имеет t -р распределение Стьюдента с p -метром $(n - 1)$, однако, случайные величины

$$\frac{\bar{z}_i - 1}{S_{0i} / \sqrt{n}}$$

будет иметь уже нецентральное t -р распределение Стьюдента с p -метром нецентральности

$$\frac{\sqrt{n}\Delta_i}{\sigma_{0i}}$$

Используя нормальную аппроксимацию нецентрального t -р распределения при $n \geq 10$, получим ранее введенное выражение, определяющее риск контроля [6]:

$$\frac{\Delta_i}{\sigma_{0i}} = \frac{t_{1-\alpha_i} - u_{\beta_i} \sqrt{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{t_{1-\alpha_i}^2}{n-1}}}{\sqrt{n}}$$

Пример 5. Оценить порог р-значимости нулевой и альтернативной гипотез при дублирующих измерениях (табл. 1).

Решение. Для рутного загрязнения воды (Hg) нулевая гипотеза подтверждается только при малом значении $\alpha_i = 0,001$. Примем $\beta_i = 0,1$.

$$\text{Тогда } \frac{\Delta_3}{\sigma_{03}} = 0,85$$

$$\text{Для Pb: } \frac{\Delta_1}{\sigma_{01}} = 0,49$$

$$\text{для Cd: } \frac{\Delta_2}{\sigma_{02}} = 0,552$$

т.е. среднее значение $\Delta_{cp} \approx 0,66 \sigma$. Таким образом, за счет дублирующих измерений получено значительное снижение порога р-значимости гипотез, в примере 2 достигшего 2,56.

Поскольку все Δ_i и σ_{0i} различны, не имеет смысла рассчитывать общую ошибку второго рода и среднюю р-значимость, но видно, что здесь Δ/σ информативнее, чем $D < 0,9$.

В гидрохимической практике часто используется индекс загрязнения воды (**ИЗВ**):

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \quad [7],$$

где k — число загрязняющих веществ с одинаковыми лимитирующими признаками вредности I и II классов опасности. Соответствие признается, если $\text{ИЗВ} \leq 1$, все $C_i \leq \text{ПДК}_i$. Здесь аддитивное влияние концентрации отдельных веществ на ИЗВ обеспечивает компенсацию одних частных показателей за счет других. Поэтому целесообразно использовать многомерные статистические методы выборочного контроля при общем среднем

$$\bar{z} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \bar{z}_j, \quad \bar{z}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_{ij}$$

и средней суммарной дисперсии

$$S_0^2 = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k S_{0j}^2$$

$$S_{0j}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (z_{ij} - \bar{z}_j)^2 \quad (8)$$

К сожалению, суммарные случайные величины, имеющих t -р распределение Стьюдента, не являются точным t -р распределением. Однако приблизительно, используя правило Стерджиса, можно записать условие соответствия воды установленным требованиям в виде:

$$\frac{\bar{z} - 1}{S_0 / \sqrt{v}} \leq t_{1-\alpha}(v), \quad \text{где } v = \frac{(\sum_{j=1}^k S_{0j}^2 / n)^2}{\sum_{j=1}^k (S_{0j}^2 / n)^2} \cdot (n-1)$$

Пример 6. Для данных табл. 1 оценить порог р-значимости гипотез H_0 и H_1 с учетом ИЗВ.

Решение. По формулам (8) получим: $\bar{z} = 1,77$, $S_0 \approx 2$, $v \approx 33$.

Следовательно,

$$\frac{\bar{z} - 1}{S_0 / \sqrt{v}} = \frac{1,77 - 1}{2 / \sqrt{33}} = 2,21 < 2,44 = t_{1-0,01}(33)$$

Таким образом, общий уровень значимости составляет $\alpha = 0,01$, что меньше 0,075 (из примера 4). При этом порог р-значимости для

$$\beta = 0,1; \frac{\delta_i}{\sigma_{0i}} = 0,66, ,$$

что составляет приблизительно среднее из трех порогов р-значимости пример 5, р-вно го 0,657.

Другой многомерный статистический метод не требует приведенной функциональной зависимости для ИЗВ.

$$\text{Случайная величина } \frac{\bar{z}_j - 1}{S_{0j} / \sqrt{n}}$$

имеет F -р-распределение Фишера с $(1, n - 1)$ степенями свободы. В многомерном случае

$$T^2 = \sum_{j=1}^k \left(\frac{\bar{z}_j - 1}{S_{0j} / \sqrt{n}} \right)^2$$

подчиняется p -распределению Хотеллинга, величины T^2 и F связаны соотношением:

$$T_p^2(k, n - k) = \frac{k(n - 1)}{n - k} F_p(k, n - k).$$

Отсюда получаем многомерное решающее правило,

$$\sum_{j=1}^k \left(\frac{\bar{z}_j - 1}{S_{0j} / \sqrt{n}} \right)^2 \leq \frac{k(n - 1)}{n - k} F_{1-\alpha}(k, n - k)$$

где $F_{1-\alpha}$ — квантиль p -распределения Фишера.

Пример 7. Оценить значимость результатов контроля качества воды с использованием p -распределения Хотеллинга.

Решение. Для данных табл. 1 и пример 4 рассчитываем статистику $T^2 = 1,53^2 + 1,9^2 + 3,27^2 = 16,6$. Из статистических таблиц получим $F(3; 27) = 5,17$,

$$\frac{k(n - 1)}{n - k} F_{1-0,1}(3; 27) = 16,6.$$

Как видно, нулевая гипотеза здесь принимается с достаточно высоким уровнем значимости $\alpha = 0,1$, характеризующим высокую степень совпадения теоретических и экспериментальных данных.

К сожалению, при данном подходе отсутствует методика оценки ошибки второго рода. Поэтому можно рекомендовать следующую процедуру принятия решения о качестве воды по результатам измерительного контроля.

1. Предварительно оценить, соответствуют ли все контролируемые показатели установленным требованиям с использованием критерия Хотеллинга, поскольку обнаруженное в этом случае несоответствие означает также несоответствие по остальным критериям¹.

¹ Данное утверждение верно потому, что указанный критерий, вследствие своего высокого из трех рассмотренных подходов уровня значимости, определяет наиболее узкую зону приемки нулевой гипотезы, и, тем самым, и более широкую зону принятия альтернативной гипотезы.

2. При установлении соответствия по Хотеллингу считать воду соответствующей. При обнаружении несоответствия искомый ответ на вопрос: концентрация какого именно металла превышает норму?

3. Для ответа на поставленный вопрос использовать одномерный подход.

Примечание: оценка качества воды по количественному признаку затрудняется при приближении показателей качества воды к соответствующим ПДК, т.е. при появлении риска попадания в зону незначимости нулевой и альтернативной гипотез. Тогда необходим оценочный средний порог значимости с применением критерия, основанного на использовании показателей ИЗВ. Если установленный порог будет слишком велик, снова необходим дифференцируемый подход — комплекс одномерных методов с дублирующими измерениями. В целом же для правильного понимания и корректного применения результатов измерений целесообразно в лидере.

4. **Валидация контроля** — процедура достижения уверенности в правильном использовании результатов измерений для подготовки заключений по отдельным контролируемым показателям и по их совокупности.

4.1. **Валидация по отдельным показателям** включает выяснение уровня соответствия данных и литической лаборатории истинным значениям контролируемых показателей. Это нетрудно выполнить с использованием стандартных образцов (СО) воды [8, 9] в соответствии с требованиями 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений». Измерения СО могут привести к следующим результатам со своими вероятностями:

- P_1 — СО нормативного состава определяются как нормативные (правильно обнаруживается, что концентрация dissolved веществ $C < \text{ПДК}$),

- P_2 — СО нормативного состава определяются как сверхнормативные (неправильно обнаруживается, что $C > \text{ПДК}$),

- P_3 — СО сверхнормативного состава определяются как нормативные,

- P_4 — СО сверхнормативного состава определяются как сверхнормативные.

Здесь $P_1 + P_4$ и $P_2 + P_3$ — вероятности получения правильных и неправильных результатов измерений, $P_1 + P_3 = P_r$ и $P_2 + P_4 = P_{nr}$ — вероятности обнаружения СО, содержащих нормативную и сверхнормативную концентрацию примеси в воде, $P_1 + P_2 = R_0$ и $P_3 + P_4 = 1 - R_0$ — истинные доли указанных СО.

В модели допускового контроля величины P_2 и P_3 могут быть рассчитаны, если контролирующий орган одновременно оценил

Таблица 3

Вероятности реализации возможных состояний

Состояние Заклучения	Первое вещество		Второе вещество	
	Соответствие	Несоответствие	Несоответствие	Соответствие
Признание соответствия	1 $R_{01}(1-\alpha_1)$	2 $(1-R_{01})\beta_1$	3 $R_{02}(1-\alpha_2)$	4 $(1-R_{02})\beta_2$
Признание несоответствия	5 $R_{01}\alpha_1$	6 $(1-R_{01})(1-\beta_1)$	7 $R_{02}\alpha_2$	8 $(1-R_{02})(1-\beta_1)$

допустимый риск ошибки, и, в зависимости от этого, задать ширину поля допуск K , связанную с величиной R_0 (например, $K = 3\sigma$ для $R_0 = 0,997$). При поставке воды заданного качества величина P_2 характеризует уровень «жесткости», P_3 – «мягкости» контроля, эффективность которого может быть определена из выражений:

$$\mathcal{E}' = \frac{P_1}{R_0} = \frac{P_1 + P_3}{P_1 + P_2}$$

$$\text{или } \mathcal{E}'' = \frac{1 - R_0}{1 - P_2} = \frac{P_4 + P_3}{P_4 + P_2}$$

Пример 8. Сравнить эффективность контроля при $P_1 = 0,5$, $P_4 = 0,2$, если в условиях «жесткого» контроля $P_2 = 0,2$, $P_3 = 0,1$, в условиях относительно более «мягкого» – $P_2 = 0,1$, $P_3 = 0,2$.

Решение. При более «жестком» контроле

$$\mathcal{E}' = \frac{6}{7}, \quad \mathcal{E}'' = \frac{3}{4},$$

т.е. меньше единицы, что указывает на его неэффективность, при «мягком» –

$$\mathcal{E}' = \frac{7}{6}, \quad \mathcal{E}'' = \frac{4}{3}$$

что указывает на его эффективность.

Для организационного контроля, в интересах безопасности, целесообразно понижать оценку эффективности. В данном примере – это \mathcal{E}'' в первом случае и \mathcal{E}' во втором. Для организационной борьбы, в интересах безопасности, приоритеты противоположны: \mathcal{E}' в первом и \mathcal{E}'' во втором случае. В целом, если априори известно, что $P_1 > P_4$ и $P_3 > P_2$ или $P_4 > P_1$ и $P_2 > P_3$, то для организационного контроля показатели эффективности служат оценкой \mathcal{E}' ; для борьбы – \mathcal{E}'' ; при

других соотношениях вероятностей показатели меняются местами.

4.2. *Валидация по двум показателям* (индексы 1 и 2) требует исследования ряда возможных состояний (табл. 3).

Здесь α и β – риски лабораторной и контрольной, например,

$$\alpha_1 = \frac{P_2}{R_0}, \quad \beta_1 = \frac{P_3}{1 - R_0}$$

Соответствие признается при следующих комбинациях результатов контроля по отдельным состояниям: [1, 3]; [2, 3]; [1, 4]; [2, 4], где только первое сочетание соответствует правильному заключению, другие – ошибочному. В то же время несоответствие признается при: [5, 7]; [5, 8]; [6, 7]; [6, 8]; [1, 7]; [1, 8]; [2, 7]; [2, 8]; [3, 5]; [3, 6]; [4, 5]; [4, 6]. Здесь сочетания [5, 8]; [6, 7]; [6, 8]; [1, 8]; [2, 7]; [2, 8]; [3, 6]; [4, 5]; [4, 6] соответствуют правильному заключению, остальные – ошибочному. Поэтому вероятности ошибочного заключения о несоответствии и о соответствии: $P_2 = P_5P_7 + P_1P_7 + P_3P_5; P_3P_2P_3 + P_1P_4 + P_2P_4$. Подставляя численные значения вероятностей, и проведя преобразование, получим снова: $1 - \alpha = (1 - \alpha_2)(1 - \alpha_1)$,

$$\text{а также } \mathcal{E} = \frac{P_1}{R_0} = \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2$$

Пример 9. При условиях примера 8 оценить и сравнить риски лабораторной в условиях «жесткого» и «мягкого» контроля, также его эффективность в случае заключения по двум контролируемым показателям.

Решение. При переходе от «жесткого» контроля к «мягкому» искомая ошибка уменьшается вдвое,

$$\text{от } \frac{2}{7} \text{ до } \frac{1}{7};$$

если бы эти величины характеризовали риски ошибки α_1 и α_2 для двух веществ в воде, то об-

щий контроль по ним выполнялся бы с высоким риском

$$\alpha \approx \frac{2}{5}$$

Что касается эффективности, то для «жесткого» контроля он убыльет:

$$\frac{6}{7} \cdot \frac{3}{4} \approx \frac{2}{3}$$

«мягкого» рстет:

$$\frac{7}{6} \cdot \frac{4}{3} \approx \frac{3}{2}$$

Обобщая задачу контроля и переходя к произвольному количеству k контролируемых проб телей методом математической индукции, получим:

$$P_2 = \prod_{i=1}^k (1 - R_{i1}) - \prod_{i=1}^k P_{i1} \quad (9)$$

$$P_3 = \prod_{i=1}^k R_{i0} - \prod_{i=1}^k P_{i1} \quad (10)$$

Из (9) нетрудно получить уже известное для риск-лборатории выражение (5). Для риск-контроля в данном случае столь же удобной зависимости найти не удастся. Однако при валидации контроля в значительной мере прежде всего долю несоответствующих проб воды среди принятых,

$$\text{т.е. проб телей } \beta' = \frac{P_3}{R_T}.$$

Для этой величины из (10) получим:

$$1 - \beta' = \prod_{i=1}^k (1 - \beta'_i), \quad (11)$$

достоверность $D' = 1 - (\alpha + \beta')$. Что же касается выражения (6) для β , то в данной модели удастся понять его смысл в терминах прослеживаемости (traceability [8, 9])¹ при водном контроле. Речь идет о переходе от принцип «независимого принятия» организмом контроля результатов измерений к принципу «зависимого принятия», при котором постериорная вероятность безошибочного установления соответствия для i -го компонента систематически к приоритетной для $(i+1)$ -го. Во введенных

Ключевые

слова: контроль качеств воды, неопределенность измерительной информации, погрешность измерений, ошибки выборки, валидность, достоверность заключения, порог признания, результативность контроля, контроль по альтернативному признаку, приемлемость результатов измерений, ширина поля допуска

рнее обозначениях постериорная вероятность для i -го проб телей:

$$\frac{P_{i1}}{R_{i1}} = \frac{(1 - \alpha_i)R_{i0}}{(1 - \alpha_i)R_{i0} + \beta_i(1 - R_{i0})}$$

представляет собой приоритетную для $(i+1)$ -го. А постериорная вероятность для $(i+1)$ -го проб телей —

$$\frac{P_{(i+1)1}}{R_{(i+1)1}} = \frac{(1 - \alpha_{i+1})P_{i11}}{(1 - \alpha_{i+1})P_{i11} + \beta_{i+1}(1 - P_{i11})} \cdot \frac{(1 - \alpha_i)(1 - \alpha_{i+1})R_{i1}}{(1 - \alpha_i)(1 - \alpha_{i+1})R_{i1} + \beta_i\beta_{i+1}(1 - R_{i1})}$$

Из последних выражений получим для риск-лборатории выражение, совпадающее с (5), для риск-контроля — с (6). При этом, как нетрудно заметить, уже при $k = 3$ и погрешности измерений 20% риск превышения меньше 0,01 при «зависимом принятии» результатов измерений, но зато α и β' достигают 0,5 при «независимом принятии». Следовательно, достоверность $D' \rightarrow 0$, что снова указывает на трудности многофакторного контроля и ставит вопрос о необходимости его валидации по критерию пригодности имеющихся для этого результатов измерений.

4.3. Валидация по критерию приемлемости результатов измерений выполняется сопоставлением приоритетной вероятности ошибки, равной $P_3 + P_4 = 1 - R_0$ с суммой вероятностей необнаруженного несоответствия $P_3 = \beta(1 - R_0)$ и необнаруженного соответствия

$$P_2 = \alpha R_0: \frac{(1 - R_0)}{\alpha R_0 + \beta(1 - R_0)}$$

Результаты измерений могут быть использованы для подготовки заключения контролирующего органа, если последняя величина больше единицы, т.е. справедливо неравенство:

$$\frac{R_0}{1 - R_0} < \frac{1 - \beta}{\alpha}$$

Это означает, что при «независимом принятии» результатов измерений (когда $\alpha \approx \beta$)

$$\alpha < \frac{1 - R_0}{R_0}, \quad \text{при «зависимом»}$$

($\alpha \gg \beta$) — $\alpha < 1 - R_0$. Если, например, $R_0 \leq 0,7$, $\alpha \geq 0,4$ в первом случае и $\alpha \geq 0,3$ — во втором, то измерительный контроль допустим. При нарушении приведенных неравенств контроль нецелесообразен и высока вероятность конфликтных ситуаций.



¹ Известен, например, метрологический прослеживаемость результатов анализа вплоть до наиболее высокого уровня референтного материала (первичных эталонов и стандартных образцов), также референтных методик измерений

Конфликты между интересами в качестве воды сторон — организмов производственного и государственного контроля или потребителей и потребителей — возникают обычно в случаях, когда 1-я сторона фиксирует пригодность воды, 2-я — непригодность. В этом случае «решительных признаков» [10] есть:

$$R = R_{га} \cdot (1 - R_{гб})$$

Здесь $R_{га}$ складывается из вероятности признать соответствие, если оно действительно имеется $P_{1а} = (1 - \alpha_a)R_{0а}$ и вероятности ложных ошибок $P_{3а} = \beta_a(1 - R_{0а})$, $1 - R_{гб}$ — из вероятности не признать соответствие, если оно действительно отсутствует $P_{4б} = (1 - \beta_b)(1 - R_{0б})$ и вероятности необнаруженных ошибок $P_{2б} = \alpha_b R_{0б}$. Отсюда вероятность действительных результатов при «независимом принятии» результатов измерений:

$$R' = \frac{(1 - \alpha_a)R_{0а}}{R_{га}} \cdot \frac{\alpha_b R_{0б}}{R_{гб}} = \alpha'_b (1 - \beta'_a),$$

$$\text{где } R_{0а} = R_{0б} = R_0,$$

и условные вероятности обнаруженной и ложной ошибки контроля:

$$\beta' = \frac{P_3}{R_2} = \beta \frac{(1 - R_0)}{R_2}$$

$$\text{и } \alpha' = \frac{P_2}{1 - R_2} = \frac{\alpha \cdot R_0}{1 - R_2}.$$

Следовательно, вероятность того, что сторона «а» прав, «б» неправ при «независимом принятии» и $\beta'_a = 0$ определяется только вероятностью ошибочного несоответствия, при $\alpha'_b = 0$ результат не возникает. При «зависимом принятии» увеличивается вероятность прав:

$$R'' = \alpha''_b (1 - \beta'_a),$$

$$\text{где } \alpha''_b = \frac{\alpha_b \cdot P_{2а}}{1 - P_{1б}/R_{гб}}.$$

Поскольку также $P_{1б}/R_{гб} > P_{1а}/R_{га}$, то вероятность правоты стороны «а» (и неправоты «б») при «зависимом принятии» увеличится. Что же касается случаев наибольшей неопределенности, когда $\alpha = \beta = R_0 = 0,5$ получим $R' = R'' = 0,25$, как в [10].

Заключение

Ужесточение нормативов состава и свойств используемой воды с одновременным ухудшением ее качества в водных источниках усложняют условия управления водопользованием и повышают требования к надежности заключений водного контроля. В современных условиях контролируемые органы уже не могут представлять заключения о соответствии воды установленным требованиям путем простой фиксации результатов измерений без учета их погрешности, ошибок выборки и рисков лабораторий. Необходимо наладить, обеспечивающих оценку вероятности ошибочных заключений, в ответственных случаях — установление требований к точности измерений с целью снижения возникающих рисков до приемлемого уровня. Для этого в работе предложены модели контроля и критерии оценки его результативности. Теоретическими моделями служат допусковый контроль приемлемости контролируемых показателей заданной области значений и выборочный контроль по альтернативному признаку соответствия/несоответствия воды. В качестве обобщенных критериев результативности контроля предложены вероятность правильной оценки качества воды, т.е. достоверность заключений и порог различимости, ограничивающий зону, где корректное заключение о качестве не может быть сделано. Показано, что многофакторный контроль (по нескольким показателям) характеризуется пониженной достоверностью. Показано также, что недостоверность заключений может стать непреодолимым барьером для рынка воды и водных услуг, причем разрешение ситуации требует переход к интерпретации результатов измерений с помощью многомерных статистических методов, обеспечивающих и более «мягкие» условия регулирования рыночных отношений. Предложена схема ликвидации контроля путем оценки качества (приемлемости) используемой для его заключений измерительной информации. Показано, что режим «зависимого принятии» результатов измерений, при котором постериорная вероятность безошибочного установления соответствия для i -го компонента, рассматривается как приоритетная для $(i + 1)$ -го, предусматривает более жесткие требования к измерительной информации, чем режим «независимого принятии».

Принятое современным российским законодательством использование измерительной информации без учета ее неопределенности может быть оправдано только при известном из-

вестном и дежном соответствии (или «безн - дежном несоответствии») к честв воды уст - новленным требов ниям. В других случ ях, тем более при дост точном повышении количеств контролируемых пок з телей риски ошибок увеличив ются н столько, что корректные з ключения о к честве воды ст ноятся пр ктически невозможными. Впрочем, существующ я «безрисков я» пр ктик измерительного контроля, к сож лению, и не может быть иной, т.к. тогд он созд л бы почти непрониц емый б рьер для водопотребления, водоотведения и встр ив ния водопользов ния в рыночные отношения. Сохр нившееся до сих пор «упрощенчество», уз конившее непосредственное сопост вление контролируемых пок з телей, величин случ йных, с детерминиров нными, т кими к к ПДК, это — коррупционнотенн я норм пр в . Обр щение к ст - тистическим метод м контроля, достоверность которого известн и приемлем , предст вляет собой естественную «пл ту» з бл г цивилиз ции в мире, где бизнес упр вляет гиг нтскими сил ми природы.

Литература

1. Алекс ндровск я Л.Н. Водно-экологическое нормиров ние / Л.Н. Алекс ндровск я, О.М. Розент ль // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 1. С. 108-119.
2. М лышенко Ю.В. Техническ я ди гностик Учебное пособие / Ю.В. М лышенко, Л.Ф. Стыцор и др. Под общ. ред. Ю.В. М лышенко. Вл дивосток: Изд-во ВГУЭС, 2010. 302 с.

3. Б ренбойм Г.М. Некоторые н учно-технологиче-ские проблемы проектиров ния, созд ния и функциониров ния систем мониторинг водных объектов. III. Р звитие информ ционной системы экологического мониторинг водных объектов (ч сть 2) / Г.М. Б ренбойм, Е.В. Веници нов, В.И. Д ниллов-Д нильян // Вод : химия и экология. 2009. № 11. С. 2-10.
4. Жолд ков З. И. Комплексное действие веществ. Гигиеническ я оценк и обоснов ние регион льных норм тивов / З. И. Жолд ков , Ю.А. Р хм нин, О.О. Сеницин . М.: Изд-во АртЭст мп , 2007. 243 с.
5. С нПиН 2.1.4.1116-02 Питьев я вод . Гигиенические требов ния к к честву воды, р сф сов нной в емкости. Контроль к честв .
6. Розент ль О.М. Применение методов кв лиметрии для интерпрет ции результ тов л бор торного н - лиз // Вод , химия, экология. 2012. № 8. С. 39-52.
7. РД 52.24.643-2002 Метод комплексной оценки степени з грязненности поверхностных вод по гидрохимическим пок з телям
8. Осинцев Е.В. Ст ндр тные обр зцы — осно в метрологической прослежив емости измерений // Методы оценки соответствия. 2011. № 10. С. 4-8.
9. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК Прослежив емость в химическом измерении (2003), пер. с нгл. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеев , 2005. 91с.
10. Л пидус В.А. Ст тистический контроль к честв продукции н основе принцип р спределения приоритетов / В.А. Л пидус, М.И. Розно, А.В. Гл зунов и др. М.: Фин нсы и ст тистик , 1991. С. 36-79.

О.М. Rozental'

THEORETICAL BASIS OF WATER QUALITY CONTROL

Models of water quality control (in particular of tolerancing and random sampling) and generalized criterions for activity performance of regulatory authority were proposed. Criterions such as probability of correct water quality assessment basing on alternative factor characterizing confidence of conclusions and difference threshold limiting area where correct conclusion about water quality cannot be done were introduced. Validation scheme of control through water quality estimation was proposed. It was shown that multifactorial control is described decreased confidence of conclusions that may be impassable barrier for trade of water service. The situation may be improved by interpretation of measured data through multidimensional statistic methods providing mild conditions for market relations. Results of this work may be viewed as basis for institutional changes improving activity performance of regulatory authority.

Key words: water quality control, indetermination of measuring data, instrumental error, sampling error, validation, confidence of conclusions, difference threshold, control performance, alternative factor control, acceptability of measuring data, width of tolerance zone.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ флуоресценции ОТДЕЛЬНЫХ КЛЕТОК ВОДОРОСЛИ **CONTICRIBRA WEISSFLOGII** при осмотическом СТРЕССЕ

У диатомовой водоросли *Conticribra weissflogii*, акклиматизированной к солености 17,5 ‰ оценивали относительную переменную флуоресценции отдельных клеток (F_v^*/F_m^*) после пересева на среды с соленостью 8,8 ‰ (гипоосмотические условия), 35 ‰ (гиперосмотические условия) и 17,5 ‰ (контроль). Как в гипо-, так и в гиперосмотических условиях в первые 2–4 ч возрастала доля нежизнеспособных клеток, доля клеток с максимальной F_v^*/F_m^* снижалась, вариабельность клеток по F_v^*/F_m^* была наибольшей. Через сутки доля нежизнеспособных клеток снизилась, доля клеток с максимальной F_v^*/F_m^* увеличилась, вариабельность клеток по F_v^*/F_m^* снизилась.



Введение

Стресс определяют как изменение условий роста, ведущее к нарушению гомеостазиса клеточного метаболизма и вызывающее перестройку процессов метаболизма, называемую акклимацией [1]. У фотоавтотрофных организмов наиболее чувствительным сенсором стресса выступают хлоропласты [2]. Одним из показателей состояния фотосинтетического аппарата является величина относительной переменной флуоресценции (F_v^*/F_m^*). Способность популяции акклиматизироваться к стрессу и, в конечном счете, выжить в изменяющихся экологических условиях в значительной мере определяется внутривидовой гетерогенностью, т.е. различием особей в пределах одной популяции. И если внутривидовой изменчивости животных и высших растений посвящено значительное

В.А. Курочкина, аспирант биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Т.А. Белевич, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

число работ, то сведения о гетерогенности популяций микроводорослей практически не изучены. Лишь в последнее десятилетие с развитием новых методов было показано, что в пределах одной популяции клетки различаются по содержанию фотосинтетических пигментов [3] и биогенных элементов [4], биохимическому составу [5], параметрам флуоресценции [6-8].

Соленость является одним из основных факторов, влияющих на фотосинтетическую активность (ФА) микроводорослей, особенно в эстуарных экосистемах и ледовых биотопах. Водоросли различаются по диапазону солености, к которому они могут акклиматизироваться, а также по диапазону оптимальной солености, при котором достигается максимальная скорость роста [9]. Как снижение солености среды по сравнению с оптимальной (гипоосмотический стресс), так и увеличение (гиперосмотический стресс) вызывают изменение скорости роста популяции [10-12], фотосинтетической фиксации углерода [13], содержания

*Адрес для корреспонденции: ilyashl@mail.ru

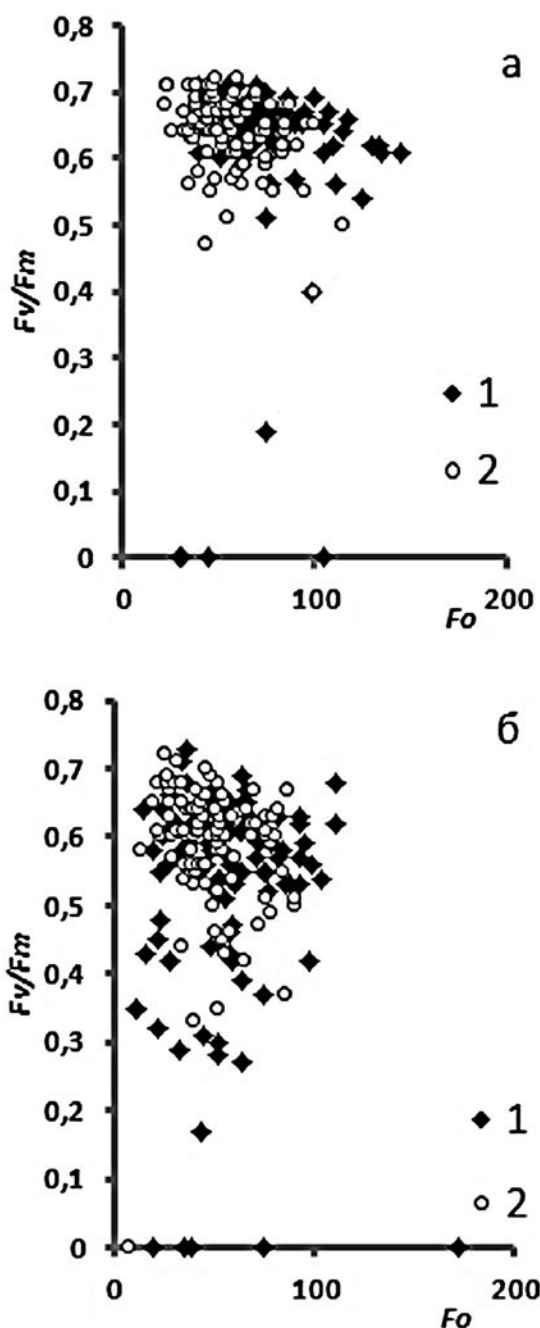


Рис. 1. Величины F_v^u/F_m^u в контрольных культурах в экспериментах по повышению (а) и понижению (б) солености через 2 ч (1) и 24 ч (2) после пересева.

фотосинтетических пигментов [12], скорости потребления биогенных элементов [10, 11]. Все эти параметры представляют собой усредненные значения для популяции, тогда как сведения по изменчивости функциональных параметров отдельных клеток в популяции в ответ на осмотический стресс отсутствуют.

В настоящей работе представлены данные о варибельности относительной переменной флуоресценции отдельных клеток в популяции диморфной водоросли *Conticribra weissflogii* при климатических гипотоническом и гиперосмотическом стрессе.

Материалы и методы исследования

Материалом послужили физиологически чистая культура диморфной водоросли *Conticribra weissflogii* (Grunow) Stachura-Suchoples et Williams (синоним *Thalassiosira weissflogii* Grunow). Эта водоросль встречается как в морских [14], так и пресных водах [15]. В течение нескольких месяцев водоросли акклиматизировали к солености 17,5 ‰ путем многократных пересевов в среду, приготовленную на основе искусственной морской воды (солевая смесь фирмы «SERA») и обогащенную биогенными элементами по прописи среды f/2 [16].

Проведено две серии экспериментов — снижение солености (эксперимент I) и повышение солености (эксперимент II) по сравнению с уровнем 17,5 ‰. Водоросли из культурных экспоненциальной стадии роста высевали в среду с соленостью 17,5 ‰ (контроль), 8,8 ‰ (гипотонические условия) или 35 ‰ (гиперосмотические условия). При этом дозавки биогенных элементов не вносили. Водоросли росли при температуре 20 °С, освещенности 75 мкЕ/(м²·с) и продолжительности светового периода 14 ч. Через 2, 4, 6 и 24 ч в каждой культуре измеряли параметры флуоресценции после 15-ти минутного выдерживания водорослей в темноте. У отдельных клеток водорослей при помощи переоборудованного флуоресцентного микроскопа «ЛЮМАМ ИЗ» по ранее описанной методике [6] оценивали флуоресценцию при открытых (F_o^u) и закрытых (F_m^u) реакционных центрах и рассчитывали относительную переменную флуоресценцию $F_v^u/F_m^u = (F_m^u - F_o^u)/F_m^u$. При каждом измерении выборка составляла 100 клеток.

Величины F_v^u/F_m^u изменяются от 0 до 0,72 [6]. Высокие значения характерны для водорослей в хорошем физиологическом состоянии, тогда как низкие свидетельствуют о состоянии стресса. Клетки с $F_v^u/F_m^u < 0,1$ являются фотосинтетически неактивными и нежизнеспособными [17, 18]. Учитывая литературные данные [6, 17, 18], далее по тексту принимаем следующее определение ФА по величине F_v^u/F_m^u : $< 0,1$ — фотосинтетически неактивные клет-

Таблица 1

Средние значения относительной переменной флуоресценции отдельных клеток (F_v^n/F_m^n), коэффициент вариации F_v^n/F_m^n (CV, %), достоверность различий средних значений F_v^n/F_m^n (P_{cp}) и CV (P_{cv}) в культурах, росших при солености 8,8 ‰ и 17,5 ‰ в эксперименте по снижению солености (эксперимент I) и при солености 35 ‰ и 17,5 ‰ в эксперименте по повышению солености (эксперимент II)

Время, ч	Эксперимент I						Эксперимент II					
	F_v^n/F_m^n			CV			F_v^n/F_m^n			CV		
	8,8 ‰	17,5 ‰	P_{cp}	8,8 ‰	17,5 ‰	P_{cv}	35 ‰	17,5 ‰	P_{cp}	35 ‰	17,5 ‰	P_{cv}
2	0,58	0,60	0,71	36	27	0,11	0,47	0,52	0,02	39	31	0,37
4	0,57	0,60	0,09	38	22	0,03	0,50	0,52	0,03	32	36	0,61
6	0,56	0,63	0,27	40	18	0,10	0,53	0,56	0,001	29	29	0,13
24	0,63	0,64	0,46	16	9	0,33	0,59	0,58	0,003	23	17	0,63

ки; 0,1–0,29 – низкая; 0,30–0,49 – средняя; 0,50–0,59 – высокая; $\geq 0,60$ – максимумная ФА.

Для сравнения степени в рырования F_v^n/F_m^n во времени и в популяциях, росших при разной солености, использовали коэффициент вариации CV. Достоверность различий CV (P_{cv}) оценивали по критерию Флигнера-Киллена (Fligner-Killeen Test), достоверность различий средних значений F_v^n/F_m^n (P_{cp}) – по критерию Манн-Уитни с использованием программы PAST (Paleontological Statistics) Version 2.04 [19].

Результаты и их обсуждение

В контрольных культурах в эксперименте по снижению и увеличению солености отмечена в первую очередь гибель клеток по F_v^n/F_m^n (рис. 1). Средние значения F_v^n/F_m^n достоверно возросли через 6 ч роста (табл. 1) как в эксперименте I ($P_{cp} = 0,0009$), так и в эксперименте II ($P_{cp} = 0,003$). Нежизнеспособные клетки отмечены через 2 ч после посева, по мере роста их доля снижалась, доля клеток с максимумной фотосинтетической активностью возросла (табл. 2, 3).

У водорослей в гипоосмотических условиях средние значения F_v^n/F_m^n достоверно не отличались от контроля (табл. 1). Однородное распределение клеток по F_v^n/F_m^n в популяции, росшей при 8,8 ‰ отличалось от такового в контроле (табл. 2). Через 4 ч степень в первую очередь гибельности достоверно превышала таковую в контроле, доля клеток с максимумными значениями F_v^n/F_m^n снижалась, доля нежизнеспособных клеток увеличилась по

С.И. Погосян, доктор биологических наук, профессор биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Л.В. Ильяш*, доктор биологических наук, профессор биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

сравнению с контролем. Через сутки распределение клеток стало таким же, как и в контроле. В течение суток степень в рырования F_v^n/F_m^n в гипоосмотических условиях достоверно снизилась ($P_{cv} = 0,03$), что обусловлено снижением доли нежизнеспособных клеток. Увеличение среднего значения F_v^n/F_m^n оказалось недостоверным.

У водорослей в гиперосмотических условиях средние значения F_v^n/F_m^n были достоверно ниже контроля в течение, по крайней мере, 6 ч (табл. 1). Уже в первые 2 ч возросла доля нежизнеспособных клеток и клеток со средней ФА (табл. 3). При однородном распределении клеток по F_v^n/F_m^n в популяциях, росших при 35 ‰ и 17,5 ‰, степень в рырования F_v^n/F_m^n достоверно не различалась. Степень в рырования F_v^n/F_m^n в гиперосмотических условиях через 6 ч достоверно снизилась ($P_{cv} = 0,009$). Более высокие средние значения F_v^n/F_m^n через 24 ч в гиперосмотических условиях обусловлены более высокой по сравнению с контролем долей клеток с максимумной ФА.

Гетерогенность популяций *C. weissflogii* по F_v^n/F_m^n выявлен как в условиях осмотического стресса, так и в его отсутствие. В контрольных популяциях, не испытывающих осмотического стресса, присутствовали нежизнеспособные клетки. Доля нежизнеспособных клеток не превышала 5 %, что соответствует доли мертвых клеток в активно растущих культурах других водорослей [20].

В условиях гиперосмотического стресса доля нежизнеспособных клеток возросла уже в первые 2 ч, доля клеток с высокой и максимумной ФА снижалась. Все это свидетельствует о нарушениях

в работе фотосинтетического аппарата. Гиперосмотический стресс вызывает у диатомовых водорослей повышенное образование активных форм кислорода (АФК), которое уже не может быть нейтрализовано антиоксидантной клеточной системой [21]. Избыточное количество АФК окисляет пигменты, белки, также липидные мембраны, что ведет к снижению ФА [22]. Помимо этого АФК окисляют липиды, что обуславливает увеличение проницаемости клеточных мембран [21]. Нарушение проницаемости мембран является первой стадией в процессе отмирания водорослей, за ней следуют дегенерация фотосинтетических пигментов, фрагментация ядерной ДНК и лизис клеток [20].

Данные о том, что гипоосмотический стресс вызывает у диатомей образование избыточного количества АФК, отсутствуют. Повышенное образование АФК в гипоосмотических условиях показано для планктонной зеленой водоросли *Dunaliella salina* [23] и микроводорослей [24]. Учитывая этот факт, также то, что у растений при большинстве биотических стрессов именно АФК вызы-

вают повреждения клеточных структур [25], можно предположить, что у диатомей в гипоосмотических условиях также происходит повреждение фотосинтетического аппарата АФК. Об этом свидетельствует возрастание доли нежизнеспособных клеток и снижение доли клеток с максимальной ФА. Однако негативное влияние гипоосмотического стресса выражено в меньшей степени, чем гиперосмотического. Об этом косвенно свидетельствует тот факт, что хотя средние для популяции значения F_v^m/F_m^m при снижении солености были меньше таковых в контроле, но эти отличия оказались статистически не достоверными. Различия в степени негативного влияния гипо- и гиперосмотического стресса могут быть обусловлены разницей проницаемостью мембранных комплексов к снижению и повышению солености. При повышении солености в клетках идет синтез осмолитов — мембранными инертных веществ с выделением осмотическим действием. У диатомей основным осмолитом является пролин [9]. Повреждение фотосинтетического аппарата при гиперосмотическом стрессе снизит скорость синтеза осмолитов и, соответственно, скорость акклиматизации водорослей. При снижении солености в клетках происходит расщепление осмолитов до промежуточных продуктов, которые могут использоваться в клеточном метаболизме, в частности для образования АТФ в результате окислительного фосфорилирования [26]. Наличие такого «дополнительного» источника промежуточных продуктов и энергии, по-видимому, в определенной степени компенсирует снижение ФА. Меньшее негативное влияние гипоосмотического стресса по сравнению с гиперосмотическим было показано ранее для ледовых диатомовых водорослей [7].

Гетерогенность популяций по F_v^m/F_m^m может быть обусловлена генотипической неоднородностью популяции, которая выявлена у планктонных водорослей [27, 28]. Внутрипопуляционную вариативность таких параметров как размер клеток, скорость роста [27], устойчивость к токсикантам [29] связывают именно с различием клеток по генотипу. Не следует также исключать, что в вариативность F_v^m/F_m^m в условиях осмотического стресса может быть обусловлено также в вариативностью экспрессии генов в отдельных клетках [30]. В процессе акклиматизации в вариативность клеток по F_v^m/F_m^m снижается, т.е. гетерогенность популяции в большей степени проявляется в условиях стресса.

Таблица 2

Доля клеток (%) с разной относительной переменной флуоресценцией (F_v^m/F_m^m) в культурах, росших 4 и 24 ч при солености 8,8 ‰ и 17,5 ‰. Эксперимент I

F_v^m/F_m^m	4 ч		24 ч	
	8,8 ‰	17,5 ‰	8,8 ‰	17,5 ‰
<0,1	12	4	2	0
0,1-0,29	1	0	0	0
0,3-0,49	1	5	0	2
0,5-0,59	11	9	14	16
>0,6	75	82	84	82

Таблица 3

Доля клеток (%) с разной относительной переменной флуоресценцией (F_v^m/F_m^m) в культурах, росших 2 и 24 ч при солености 35 ‰ и 17,5 ‰. Эксперимент II

F_v^m/F_m^m	2 ч		24 ч	
	35 ‰	17,5 ‰	35 ‰	17,5 ‰
<0,1	9	5	3	1
0,1-0,29	1	4	2	0
0,3-0,49	31	18	6	11
0,5-0,59	30	36	18	28
>0,6	29	37	71	60



Заключение

Удн томовой водоросли *C. weissflogii* в предел х одной популяции клетки р злич ются по способности кклимироваться к осмотическому стрессу — ФА у одних клеток ост ется н м ксим льном уровне, тогд к к у других проявляются н рушения в р боте фотосинтетического пп р т , одни клетки кклимируются быстрее, другие — медленнее.

Литература

1. Shulaev V. Metabolomics for plant stress response / V. Shulaev, D. Cortes, G. Miller, R. Mittler // *Physiol. Plantarum*. 2008. V. 132. P. 1998-2008.
2. Biswal B. Photosynthesis under stress: stress signals and adaptive response of chloroplasts / B. Biswal, U.C. Biswal // *Handbook of Plant and Crop Stress* / Ed. M. Pessarakli. New York, Marcel Dekker Inc. 1999. P. 315-336.
3. Heraud P. Probing the influence of the environment on microalgae using infrared and Raman spectroscopy / P. Heraud, B. Wood, J. Beardall, D. McNaughton // *New Approaches in Biomedical Spectroscopy* / Eds K. Kneipp, R. Aroca, H. Kneipp, E. Wentrup-Byrne., Washington, ACS Books. 2007. P. 85-106.
4. Bucci V. Microscale patchiness leads to large and important intraspecific internal nutrient heterogeneity in phytoplankton / V. Bucci, D. Nunez-Milland, D.S. Twining, F.L. Hellweger // *Aquat. Ecol.* 2012. V. 46. P. 101-118.
5. Heraud P. Intercolonial variability in macromolecular composition in P-starved and P-replete *Scenedesmus* population revealed by infrared microspectroscopy / P. Heraud, S. Stojkovic, J. Beardall, D. McNaughton, B.R. Wood // *J. Phycol.* 2008. V. 44. P. 1335-1339.
6. Воронов Е.Н. Внутрипопуляционн я гетерогенность п р метров флуоресценции у морской пл нктонной водоросли *Thalassiosira weissflogii* при р зной обеспеченности зотом / Е.Н. Воронов , Л.В. Ильяш, С.И. Погосян, А.Ю. Ул нов , Д.Н. М торин, Хо М н-ги, А.Б. Рубин // *Микробиология*. 2009. Т. 78. С. 469-478.
7. Ryan K.G. Acclimation of Antarctic bottom-ice algal communities to lowered salinities during melting / K.G. Ryan, P. Ralph, A. McMinn // *Polar Biol.* 2004. V. 27. P. 679-686.
8. Peloquin J.A. The role of phytoplankton size on photochemical recovery during the Southern Ocean Experiment / J.A. Peloquin, W.O. Smith Jr. // *J. Phycol.* 2006. V. 42. P. 1016-1027.
9. Kirst C.O. Salinity tolerance of eukaryotic marine algae // *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1989. V. 40. P. 21-53.
10. Rijstenbil J.W. Impact of a temporal salinity decrease on growth and nitrogen metabolism of the marine diatom *Skeletonema costatum* in continuous cultures / J.W. Rijstenbil, L.R. Mur, J.A. Wijnholds, J.J. Sinke // *Mar. Biol.* 1989. V. 101. P. 121-129.
11. Rijstenbil J.W. Implications of salinity fluctuations for growth and nitrogen metabolism of the marine diatom *Ditylum brightwellii* in comparison with *Skeletonema costatum* / J.W. Rijstenbil, J.A. Wijnholds, J.J. Sinke // *Mar. Biol.* 1989. V. 101. P.131-141.
12. Cifuentes A.S. Reappraisal of physiological attributes of nine strains of *Dunaliella* (Chlorophyceae): growth and pigment content across a salinity gradient / A.S. Cifuentes, M.A. Gonza'lez, I. Inostroza, A.Aguilera // *J. Phycol.* 2001. V. 37. P. 334-344.
13. Р дченко И.Г. Рост и фотосинтетическ я к тивность ди томовой водоросли *Thalassiosira weissflogii* при снижении солености / И.Г. Р дченко, Л.В. Ильяш // *Известия АН. Серия Биол.* 2006. № 3. С. 306-313.
14. Hasle G.R. Marine diatoms / G.R. Hasle, E.E. Syvertsen // *Identifying Marine Phytoplankton* / Ed. C.R. Tomas. San Diego, California, Academic Press. 1997. P. 5-385.
15. Генк л С.И. К морфологии, экологии и р спростр нению *Thalassiosira weissflogii* (Bacillariophyta) / С.И. Генк л, М.С. Куликовский // *Поволжский экол. журн.* 2009. № 3. С. 183 - 189.

16. Guillard R.R.L. Studies on marine diatoms. I. *Cyclotella nana* Hustedt and *Detonula confervacea* (Cleve) Gran. / R.R.L. Guillard, J.H. Ryther // Can. J. Microbiol. 1962. V. 8. P. 229-239.
17. Franklin D.J. Effect of dead phytoplankton cells on the apparent efficiency of photosystem II // D.J. Franklin, C.J. Choi, C. Hughes, G. Malin, J. Berges // Mar. Ecol. Prog. Ser. 2009. V. 382. P. 35-40.
18. Reeves S. The effect of prolonged darkness on the growth, recovery and survival of Antarctic sea ice diatoms / S. Reeves, A. McMinn, A. Martin // Polar Biol. 2011. V. 34. P.1019-1032.
19. <http://folk.uio.no/ohammer/past/>
20. Veldhuis M.J.W. Cell death in phytoplankton: correlation between changes in membrane permeability, photosynthetic activity, pigmentation and growth / M.J.W. Veldhuis, G.W. Kraay, K.R. Timmermans // Eur. J. Phycol. 2001. V. 36. P.167-177.
21. Rijstenbil J. W. UV- and salinity-induced oxidative effects in the marine diatom *Cylindrotheca closterium* during simulated emersion // Mar. Biol. 2005. V. 147. P. 1063-1073.
22. Foyer C.H. Photooxidative stress in plants / C.H. Foyer, M. Lelandais, K.J. Kunert // Physiol. Plant. 1994. V. 92. P. 696-717.
23. Liu W. Inhibitory effects of hypo-osmotic stress on extracellular carbonic anhydrase and photosynthetic efficiency of green alga *Dunaliella salina* possibly through reactive oxygen species formation / W. Liu, Y. Ming, P. Li, Z. Huang // Plant Physiol. Biochem. 2012. V. 54. P. 43-48.
24. Lu I. Salinity stress and hydrogen peroxide regulation of antioxidant defense system in *Ulva fasciata* / I. Lu, M. Sung, T. Lee // Mar. Biol. 2006. V. 150. P. 1-15.
25. Guidi L. Imaging of chlorophyll *a* fluorescence: A tool to study abiotic stress in plants / L.Guidi, E. Degl'Innocenti // Abiotic stress in plants – mechanisms and adaptations / Eds. A. Shanker, B.Venkateswarlu. Rijeka, Croatia, InTech. 2011. P. 3-20.
26. Hare P.D. Metabolic implications of stress-induced proline accumulation in plants / P.D. Hare, W.A. Cress // Plant Growth Regul. 1997. V. 21. P. 79-102.
27. Rynearson T.A. Genetic differentiation among populations of the planktonic marine diatom *Ditylum brightwellii* (Bacillariophyceae) / T.A. Rynearson, E.V. Armbrust // J. Phycol. 2004. V. 40. P. 34-43.
28. Iglesias-Rodriguez M.D. Intraspecific genetic diversity in the marine coccolithophore *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae): the use of microsatellite analysis in marine phytoplankton population studies / M.D. Iglesias-Rodriguez, O.M. Schofield, J. Batley, L.K. Medlin, P.K. Hayes // J. Phycol. 2006. V. 42. P. 526-536.
29. Lopez-Rodas V. Resistance of microalgae to modern water contaminants as the result of rare spontaneous mutations / V. Lopez-Rodas, M. Agrelo, E. Carrillo, L. Ferrero, A. Larrauri, L. Martin-Otero, E. Costas // Eur. J. Phycol. 2001. V. 36. P. 179-190.
30. Elowitz M. Stochastic gene expression in a single cell / M. Elowitz, A. Levine, E. Siggia, P. Swain // Science. 2002. V. 297. P. 1183-1186.



V.A. Kurochkina, T.A. Belevich, S.I. Pogosyan, L.V. Il'yash

FLUORESCENCE VARIABILITY OF INDIVIDUAL CELLS OF THE ALGAE *Conticribra weissflogii* UNDER OSMOTIC STRESS CONDITIONS

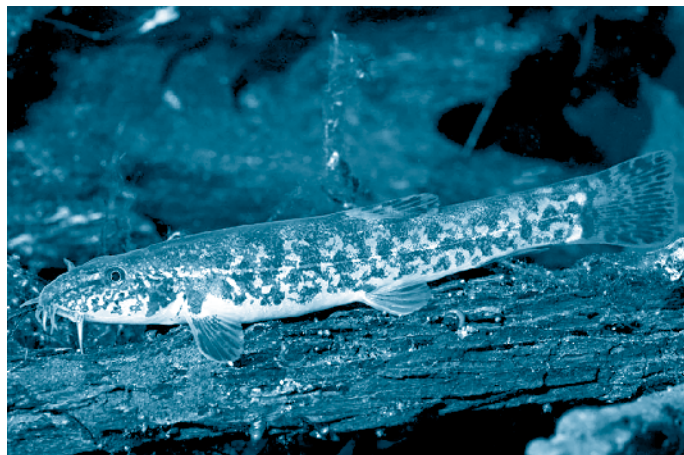
Relative fluorescence of individual cells of the diatoms *Conticribra weissflogii* acclimated to 17,5‰ salinity was estimated after transfer to media with 8,8‰ (hyposmotic conditions), 35‰ (hyperosmotic conditions) and 17,5‰ (control) salinity. It was shown that at first 2-4 h in hypo- and hyperosmotic conditions part of nonviable cells increased, part of cell with maximal relative fluorescence lowered and fluorescence variability of cells was the highest. After 24 hours part of nonviable cells decreased by contrast percent of cell with maximal fluorescence grew and cell variability declined.

Key words: fluorescence, population heterogeneity, osmotic stress, *Conticribra weissflogii*

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Кадмия на морфофизиологические показатели **УСАТОГО ГОЛЬЦА** *Barbatula barbatula* (L.)

Рассматриваются результаты исследования действия ионов кадмия на иммунофизиологические показатели усатого гольца в хроническом эксперименте.

Полученные данные свидетельствуют о проявлении неспецифической стрессовой реакции, затрагивающей как клеточное, так и гуморальное звенья иммунитета. На ультраструктурном уровне выявлены изменения лейкоцитов, приводящие к гибели клеток уже на ранних сроках воздействия.



Введение

В последние десятилетия индустриализация идет все более высокими темпами, при этом ускоряется и деградация окружающей среды, вызванная антропогенным влиянием. Одними из приоритетных загрязняющих веществ водных экосистем считаются соли тяжелых металлов, из которых, в свою очередь, наиболее токсичными признаны соединения ртути и кадмия [1, 2].

Привносимый с водным потоком, кадмий может оседать в виде органофильных комплексов в ил. Неплывающий в бентосных организмах, являющихся кормовой базой для многих рыб [3], кадмий даже в малых концентрациях способен вызвать нарушение структуры популяций и общей резистентности рыб [1, 2].

В настоящее время достаточно хорошо изучено влияние кадмия на состав и соот-

Е.А. Флерова*,
кандидат биологических наук,
заведующая лабораторией
химико-литературного
отдела, доцент кафедры
биотехнологии,
ФГБОУ ВПО «Яросл. гос. ун-т»
им. П.Г. Давыдова,
г. Ярославль, Россия

ношение лейкоцитов крови и кроветворных органов [4-6], в меньшей степени — на структуру лейкоцитов [7-9] и совсем слабо изучена реакция гуморальных неспецифических факторов иммунитета. При этом имеющиеся сведения относятся, в основном, к промысловым видам. В то же время большой интерес представляет реакция на действие кадмия малоизученных представителей ихтиофауны средней полосы России. К таким видам относится, например, усатый голец *Barbatula barbatula* (L.), отряд карпообразные (Cypriniformes), достаточно широко встречающийся в небольших речках Волжского бассейна. Он ведет придонный образ жизни и по способу питания относится к типичным бентофагам [10]. Сведения о строении и функциях иммунной системы этих рыб и ее реакции на токсические воздействия в литературе отсутствуют.

Цель работы — изучение некоторых морфофизиологических показателей крови и иммунокомпетентных органов усатого гольца и анализ их изменения под действием ионов кадмия.

*Адрес для корреспонденции: katarinum@mail.ru

Работу проводили в октябре на 40 особях ус того голца с массой $4,2 \pm 0,2$ г и длиной тела $8,6 \pm 1,2$ см. Рыб отловили в р. Ильдь (Яросл. обл.) на участке, не подверженном антропогенному воздействию [11]. Рыбы были помещены в 50-литровые эрируемые пластиковые аквариумы с водопроводной водой по 5 особей. До начала эксперимента они проходили акклимацию в течение месяца. Рыб ежедневно кормили тонущими хлопьями для мелких карповых рыб (Tropical, Польш.).

В качестве токсического агента использовали хлорид кадмия (CdCl_2). Значение 96 LC_{50} ус отловили в предварительном опыте. В аквариум с подопытными рыбами сольвносили до концентрации 50 мкг/л в расчете по иону металла ($0,002$ от LC_{50}). Раствор токсиканта в аквариум опытной группы рыб заменяли через сутки. Методы для исследования лейкоцитов крови и иммунокомпетентных органов отбирали через 7, 14, 21 и 28 сут экспозиции, по 3 телей гуморального иммунитета — через 14, 21 и 28 сут от 5 рыб опытной и контрольной групп в каждый срок. Рыб взвешивали, измеряли, отбирали кровь после отсечения хвостового стебля и затем извлекали органы для получения мазков-отпечатков и дальнейшего анализа.

Величину гепатосоматического индекса рассчитывали как отношение массы печени к массе рыбы, выраженное в проценте.

Экстракты тканей печени получали согласно методике [12]. Лизоцим определяли нефелометрическим методом [13], концентрацию фермента рассчитывали в мкг на мг веса ткани.

Содержание иммунных комплексов определяли стандартным методом путем осаждения с полиэтиленгликолем [14].

Оценку фагоцитарной активности нейтрофилов крови проводили методом теста с нитро-синим тетразолиевым (НСТ-тест) [4]. Для этого цельную кровь рыб, собранную в пробирки с антикоагулянтом (20 мкл цитрат натрия, 5 мкг/мл), инкубировали в тесте по спонтанному фагоцитозу — $0,5 \text{ мл}$ крови + $0,25 \text{ мл}$ $0,3\%$ -ного водного раствора НСТ + $0,25 \text{ мл}$ фосфатного буфера pH $7,0$; в тесте по индуцированному фагоцитозу последний заменяли на $0,25 \text{ мл}$ 5% -ного водного раствора продигозина в том же буфере. Рассчитывали долю активированных нейтрофилов (ДАН, %) и индекс активности нейтрофилов (ИАН) по общепринятой формуле [4].

Т.Б. Лапирова, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

Е.А. Заботкина, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

Анализ соотношения лейкоцитов проводили на мазках крови и мазках-отпечатках органов, приготовленных по стандартной методике, окрашивали по Романовскому — Гимза [15]. Под световым микроскопом VHX-1000E подсчитывали не менее 200 клеток белой крови.

Методы для электронной микроскопии отбирали по стандартной методике [16]. Ультратонкие срезы просматривали под электронным микроскопом JEM 1011.

Результаты и их обсуждение

Лейкоцитарная формула крови. В норму формул крови голца подобно другим костистым рыбам [17], имеет ярко выраженный лимфоидный профиль с долей лимфоцитов $85,2 \pm 3,82\%$. Экспозиция рыб в токсиканте вызвала достоверное относительно контроля снижение доли лимфоцитов на протяжении всего эксперимента. Наименьшая доля лимфоцитов ($66,8 \pm 3,48\%$) зарегистрирована после 14 сут, к окончанию эксперимента она увеличилась до $71,9 \pm 3,39\%$. Произошло достоверное увеличение моноцитов на 21–28 сут (контроль — $1,22 \pm 0,82\%$; 21 сут — $7,73 \pm 1,70\%$; 28 сут — $7,00 \pm 0,82\%$). Доля палочкоядерных нейтрофилов достоверно изменилась с $5,25 \pm 2,07\%$ до $12,98 \pm 2,77\%$ на 7 сут и был выше контроля до конца эксперимента. Уровень содержания сегментоядерных нейтрофилов и эозинофилов мало отличался от контроля.

Соотношение лейкоцитов на мазках-отпечатках органов. Изменение доли лимфоцитов в тканях происходило логично периферической крови, нейтрофилия в той или иной степени отмечена во всех органах, кроме селезенки, но к 28 сут сохранилась лишь

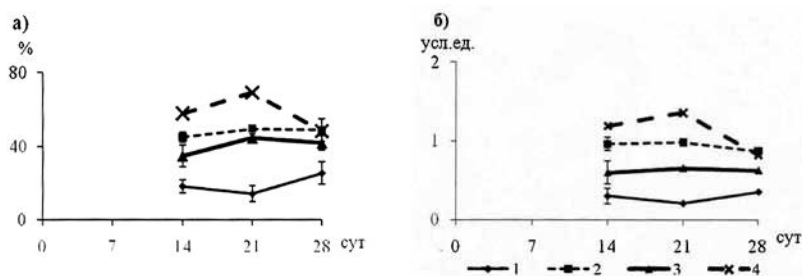


Рис. 1. Фагоцитарная активность нейтрофилов голца. а) ДАН; б) ИАН. 1 — спонтанная активность нейтрофилов в контрольной группе; 2 — индуцированная активность в контроле; 3 — спонтанная активность клеток в опыте; 4 — индуцированная активность клеток в опыте.

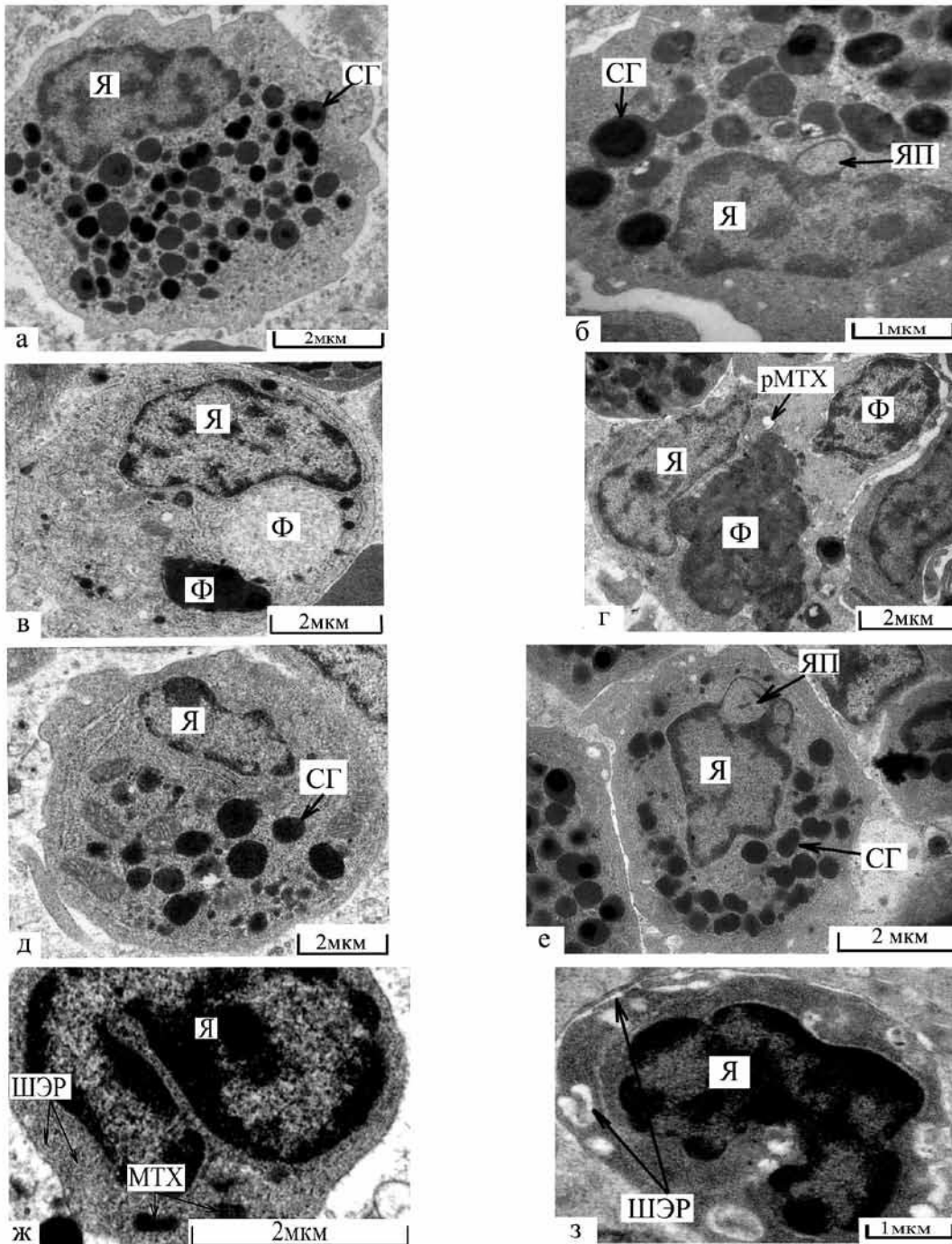


Рис. 2. Ультраструктура лейкоцитов гольца. а – нейтрофил контроль, б – нейтрофил 7 сут, в – макрофаг контроль, г – макрофаг 7 сут, д – эозинофил контроль, е – эозинофил 14 сут, ж – лимфоцит контроль, з – лимфоцит 14 сут. Обозначения: МТХ – митохондрия, рМТХ – разрешенная митохондрия, СГ – специфические гранулы, Ф – фагосомы, ШЭР – шероховатый эндоплазматический ретикулум, ЯП – ядерная петля, Я – ядро.

клеток, способных к фагоцитозу, так и их способность к производству активных форм кислорода в течение всего эксперимента (рис. 1, б). Высокий уровень доли активированных нейтрофилов по отношению к контролю совпадает с большей долей пелочкоядерных нейтрофилов в крови гольцов в опытной группе и имеет сходную тенденцию изменения (рис. 1).

Ультраструктура лейкоцитов. У контрольных особей тонкая структура лимфоцитов, макрофагов, плазматических клеток и эозинофилов подобна описанной для видов сем. Cyprinidae (рис. 2 в, д, ж) [19]. В нейтрофилах ус того гольца выявлены гранулы с электронно-плотной округлой сердцевиной (FF гр -

в головной почке. Значимый рост доли макрофагов выявлен во всех органах с 14–21 сут до конца наблюдений. По эозинофильности отличия с контролем были незначительны, по плазматическим клеткам достоверный рост произошел лишь в туловищной почке на 7 сут.

Таким образом, при действии токсиканта происходит изменение и протекание процессов клеточной дифференцировки в крови и органах в сторону усиления миелопоэза и подвлияния лимфопоэза. Сдвиг соотношения лейкоцитов, выявленный в данном исследовании, ранее был обнаружен при действии кадмия и другие виды рыб [4, 18].

Фагоцитарную активность нейтрофилов оценивали по результатам НСТ-теста. Выявлено достоверное стимулирующее влияние исследуемой концентрации ионов кадмия на долю

нулы = 0,8) (рис. 2), которые не обнаружены у других видов рыб.

Установлено, что основным фактором влияния на структуру лейкоцитов гольца. Через 7 суток в цитоплазме выявлены митохондрии с четко выраженным или полным разрушением крист. В ядрах нейтрофилов произошло образование ядерной петли, которая возникла в результате расслоения ядерной мембраны (рис. 2 б). У группы опытных рыб увеличилась размерная форма крофгов (от 7,6 x 6,3 мкм в контроле до 11 x 7,9 мкм в опыте) и размеры фгосом в этих клетках (от 2,1 x 1,8 мкм в контроле до 3,6 x 2,5 мкм в опыте). Во многих фгосом обнаружены острые клетки эритроидного, лимфоидного и зернистого рядов (рис. 2 г).

На 14 и 28 суток кроме выше описанных изменений наблюдались образование ядерной петли в некоторых эозинофилах (рис. 2 е), расширение цистерн шероховатого эндоплазматического ретикулума (ШЭР) в цитоплазме многих лимфоцитов (рис. 2 з), размеры фгосом выросли до 6,0 x 3,9 мкм по сравнению с 7 суток эксперимента.

После 21 и 28 суток кроме ранее выявленных изменений никаких патологий клеток обнаружено не было.

Таким образом, уже на ранних сроках воздействия токсикантом выявлен процесс ультраструктурных изменений клеток белой крови, заключающийся в патологических изменениях митохондрий клеток, ядер гранулоцитов, нарушении функционирования ШЭР лимфоцитов, наличии изменений клеток в фгосоме крофгов. Выявленные нами ультраструктурные изменения, приводящие к гибели лейкоцитов, можно рассматривать как систему неспецифических реакций, выявленную и у других видов рыб [8, 18].

Гепатосоматический индекс. Действие кадмия не вызвало резких колебаний показателя, с 14 по 28 суток наблюдений он держался в пределах $1,16 \pm 0,27$ – $1,20 \pm 0,23$ %. Лишь в первый срок отбора значения оказались несколько ниже – $0,85 \pm 0,38$ %. У контрольных рыб уровень средних величин был даже менее однороден – от $1,0 \pm 0,35$ до $1,59 \pm 0,44$ %; значимых различий между показателями опытной и контрольной групп не выявлено.

Как было показано в исследованиях годовиков Караева, кадмий в концентрации 0,2 от LC_{50} привел к достоверному росту гепатосоматического индекса в течение 21 суток с началом эксперимента, далее показатель вернулся к контрольному уровню. Авторы считают это проявлением адаптивного от-

Ключевые слова: гольц, кадмий, гуморальные и клеточные факторы иммунитета

вет, отражающего усиление детоксикационной функции печени в отношении различного рода воздействий [18]. Отсутствие выраженной реакции показателя в случае с гольцом можно отнести за счет большой ранимости используемой концентрации токсиканта.

Иммунные комплексы (ИК) печени. У рыб, экспонированных в кадмий, относительное содержание ИК в организме на 21 сутки несколько возросло, но, тем не менее, не превысило трети от контроля. Как указывалось выше, под действием токсиканта произошло значительное увеличение доли плазматических клеток в почках и селезенке, в печени эти клетки не были обнаружены ни в опытной, ни в контрольной группах. Таким образом, примененная концентрация кадмия, скорее всего, не повлекла за собой увеличения выработки антигенов токсикантом. Но при этом в результате общей мобилизации ресурсов неспецифической защиты могли интенсифицироваться процессы утилизации чужеродного материала. Те ИК, которые присутствуют обычно в кровотоке, и небольшое количество вновь появившихся, видимо, элиминировались в селезенке, являющейся основным местом их переработки, при этом в печени их количество не только не возросло, но даже снизилось.

Лизоцим печени. Известно, что лизоцим играет роль в поддержании гомеостаза в пе-

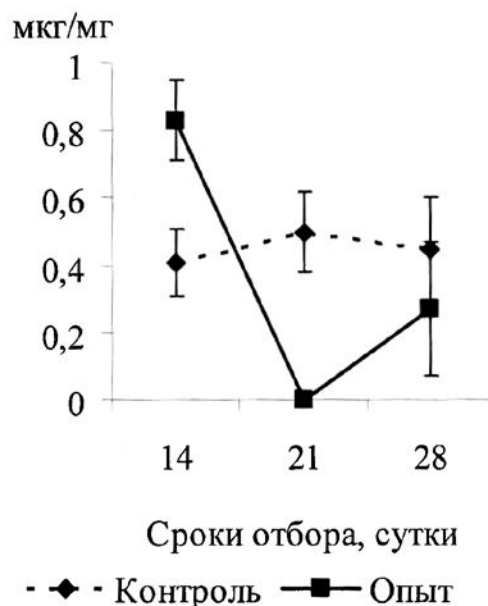


Рис. 3. Концентрация лизоцима в печени, мкг/мг ткани.

риод дптции рыб к резким изменениям среды [20]. Поскольку фермент синтезируется в мкрофгах и нейтрофилах [21], его концентрация выше в органах, имеющих в своем составе больше миелоидной ткани. По этой причине по сравнению с другими иммунокомпетентными органами ми в печени, как правило, концентрация фермента ниже даже у видов, имеющих в целом высокое содержание лизоцима [22].

Уровень содержания лизоцима в печени голца составил для контрольных особей 0,4-0,5 мкг/мг ткани. К дмий вызвал значительные колебания показателей относительно контрольных величин — от двукратного превышения к 14 сут до полного исчезновения активности к 21 сут. К концу эксперимента активность фермента вновь проявилась, но не достигл контрольного уровня (рис. 3). Динамика изменений показателей в целом сходна с таковой, выявленной для осетра при действии тяжелых металлов, и соответствует фазам стрессовой реакции [23].

Изменение уровня содержания лизоцима в органе коррелировало со сдвигом доли нейтрофилов и мкрофгов в печени. При просчете мзков-отпечатков был выявлен рост доли плочко- и сегментоядерных нейтрофилов на 7 и 14 сут, соответственно, что совпадает с ростом уровня тканевого лизоцима. После фазы мобилизации наступило резкое снижение выработки фермента, совпадающее с падением доли нейтрофилов. Следующая фаза может рассматриваться как дптционная, вновь возобновляется выработка лизоцима в органе, вполне вероятно, больше уже за счет мкрофгов печени, процент которых остается достаточно высоким относительно контроля.

Заключение

Результаты исследования показывают, что действие кадмия привело к развитию неспецифической стрессовой реакции. По клеточному звену иммунитет это проявилось в сдвиге лейкоцитарной формулы в сторону усиления миелопоэза и подавления лимфопоэза. Увеличение относительного количества нейтрофилов в крови сопровождалось усилением их фагоцитарной активности и способности к производству активных форм кислорода. Вспышка массовой активности нейтрофилов подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями, которые выявили

большое количество мкрофгов, содержащих фагосомы с разрушенными остмигранулоцитами. Ультроструктурные изменения мкрофгов сопровождались увеличением доли этих клеток в крови и органе относительно контроля на протяжении всего эксперимента.

Степень выраженности изменений гуморальных факторов врожденного иммунитета был неединков. Увеличения количества ИК в печени не произошло, однако экспозиция в токсичные дозы вызвала колебания уровня лизоцима в печени, характерные для неспецифической стрессовой реакции. Корреляция сдвигов динамического показателя с изменением доли нейтрофилов и мкрофгов в органе свидетельствует о взаимосвязи регуляции клеточных и гуморальных факторов неспецифической защиты.

Литература

1. Кшулин Н.А. Рыбы пресных вод Субарктики как биоиндикаторы техногенного загрязнения / Н.А. Кшулин, А.А. Лукин, П.А. Амундсен. Аптиты: КНЦ РАН, 1999. 142 с.
2. Перевозников М.А. Ихтиотоксикологические основы экологического мониторинга пресноводных водоемов (пестициды, тяжелые металлы). Автореф. дис. ... д-р биол. наук. С-Пб., 2002. 32 с.
3. Степанов Н.Ю. Некоторые закономерности распределения микроэлементов между биотическими и абиотическими компонентами Куйбышевского водохранилища / Н.Ю. Степанов, В.З. Лытов, Е.А. Минков // Тез. докл. конф. «Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем». С.-Пб.: Лем, 2006. С. 143-144.
4. Зботкин Е.А. Влияние ионов кадмия на некоторые морфо-функциональные и иммунофизиологические показатели сеголеток речного окуня *Perca fluviatilis* L. (*Perciformes, Percidae*) / Е.А. Зботкин, Т.Б. Лытов, Е.А. Назаров // Вопр. ихтиол. 2009. Т. 146. № 1. С. 117-124.
5. Murad A. Leucocytes and leucopoiesis capacity in goldfish *Carassius auratus* exposed to sublethal levels of cadmium / A. Murad, A.H. Houston // Aquat. Toxicol. 1988. V. 13. № 1. P. 141.
6. Tejendra S.G.E. August stress — related changes in the hematological profile of the American Eel (*Anguilla rostrata*) // Ecotox. Environ. Safety. 1993. V. 25. P. 227-235.
7. Блобнов Л.В. Влияние кадмия на ультраструктуру иммунокомпетентных клеток селезенки и почек осетра *Acipenser baeri* Brandt // Биол. внутр. вод. 1998. № 2. С. 80-85.

8. Н з ров Е.А. Последов тельность морфо-п - тологических изменений в почк х пресноводных костистых рыб при хронической интоксик ции солями к дмия // Токсикол. вестник. 2011. № 4. С. 46-51.

9. Suchada T. Ultrastructural alterations in the liver and kidney of white sea bass, *Lates calcarifer*, in acute and subchronic cadmium exposure / T. Suchada, P. Prayad, C. Kashane, U. Suchart, S. Somphong // Environ. Toxicol. 2004. V. 19. №1. P. 11-19.

10. Решетников Ю.С. Атл с пресноводных рыб России: В 2 т. М.: Н ук , 2002. Т. 1. 379 с.

11. Отюков Н.Г. Влияние количеств тмосферных ос дков и з регулиров ния сток н химический сост в воды и зоопл нктон м лой реки / Н.Г. Отюков , О.Л. Цельмович, А.В. Крылов // Биол. внутр. вод. 2007. № 3. С. 48–55.

12. Вихм н А.А. Методические ук з ния по количественному н лизу гумор льных ф кторов резистентности в орг н х и тк нях рыб / А.А. Вихм н, Л.П. Генер лов . М.: ВНИИПРХ, 1991. 20 с.

13. Пр ктикум по иммунологии. Учеб. пособие / Под ред. И.А. Кондр тьевой, В.Д. С муилов . М.: МГУ, 2002. 224 с.

14. Гриневич Ю.А. Определение иммунных комплексов в крови онкологических больных / Ю.А. Гриневич, А.Н. Алферов // Л бор торное дело. 1981. № 8. С. 493-496.

15. Волков О.В. Основы гистологии с гистологической техникой / О.В. Волков , Ю.К. Елецкий. М.: Медицин , 1971. 272 с.

16. Миронов А.А. Методы электронной микроскопии в биологии и медицине / А.А. Миронов, Я.Ю. Комисс рчик, В.А. Миронов. С-Пб.: Н ук , 1994. 400 с.

17. З боткин Е.А. Ср внительн я х р ктеристик лейкоцит рного сост в периферической крови и иммунокомпетентных орг нов пресновод-

ных и морских костистых рыб / Е.А. З боткин , Е.А. Н з ров // М т. докл. конф. «Экологические проблемы уника льных природных и нтропогенных л ндш фтов». Ярославль: Ремдер, 2006. С. 57-60.

18. Л пиров Т.Б. Ср внительный н лиз иммунофизиологических мех низмов ре гиров ния молодежи осетр сибирского и к рп обыкновенного н действие к дмия / Т.Б. Л пиров , Е.А. З боткин , Л.В. Б л б нов , Е.А. Н з ров // Вопр. рыболов.. 2009. Т. 10, № 1 (37). С. 81-91.

19. Флёрв Е.А. Особенности ультр структуры лейкоцитов рыб отряд К рпообр зные (Cypriniformes) // Вест. АПК Верхневолжья. 2011. № 1 (13). С.87-91.

20. Козиненко И.И. Гумор льные ф кторы неспецифической з щиты рыб / И.И. Козиненко, Н.М. Ис ев , И.А. Б л хнин // Вопр. ихтиол. 1999. Т. 39. № 3. С. 394-400.

21. Грищенко Л.И. Болезни рыб и основы рыбоводств / Л.И. Грищенко, М.Ш. Акб ев, Г.В. Вильков. М.: Колосс, 1999. 464 с.

22. Луценко В.К. Молекулярн я п тофизиология. М.: МАИК «Н ук /Интерпериодик », 2004. 270 с.

23. Л пиров Т.Б. Влияние сублет льных концентр ций солей ртути, к дмия и меди н содержание лизоцим в тк нях молодежи ленского осетр (*Acipenser baeri* Brandt) / Т.Б. Л пиров , В.Р. Микряков, А.С. М врин, Г.А. Виногр дов // Ж. эволюц. биохим. и физиол. 2000. Т. 36. № 1. С. 37-41.



E.A. Flerova, T.B. Lapirova, E.A. Zabolotkina

INFLUENCE OF CADMIUM IONS ON *morpho-physiological characteristics* of the *Barbatula barbatula* (L.)

This article represents research results on cadmium action on immuno-physiological characteristics of a bearded stone loach in long-term experiment. Obtained data reveal about expression of non-specific stress response affecting humoral and cell factors of immunity. Transformations of leucocyte ultrastructure resulting in cell death were detected in early impact.

Key words: bearded stone loach, cadmium, humoral and cell factors of immunity

НАКОПЛЕНИЕ тяжелых МЕТАЛЛОВ В ОРГАНАХ **БОЛЬШОГО БАКЛАНА**

(*Phalacrocorax carbo* (Linnaeus, 1758))
В МОРСКОМ И ЦИОН ЛЬНОМ ПАРКЕ
НАЙБАНД (Иран)

Изучено накопление тяжелых металлов Co, Zn, Cr, Cd, Fe в мышцах, печени и почках большого баклана (*Phalacrocorax carbo*) из морского национального парка Найбанд (Иран). Среднее содержание тяжелых металлов в органах большого баклана было либо в пределах нормы (Cr, Cd), либо превышало фоновые значения (Co, Zn, Fe). За исключением накопления цинка в печени и мышцах, накопление других элементов в различных органах имело значимые отличия. Не наблюдалось различий в накоплении металлов самцами и самками, а также между половозрелыми и неполовозрелыми особями. Необработанные сточные воды, поступающие от производств экономической зоны, расположенной рядом с природным парком и содержащие тяжелые металлы, являются серьезной угрозой для обитающих в этом регионе организмов. Предложены направления научно-исследовательских работ, которые являются актуальными в связи с загрязнением парка Найбанд тяжелыми металлами.



Введение

Выявление уровней накопления и последствий воздействия тяжелых металлов (ТМ) в пищевых сетях является эффективным методом биологического мониторинга для определения уровня загрязнения морских и прибрежных экосистем, особенно в условиях усиливающейся антропогенной нагрузки [1, 2].

Хищные птицы, находящиеся на вершине пищевой пирамиды, имеют значительную продолжительность жизни, поэтому используются их в качестве индикаторов загрязнения ТМ для получения хорошей информации

Д. Акбарпур*,
спиристка кафедры
экологической безопасности
и устойчивого развития регионов,
ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский
государственный университет

о степени загрязнения в пищевой сети водных экосистем [3, 4].

При этом оценка накопления ТМ птицами может быть более полезной для понимания полной картины экологических угроз по сравнению с измерениями уровня содержания ТМ в физической среде (вода, почва, донные отложения), а также в растениях и беспозвоночных [5].

Птицы часто используются как индикаторы обнуления загрязнения экосистем ТМ, пестицидами (например, ДДТ) и другими ядохимикатами [6].

Морской и циюн льный парк Найбанд является одной из приоритетных охраняемых территорий в Иране [7]. В настоящее время его экосистемы, характеризующиеся очень высоким видовым разнообразием [8],

*Адрес для корреспонденции: dariyoushak@yahoo.com

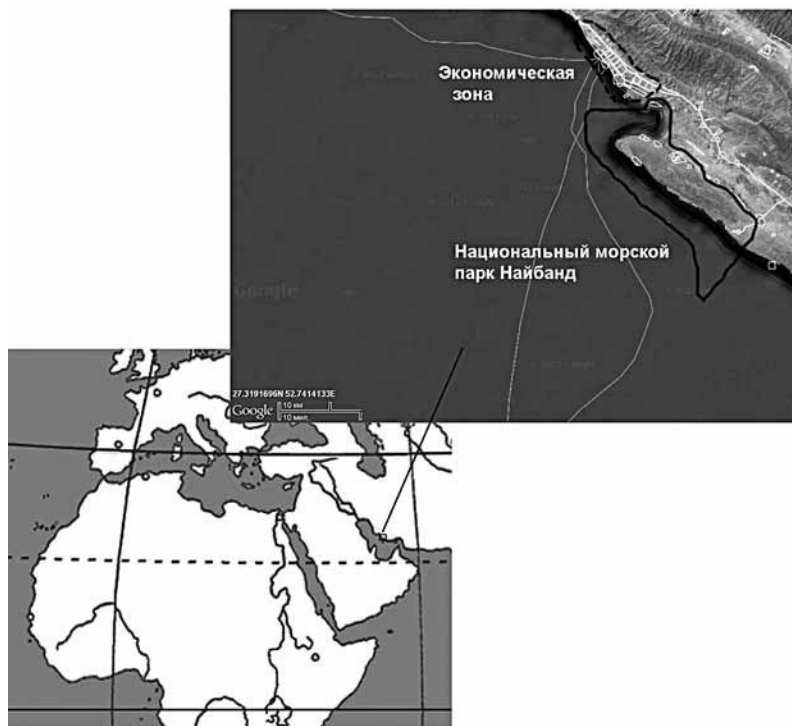


Рис. 1. Местоположение национального морского парка Найбанд и расположенной рядом экономической зоны (пунктир), (использованы картографические материалы с сайтов <http://wikimapia.org> и <http://map.ucoz.com>).

подвергнутся значительной антропогенной нагрузке, поскольку в непосредственной близости от охраняемой территории в экономической зоне функционируют предприятия нефтегазовой и нефтехимической промышленности (рис. 1).

Информация о накоплении ТМ в птицах морского и континентального парка Найбанд отсутствует. Ранее были проведены исследования содержания ТМ в донных осадках и беспозвоночных парка [7].

На территории парка обитает около 110 видов водоплавающих и береговых водных видов птиц, из которых некоторые обитают постоянно, другие являются мигрантами из Западной Европы и России, прилетающими сюда в зимний период [8].

Большой баклан (*Phalacrocorax carbo* (L.)) (рис. 2) является одним из ключевых видов среди водных и околоводных птиц парка, постоянно обитающих на его территории. Поэтому оценка накопления этим видом ТМ позволит объективно оценить степень антропогенного воздействия на экосистему уникальной территории парка Найбанд.

Выбор большого баклана как объекта исследования был обусловлен его соответствием следующим критериям:

- 1) вид должен быть местным и присутствовать на территории на протяжении всего года;
- 2) должен быть рыбацким и добывать пищу в водных экосистемах парка;
- 3) плотность популяции должна быть высокой и вид должен быть доступен для отловов (добычи);
- 4) должен быть легко идентифицируемым;
- 5) должен иметь достаточно большую продолжительность жизни и возможность определения возраста особи.

P. carbo идеально соответствует этим условиям, поскольку этот вид является широко распространённым (Азия, Океания, Северная Африка, Америка, Европа) [9], то результаты настоящего исследования в дальнейшем могут быть сравнимы с полученными в других местообитаниях Иран (север и юг), а также других стран.

В связи с этим, основной целью данного исследования — выявить уровни содержания ТМ в различных органах большого баклана, как одного из ведущих предельных конечных хищников водных и околоводных экосистем парка Найбанд (Иран).



Рис. 2. Большой баклан (*P. carbo*) (фото Д. Акбарпур).

Таблица 1

Среднее содержание ТМ (X_{cp} , мкг/г) и стандартное отклонение (S, мкг/г) показателя в органах *P. carbo* из парка Найбанд

	Zn		Co		Fe		Cd		Cr	
	X_{cp}	S	X_{cp}	S	X_{cp}	S	X_{cp}	S	X_{cp}	S
Печень	133,94	0,500	22,63	0,675	1120,4	9,077	0,309	0,004	0,568	0,003
Почка	76,10	0,425	8,28	0,505	472,35	0,431	0,707	0,003	0,910	0,003
Мышцы	69,12	0,194	68,17	0,065	368,04	0,373	0,046	0,002	0,114	0,002

Материалы и методы исследования

Область исследований

Национальный морской парк и залив Найбанд ($27^{\circ}17'12''N$; $52^{\circ}41'16''E$) в Персидском заливе расположены в провинции Бушер (Иран). Этот объект характеризуется уникальным биоразнообразием, которое обусловлено наличием рифовых экосистем, включая песчаные пляжи, коралловые рифы и скалы. Здесь обитают 42 эндемичных вида растений и животных [8, 10].

Наземная растительность в основном представлена кустарниками, мескитом, молочаями, многочисленными кустарниками и травами. На побережье растут мангровые леса (*Avicennia marina* (Forssk.) Vierh.) и пальмы, в море — разнообразные водоросли.

Фауна парка (беспозвоночные и позвоночные) также весьма разнообразна [8, 11]. Среди наиболее интересных представителей могут быть упомянуты пиявки, моллюски, рыбы семейств горбылевых, *Grammoplites suppositus* (Troschel), *Epinephelus coioides* (Hamilton), *Alectis indicus* (Rüppell), *Alepes djedaba* (Forsskål), *Parastromateus niger* (Bloch), *Pomadourys kaakan* (Cuvier) и десятки др. видов, зеленая черепаха *Chelonia mydas* L., черепаха бисс *Eretmochelys imbricata* L. [11]. Коммерческий интерес представляют креветки сем. Penaeidae и Pandalidae, для которых вода парка служит природным рефугиумом.

Особенно многочисленна донная территория птицы, обитающие в мангровых лесах, побережьях, островах и водных пространствах. Многие из встречающихся здесь видов являются мигрирующими из различных регионов. 32 семейств и 110 видов перелетных и местных птиц были выявлены в этой области [12].

Е.А. Курашов,

доктор биологических наук, ведущий лабораторией гидробиологии, ФГБУН Институт озераведения Российской академии наук, профессор кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

Методы исследования

Отлов особей большого баклана производился в различных частях национального парка Найбанд в ноябре и декабре 2009 г. Все экземпляры птиц взвешивались на электронных весах (с точностью до 1 г), определялся пол и проводились следующие промеры: длина тела, головы, крыльев, хвоста, клюва, 1-го и 4-го пальцев, ширина крыла (точность измерений 0,01 мм). Для анализа было получено 11 самцов и 9 самок *P. carbo*.

Для оценки накопления металлов в органах из птиц удалялись ткани печени, почек и грудных мышц.

Образцы этих тканей выдерживались в вакууме при $T = 65^{\circ}C$ в течение 24 ч, затем образцы сушились и выдерживались в полиэтиленовых контейнерах.

Таблица 2

Результаты теста Вилкоксона по оценке различий в уровне накопления элементов в органах *P. carbo* из парка Найбанд

Значение P		
0,000	печень — почка	Fe
0,002	почка — мышцы	
0,000	печень — мышцы	Zn
0,000	печень — почка	
0,000	почка — мышцы	
0,058*	печень — мышцы	Co
0,000	печень — почка	
0,000	почка — мышцы	
0,000	печень — мышцы	Cd
0,000	печень — почка	
0,000	почка — мышцы	
0,001	печень — мышцы	

Примечание: * — различия недостоверны (уровень достоверности 99 %, $P < 0,01$).

Таблица 3

Результаты теста по U-критерию Манна-Уитни для оценки различий в накоплении элементов в органах самцов и самок *P. carbo* из парка Найбанд

Значение P	Общее число	Пол	Металл Орган
0,080	11 9	с мец с мк	Fe Печень
0,228	11 9	с мец с мк	Cd Печень
0,974	11 9	с мец с мк	Cr Печень
0,159	11 9	с мец с мк	Zn Печень
0,674	11 9	с мец с мк	Co Печень
0,582	11 9	с мец с мк	Fe Почк
0,228	11 9	с мец с мк	Cd Почк
0,005	11 9	с мец с мк	Cr Почк
0,771	11 9	с мец с мк	Zn Почк
0,582	11 9	с мец с мк	Co Почк
0,001*	11 9	самец самка	Fe Мышцы
0,821	11 9	с мец с мк	Cd Мышцы
0,772	11 9	с мец с мк	Cr Мышцы
0,25	11 9	с мец с мк	Zn Мышцы
0,123	11 9	с мец с мк	Co Мышцы

Примечание: * — различия достоверны (уровень достоверности 99 %, P < 0,01).

Высушенные образцы перетирлись в фарфоровой ступке и по 1 г веществ каждого образца помещали в пластиковые контейнеры. К перетертым образцам добавляли по 10 мл 65 % азотной кислоты. На следующем этапе пробы выдерживали в водяной бане (100 °C) до достижения желаемого состояния. Далее в каждый образец добавляли 5 мл соляной кислоты, отфильтровывали и доводили до объема 25 мл азотной кислотой [13].

Металлы Cr, Cd, Fe, Co и Zn анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре (модель Philips PU9400) по стандартной методике, описанной в [13]. Предварительно был проведен анализ стандартных образцов для каждого элемента согласно [14].

Результаты и их обсуждение

Среднее содержание ТМ (мкг/г) в тканях печени, почек и мышц (20 особей) большого клена из парка Найбанд приведены в табл. 1.

Использование критерия Вилкоксона для исследования различий накопления элементов в органах большого клена (попарные сравнения) показало, что за исключением накопления цинка в печени и мышцах накопление других элементов в различных органах имело значимые отличия (табл. 2).

Для проверки различий в накоплении металлов с микро и с микро микро применяли U-критерий Манна-Уитни. Этот тест используется для оценки различий

Таблица 4

Результаты теста по U-критерию Манна-Уитни для оценки различий в накоплении элементов в органах половозрелых (П) и неполовозрелых (НП) особей *P. carbo* из парка Найбанд (уровень достоверности 99 %, P < 0,01)

Значение P	Общее число		
0,949	10 10	П НП	Fe Печень
0,013	10 10	П НП	Cd Печень
0,151	10 10	П НП	Cr Печень
0,365	10 10	П НП	Zn Печень
0,699	10 10	П НП	Co Печень
0,847	10 10	П НП	Fe Почк
0,243	10 10	П НП	Cd Почк
0,151	10 10	П НП	Cr Почк
0,748	10 10	П НП	Zn Почк
0,270	10 10	П НП	Co Почк
0,797	10 10	П НП	Fe Мышцы
1,000	10 10	П НП	Cd Мышцы
0,748	10 10	П НП	Cr Мышцы
0,478	10 10	П НП	Zn Мышцы
0,332	10 10	П НП	Co Мышцы

Таблица 5

Значимые корреляции (в скобках — уровень значимости P) между показателями накопления ТМ в отдельных органах и между органами у особей *P. carbo* из парка Найбанд

		Zn			Co			Fe	
		печень	почки	мышцы	печень	почки	мышцы	печень	почки
Zn	печень		нз	0,556 (0,011)	нз	нз	нз	нз	нз
	почки	нз		0,499 (0,025)	нз	нз	нз	нз	нз
Co	печень	нз	-0,727 (0,0003)	0,499 (0,025)		нз	0,452 (0,046)	нз	нз
	почки	-0,579 (0,007)	нз	нз	нз		нз	нз	нз
	мышцы	нз	нз	0,53 (0,016)	нз	нз		нз	нз
Fe	почки	нз	0,613 (0,004)	нз	-0,582 (0,007)	0,573 (0,008)	нз	нз	
	мышцы	нз	нз	0,653 (0,002)	нз	нз	нз	нз	нз
Cd	печень	нз	нз	нз	нз	нз	нз	-0,495 (0,027)	нз
Cr	печень	нз	нз	нз	нз	нз	нз	нз	0,444 (0,0497)
	почки	нз	0,671 (0,001)	нз	-0,505 (0,023)	нз	нз	нз	нз

Примечание: нз — корреляция незначима.

между двумя разными выборками по уровню количественно измеряемого признака. Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что в целом не наблюдается различий в накоплении металлов с мидии и с мидии. Только для мышц были получены достоверные различия в накоплении железа.

В то же время имеются сведения о большой разнице в накоплении ТМ у с мидии и с мидии [2, 15].

Использование этого же теста не выявило различий в накоплении металлов между половозрелыми и неполовозрелыми особями (табл. 4). Однако в литературе имеются данные о том, что различия [16]. Сообщается также об увеличении уровня накопления кадмия в почках с увеличением возраста [17, 18].

В табл. 5 представлены только значимые коэффициенты корреляции между показателями накопления ТМ в различных органах большого баклана. Для Zn отмечена положительная связь в его накоплении

в печени и мышцах, также положительные корреляции с накоплением Co (печень, мышцы) и Fe (мышцы). Накопление Zn в почках положительно коррелирует с накоплением в этом органе Fe и Cr, в то же время отмечается антагонизм в накоплении Zn и Co. Накопление Co в печени отрицательно коррелирует с накоплением Fe и Cr в почках. В то же время накопление Co и Fe в почках идет синхронно. Полученные данные показывают также антагонизм в накоплении Fe и Cd в печени.

Сравнение полученных данных по накоплению Cd и Cr у большого баклана в парке Найбанд с фоновыми значениями для морских птиц [19, 20] (табл. 6) показывает, что эти значения не входят в пределы нормы. Значения накопления для других металлов (особенно для Zn) не входят ниже фоновых значений или превышают их (иногда значительно). Высокие уровни накопления металлов у большого баклана в парке Найбанд свидетельствуют о высоких нитро-

Таблица 6

Сравнение средних концентраций ТМ в органах *P. carbo* из парка Найбанд с фоновыми значениями по литературным данным

Элемент	<i>P. carbo</i>			Морские птицы*	Млекопитающие**		Рыбы*	Морская вода**	Пресная вода**
	Мышцы	Почки	Печень		Мышцы	Кости			
Cd	0,046	0,707	0,309	0,3-6	0,1-3,2	1,8	0,03-4,2	0,0001	0,0001
Cr	0,114	0,910	0,568	<1	<0,002-0,84	0,1-33	0,2-0,8	0,0003	0,001
Co	68,17	8,28	22,63	10-20	10	1-26	2-42	0,0003	0,003
Fe	368,04	472,35	1120,40	100-500	180	3-380	5-20	0,002	0,5
Zn	69,12	76,10	133,94	50	240	75- 70	1-100	0,005	0,015

Примечание: * – [19]; ** – [20].

погненных и грузки и окружающей среду в р ссм трив емой обл сти, прежде всего со стороны нефтегазовой и нефтехимической отрасли, и более здесь р звитых.

Результаты по содержанию ТМ в органах *P. carbo* из парка Найбанд показывают, что необработанные сточные воды, поступающие от производств экономической зоны, расположенной рядом с природным парком и содержащие ТМ, являются серьезной угрозой для обитателей в этом регионе орнизмов. Стоки производств вокруг парка являются основным источником загрязнения и увеличения концентраций ТМ в прибрежных и морских экосистемах данной территории.

Непрерывный мониторинг загрязняющих веществ (включая ТМ) и определение их влияния на какой-то один или несколько видов требует учета широкого спектра физических, химических и экологических факторов. Устойчивость видовых популяций на разных уровнях трофической пирамиды к воздействию загрязнителей будет зависеть, в том числе, от скорости передвижения загрязняющих веществ по пищевым сетям, от процессов их накопления и выведения из активного взаимодействия [21, 22].

Общая схема путей перераспределения загрязняющих веществ (в том числе ТМ) в водных экосистемах парка Найбанд представлена на рис. 3.

Заключение

Определение уровней накопления ТМ и анализ особенностей их распределения в живых организмах, включая птиц, на территории морского национального парка Найбанд может быть очень

Ключевые слова: экологический мониторинг, морской национальный парк Найбанд, тяжелые металлы, накопление тяжелых металлов, *Phalacrocorax carbo*

полезным для выработки конкретных региональных стандартов, которые будут использоваться для контроля состояния окружающей среды. При этом должен быть учтен целый ряд факторов, влияющих на характер накопления металлов в объектах окружающей среды и формирования доз загрязнителей, изменяющих нормальное протекание физиологических процессов в организмах. Это, прежде всего, возраст, пол, диета, состав ТМ, физиологические особенности действия различных металлов в различных организмах, уровни поступления ТМ в окружающую среду, особенности производств — источников этих металлов.

Данные по содержанию ТМ в органах *P. carbo* из парка Найбанд свидетельствуют о необходимости принятия комплексных превентивных мер и уменьшения грузки со стороны экономической зоны вокруг национального парка и водные экосистемы и предотвращение их разрушения. Результаты проведенного исследования могут быть использованы для оптимизации постоянного мониторинга ТМ в морском национальном парке Найбанд, в *P. carbo* и других видах морских и околоводных организмов.

Следующие направления научно-исследовательских работ представляются актуальными в связи с загрязнением парка Найбанд ТМ:

- ♦ оценка уровней накопления ТМ в других видах в водных и наземных экосистемах парка;
- ♦ оценка уровней содержания ТМ в других организмах большого биологического разнообразия (например, кости и яйца);
- ♦ изучение содержания ТМ у *P. carbo* за пределами парка Найбанд для получения сравнительного материала;

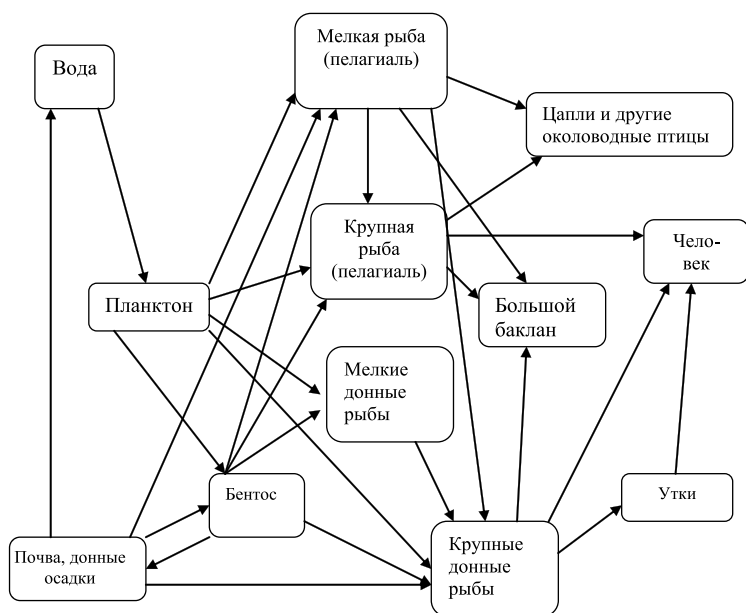


Рис. 3. Общая схема путей перераспределения загрязняющих веществ в водных экосистемах парка Найбанд (по [22] с изменениями).

- ♦ изучение особенностей питания и пищевого поведения большого баклана для установления путей распространения ТМ по пищевым сетям в экосистемах парка;
- ♦ исследование токсикологических последствий воздействия ТМ на *P. carbo*;
- ♦ изучение интегральных генетических, биологических и экологических эффектов влияния ТМ на популяцию большого баклана и популяции других видов в парке Найбанд;
- ♦ дифференциальная оценка поступления ТМ из различных промышленных источников экономической зоны вблизи национального парка;
- ♦ выработка рекомендательных мер для снижения уровня загрязнения экосистем парка Найбанд ТМ.

Литература

1. Enes M. Great and blue tits as indicators of heavy metal contamination in terrestrial ecosystems / Enes M., Pinxten R., Verheyen R.F., Blust R., Bervoets L. // *Ecotox. Environ. Safe.* 1999. V. 44. P. 81-85
2. Burger J. Heavy metal and selenium levels in feathers of Franklin's gulls in interior North America // *The Auk.* 1996. V. 113. P. 399-407.

3. Furness R.W. Birds as monitors of environmental changes / Furness R.W., Greenwood, J.J.D. (eds.). Chapman & Hall. London. UK. 1993. 342 p.
4. Hernández L.M. Accumulation of heavy metals and as in wetland birds in the area around Donana National Park affected by the Aznalcollar toxic spill / Hernández L.M., Gómara G., Fernández M., Jiménez B., González M.J., Baos R., Hiraldo F., Ferrer M., Benito V., Suñer M.A., Devesa V., Muñoz O., Montoro R. // *Sci. Total Environ.* 1998. V. 242. P. 293-308.
5. Akbarpour D. Site selection of residential area around pars special economic energy zone and its environmental impacts using GIS. M. Sc. Thesis in Environmental Science. Branch of Pollution. Islamic Azad University. Science and Research. 2008. 111 p. Электронный ресурс: <http://srbiau.ac.ir/Files/environment/19982.pdf>
6. Burger J. Metals in avian feathers: bioindicators of environmental pollution // *Rev. Environ. Toxicol.* 1993. V. 5. P. 203-311.
7. The organization of environmental protection. Report Series and Government regulatory approvals. Tehran. Iran. 2008. P. 107-133.
8. Darvishsefat A. Atlas of protected areas of Iran. Tehran University Press. 2007. 30 p.



9. Campbell B. A dictionary of birds / Campbell B., Lack E. (eds.). Calton, Staffs, England: T & A D Poyser. 1985. 670 p.
10. Magnonian H. Handbook of protected areas of Iran // Environ. protect. organization Press. 2000. №. 2. P. 105-109.
11. Kanin A. Fishes of the Persian Gulf // Bushehr Encyclopedia Academic Press. Tehran. 2010. №. 1. P. 23-182.
12. Firouz E. A guide to the fauna of Iran / Firouz E., Dahi M. Academic Press. Tehran. 2000. №. 1. P. 122-414.
13. Roger N.R. Environmental analysis / Roger N.R., Jochen. D.B. 13th Edn., John Wiley and Sons, New York. 1994. 263 p.
14. Van Loon J.C. Analytic Atomic Absorption Spectroscopy. Academic. Press. N.Y. 1980. 355 p.
15. Gochfeld M. Heavy metal in laughing gulls: gender, age and tissue differences / Gochfeld M., Belant J.L., Shukla T., Benson T., Burger J. // Environ. Toxicol. Chem. 2006. V.15. №. 12. P. 2275-2283.
16. Kalisinska E. Using the mallard to biomonitor heavy metal contamination of wetlands in north-western Poland // Pol. J. Total Environ. 2003. V. 320. P. 145-161.
17. Furness R.W. Pollutant levels in the great Skua // Environ. Pollut. 1979. V. 19. P. 261-268.
18. Hutton M. Accumulation of heavy metals and selenium in three seabird species from the United Kingdom // Environ. Pollut. Ser. A. 1981. V. 26. P. 45-129.
19. Calow P.P. Handbook of ecotoxicology. Blackwell Science, Oxford. 1998. 164 p.
20. Bryan G.W. Pollution due to heavy metals and their compounds // Marine Ecology: A Comprehensive, Integrated Treatise on Life in the Oceans and Coastal Waters. New York: John Wiley & Sons. 1984. V. 5. Part. 3. P.1289-1431.
21. Craig R.B. The ecosystem approach to toxic chemicals in the biosphere / Craig R.B., Rudd R.L. // Survival in Toxic Environments. M.A.G. Khan, J.P.Bederka (eds.). Academic Press, New York. 1974. P. 1-24.
22. Moriarty F. Ecotoxicology: The Study of Pollutants in Ecosystems. Academic Press. London. 1983. 233 p.



D. Akbarpour, E.A. Kurashov

ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN THE ORGANS OF THE GREAT CORMORANT (*Phalacrocorax carbo* (Linnaeus, 1758)) IN THE MARINE NATIONAL PARK NAIBAND (IRAN)

Accumulation of heavy metals (Co, Zn, Cr, Cd, Fe) in muscle, liver and kidneys in the great cormorant (*Phalacrocorax carbo*) in the Marine National Park Naiband (Iran) was studied. The average content of heavy metals in the organs of cormorant was either within normal limits (Cr, Cd) or greater than the background values (Co, Zn, Fe). Except the accumulation of zinc in the liver and muscle, the accumulation of other elements in various organs had significant differences. Differences in the accumulation of metals by males and females were not observed. Differences in the accumulation of metals between mature and immature individuals are also not identified. Untreated waste water coming from the industrial economic zone, located near the natural park and containing heavy metals are a serious threat to living organisms in this region. Directions of researches that are relevant in connection with the contamination of the park Naiband by heavy metals are offered.

Key words: environmental monitoring, Nayband Marine-Coastal National Park, heavy metals, accumulation of heavy metals, *Phalacrocorax carbo*.

ВЛИЯНИЕ предварительной ОБРАБОТКИ **АКТИВНЫХ УГЛЕЙ** НА АДСОРБЦИЮ ДИМЕТИЛАМИНА

Проведено комплексное исследование адсорбции диметиламина из водных растворов активными углями. На основании экспериментальных и расчетных результатов, данных потенциметрического титрования и анализа пористой структуры выявлено влияние предварительной обработки углей растворами соляной кислоты и гидроксида натрия на их адсорбционную активность.



Введение

В связи с глобальными экологическими проблемами современный органический синтез в промышленных масштабах требует от производств эффективных и ресурсосберегающих технологий. Диметилмин (ДМА) часто встречается в составе сточных вод производств инсектицидов (севин, шпрдн), растворителей (N-метил-пирролидон, диметилформид, диметилцетид), лекарственных веществ (кокаин, промедол, теofilлин, кофеин), поверхностно-активных веществ, в производстве ракетного топлива (N,N-диметилгидразин), ускорителей вулканизации и фунгицидов (диметилдисульфид, тетраметилтиурмдисульфид). ДМА также используется в качестве ингибиторов коррозии, бактерицидов, присадок к смазочным маслам, для обработки шкур в кожевенной промышленности. При этом необходимо отметить, что ДМА относится к 2 классу опасности, в больших концентрациях оказывает вредное воздействие на

Т.А. Краснова*,
доктор технических наук,
профессор,
ФГОУ ВПО
Кемеровский
технологический
институт пищевой
промышленности

Н.В. Соловьев,
спирант,
ФГОУ ВПО
Кемеровский
технологический
институт пищевой
промышленности

нервную систему, печень, почки, раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей; ПДК в воде водоемов 0,1 мг/дм³.

Материалы и методы исследования

В качестве основных методов удаления органических веществ из малоконцентрированных сточных вод являются адсорбционные. Величина адсорбционной активности сорбента зависит от состояния его поверхности [1, 2]. Наиболее перспективными сорбентами в мировой практике извлечения органических веществ признаны активные угли (АУ) в силу развитой пористой структуры и особенностей химического состояния поверхности. Для повышения адсорбционной емкости, селективности и продолжительности работы колонны АУ модифицируют. В качестве модификаторов углеродной поверхности используют растворы кислот, щелочей, солей, различных органических веществ [1]. Классификация модифицирования сводится к появлению на поверхности угля новых адсорбционных центров, в результате чего повышается

*Адрес для корреспонденции: sol.j@mail.ru

Таблица 1

Параметры пористой структуры

Образец	$S_{\text{бэт}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г
АГ-ОВ-1	682	369	0,459	0,218	0,241
АГ-5	925	554	0,6	0,47	0,13
СКД-515	791	404	0,561	0,359	0,202

ся дсорбционн я емкость обр зцов з счет усиления специфического мех низм вз и-модействия в мезопор х.

Результаты и их обсуждение

В д нной р боте изуч лось влияние пред-в рительной обр ботки углей р створ-р ми соляной кислоты и гидроксид н трия н их дсорбционную ктивность по отношению к ДМА. В к честве объект ис-следов ния были выбор ны отечественные промышленные АУ м рок АГ-ОВ-1, СКД-515 и АГ-5 (АО «Сорбент» г. Пермь), кото-рые предв рительно были промыты дистил-лиров нной водой и просушены.

Молекул ДМА содержит минную группу; к к и другие з мещённые мины об-л д ет основными свойств ми — ре гирует с кислот ми с обр зов нием солей димети-л ммония $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$.

С целью изучения мех низм дсорбци-онного вз имодействия ДМА с углеродной поверхностью были изучены изотермы д-сорбции, определены п р метры пористой структуры и исследов н поверхность д-сорбентов до и после дсорбции потенци-метрическим титров нием.

Адсорбция изуч л съ в ст тических ус-ловиях при 20 °С н модельных р створ х, концентр ция дсорбируемого веществ в которых сост влял 0,05-7,0 ммоль/дм³; соотношение н веск дсорбент (г):объем исследуемого р створ (см³) — 1:100. Определение концентр ции проводилось по собственному поглощению р створов ДМА при длине волны 220 нм н приборе СФ-46 методом бсолютной к либровки. К либровочный гр фик линеен в ди п зоне оптической плотности 0-0,90. Величин избыточной дсорбции Гиббс р ссчитыв л съ по формуле: $G = [(c - c_p)V] / m$, где G — избы-точн я дсорбция Гиббс , г/г; c — исходн я концентр ция ДМА, ммоль/дм³; c_p — р вно-весн я концентр ция ДМА, ммоль/дм³; V — объем исследуемого р створ , дм³; m — м с-

Ю.В. Соловьева, к ндид т химиче-ских н ук, ст р-ший препод - в тель к федры общей и неорг -нической химии, ФГОУ ВПО Кемеровский тех-нологический ин-ститут пищевой промышленности

с н вески дсорбент , г. Полученные изо-термы дсорбции предст влены н *рис. 1*.

П р метры пористой структуры дсор-бентов были р ссчит ны по изотерм м д-сорбции — десорбции зот при 77 К н уст новке ASAP-2400. Измерения были вы-полнены по ст нд ртной методике прибор . Тренировк (дег з ция) обр зцов был осу-ществлен при 300 °С до ост точного д влен-ия 4 П . П р метры пористой структуры предст влены в т бл. 1.

Потенциметрическое титров ние по Бёму проводилось для количественного определения кислородсодерж щих поверх-ностных функцион льных групп (КФГ) кислотного тип [3]. Для этого н веск б-солютно сухого АУ 1 г з лив л съ 15 см³ основ ния (NaOH, NaHCO₃ или Na₂CO₃) с молярной концентр цией эквив лент 0,1000 моль/дм³ и выдержив л съ при пери-одическом перемешив нии в течение 24 ч. З тем отбир л съ ликвот 5 см³ и титров -л съ р створом соляной кислоты с концен-тр цией 0,1000 моль/дм³. Кривые потенци-метрического титров ния регистриров лись н потенциометре м рки И-130, в к честве индик торного использов лся стеклянный электрод, электродом ср внения служил хлоридсеребряный. Количество основ ния, пошедшего н нейтр лиз цию КФГ, р ссчи-тыв лось по формуле:

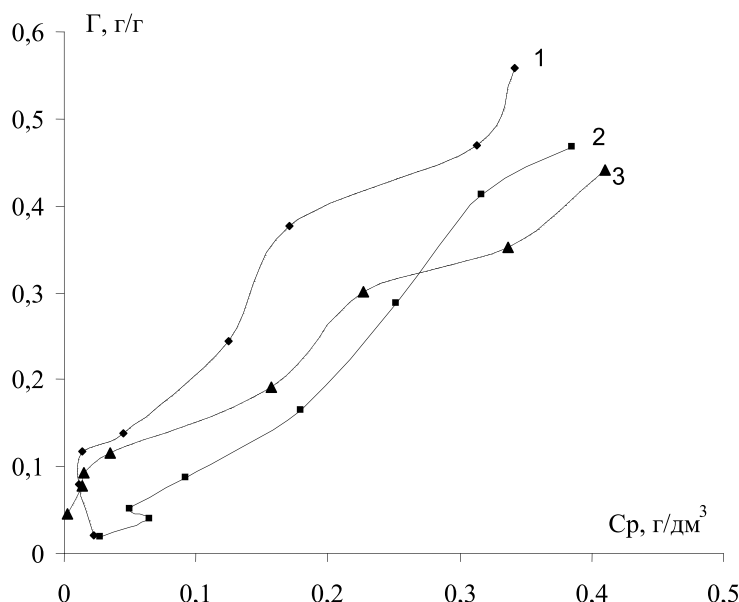


Рис. 1. Изотермы адсорбции ДМА активным углем. 1 — СКД-515; 2 — АГ-5; 3 — АГ-ОВ-1.

Таблица 2

Данные потенциометрического титрования:

Образец	n _{кфг} моль-экв/г			
	-ОН _{Фенол}	-COOH	-COO-	>C=O
АГ-ОВ-1	0,21	0,03	0,08	2,01
АГ-5	0,03	0,03	0,161	2,05
СКД-515	0,181	0,03	0,16	2,08

$$w_{\text{кфг}} = \frac{nM_{\text{экв}}}{10} K$$

где n — количество оснований, пошедшее на нейтрализацию поверхностных групп угля, ммоль/г; V и V_{хол} — эквивалентный объем HCl, пошедший, соответственно, на титрование оснований после и до нейтрализации поверхностных групп, см³; V_{осн} — объем оснований, взятый на нейтрализацию, см³; V_л — объем оснований, взятого на титрование, см³; C_{HCl} — молярная концентрация эквивалент соляной кислоты, моль/дм³; m — масса угля, г.

Нибольшие значения общей удельной поверхности и поверхности микропор (S_{БЭГ}, м²/г, S_{микро}, м²/г), а также объем микропор (V_{микро}, см³/г) показан образце АГ-5. Необходимо также отметить, что уголь СКД-515 характеризуется большим объемом микропор (табл.1).

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса в интервале концентраций 0,1-0,4 г/дм³ соответствуют изотермам L-типа по классификации Гильса. Из рис. 1 видно, что нибольшей сорбционной способностью по отношению к ДМА в интервале концентраций 0,001-0,5 г/дм³ обладает промышленный АУ марки СКД-515. Для выяснения особенностей механизма адсорбции поверхность угля до и после адсорбции был исследован методом потенциометрического титрования.

Концентрация КФГ рассчитывалась, исходя из предположения, что карбоксильные группы нейтрализуются NaHCO₃, раствор Na₂CO₃ взаимодействует с карбоксильными и лактонными группами, при взаимодействии с NaOH нейтрализуются все КФГ кислотного характера (карбоксильные, лактонные и фенольного типа).

Карбоксильные группы предлагалось определить по реакции оксимирования, но данный методик не может быть использован, т.к. протеканию реакции мешает присутствие железа, на котором гидроксил минералогически располагается, что дает значительные результаты.

Пересчет КФГ велся по формуле:

$$w_{\text{кфг}} = \frac{nM_{\text{экв}}}{10} K$$

где w — массовая доля кислорода фенольных, лактонных или карбоксильных групп, %; n — количество фенольных, лактонных или карбоксильных групп, ммоль/г; M_{экв} — молярная масса эквивалент кислорода соответствующей КФГ (15,99 г/моль для фенольной группы и 31,98 г/моль для карбоксильной и лактонной групп); K — доля органической части АУ.

По данным потенциометрического титрования на поверхности исходных углей были выявлены в одинаковом количестве группы -COOH и >C=O, угли АГ-5 и СКД-515 по сравнению с углем АГ-ОВ-1 имеют большее количество -COO-групп, но образец АГ-5 характеризуется меньшим количеством групп -ОН (табл.2).

Таким образом, адсорбция ДМА в основном идет по объемному механизму заполнения микропор. Влияние химического состояния поверхности можно выявить на изотермах образцов АГ-ОВ-1 и АГ-5. Несмотря на низкие показатели значений микропор в сравнении с углем АГ-5 в интервале концентрации 0,01-0,2 г/дм³, АГ-ОВ-1 имеет большую сорбционную способность по отношению к ДМА. Связывается значительное содержание поверхностных функциональных фенольных групп -ОН, которые по свойствам являются кислотными. Адсорбционная способность образца АГ-ОВ-1 в интервале концентраций 0,25-0,5 г/

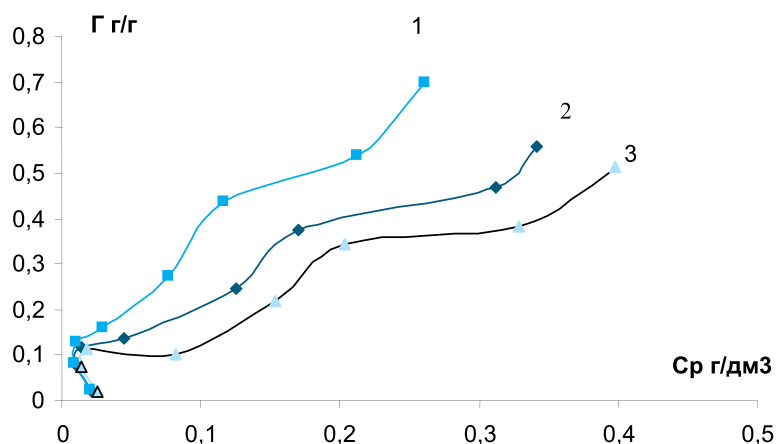


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции Гиббса образцов. 1 — СКД-515_{HCl}; 2 — СКД-515; 3 — СКД-515_{NaOH}

дм³ по сравнению с АГ-5 уменьшаются, т. е. уголь характеризуется наименьшим значением объема микропор.

На основании исследований дсорбции в равновесных условиях для выявления влияния предварительной обработки поверхности угля был выбран уголь СКД-515. Обработки углей были предварительно обработаны раствором хлороводородной кислоты и гидроксид натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³; при этом были получены образцы СКД-515_{HCl} и СКД-515_{NaOH}.

Изотермы избыточной дсорбции Гиббса указывают на рост дсорбционной активности образцов, обработанных хлороводородной кислотой в интервале концентраций 0,03-0,4 г/дм³, примерно на 25 %. При этом необходимо отметить, что обработка образцов раствором гидроксид натрия приводит к подавлению процесса дсорбции. Таким образом, можно предположить, что дсорбционную активность углей кроме значений пористости, именно объем микропор, влияет также содержание поверхностных функциональных групп кислотного характера.

Ключевые слова:

активный уголь, диметилмин

Заключение

Проведенная работа показала, что дсорбция ДМА зависит не только от структуры и природы АУ, но и от способов предварительной обработки. Для дсорбции ДМА характерно дисперсионное взаимодействие в микропорах и специфическое взаимодействие в мезопорах с поверхностными функциональными группами, имеющими кислотный характер.

Литература

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 518 с.
2. Трковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Науков думк, 1981. 196 с.
3. Глузман Л. Д., Эдельман И. И. Лабораторный контроль коксохимического производства. — М.: Металлургия, 1968. — 472 с.

T.A. Krasnova, N.V. Solov'ev, Yu.V. Solov'eva

INFLUENCE OF ACTIVATED CARBON PRETREATMENT ON DIMETHYLAMINE ADSORPTION

Experimental and calculated results, data of potentiometric titration and analysis of porous structure demonstrate influence of activated carbon pretreatment by hydrochloric acid and sodium hydroxide solutions on adsorption activity.

Key words: activated carbon, dimethylamine.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ кадмия в ПРИСУТСТВИИ S-метилизотиосемикарбон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ в ВОДАХ р. ПРУТ

Исследовано электрохимическое поведение ионов кадмия в присутствии S-метилизотиосемикарбон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом. В присутствии 0,1 М хлорида калия (KCl) в качестве фонового электролита при pH 5,5 Cd(II) образует комплекс с S-метилизотиосемикарбон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом (L), который восстанавливается на ртутно-капающем электроде и дает пик при потенциале $-0,71$ В. В присутствии данного лиганда предел обнаружения кадмия при накоплении на ртутном электроде в течение 30 с достигает $1 \cdot 10^{-8}$ М. Разработан метод определения кадмия при помощи адсорбционного накопления в присутствии S-метилизотиосемикарбон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегида в водах р. Прут. Определены метрологические параметры разработанного метода посредством накопительной вольтамперометрии совместно с атомно-абсорбционной спектроскопией.

Введение

В последние годы особое внимание уделяется физико-химическим методам обнаружения и количественного определения тяжелых металлов в различных промышленных продуктах. Аналитики разрабатывают методики, с помощью которых осуществляют строгий контроль над составом и качеством этих продуктов. Развиваются и применяются для определения токсичных металлов методы инверсионной вольтамперометрии с использованием накопления комплексов металлов с органическими лигандами [1, 2]. Непрерывно борторией осуществляется уже больше 10 лет контроль над качеством и составом различных вод и продуктов питания [3-10].

Кадмий был определен в присутствии феррон (7-йод-8-оксихинолин-5-сульфоокислот), образуя волну восстановления при потенциале $-0,85$ В (насыщенный каломельный электрод, НКЭ), на

Т.А. Казак*,
кандидат химических наук,
доцент, старший научный сотрудник,
Институт химии Академии наук Республики Молдова

ртутном капельном электроде, при pH 9,6, на фоне 0,2 М KCl. Между током восстановления комплексов и содержанием кадмия в растворе сохраняется прямолинейная зависимость в диапазоне $5 \cdot 10^{-8}$ – $2,5 \cdot 10^{-7}$ М. С тиосемикарбон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом на фоне 0,4 М гидрофталата кадмия образует комплекс, который адсорбируется на ртутной капле и дает волну восстановления при потенциале $-0,65$ В (НКЭ) при pH 4. При использовании осциллополярографического метода достигнутый предел обнаружения кадмия составил $3,6 \cdot 10^{-8}$ М.

Целью настоящей работы является изучение электрохимического поведения кадмия в присутствии S-метилизотиосемикарбон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегида, определение кадмия методом катодной инверсионной вольтамперометрии с накоплением и разработка методики определения кадмия в различных продуктах.

Материалы и методы исследования

Использовали осциллографический полярограф ОР модель 3. Измерения проводили в термостатированной трехэлектрод-

Адрес для корреспонденции: cazacatiana@gmail.com

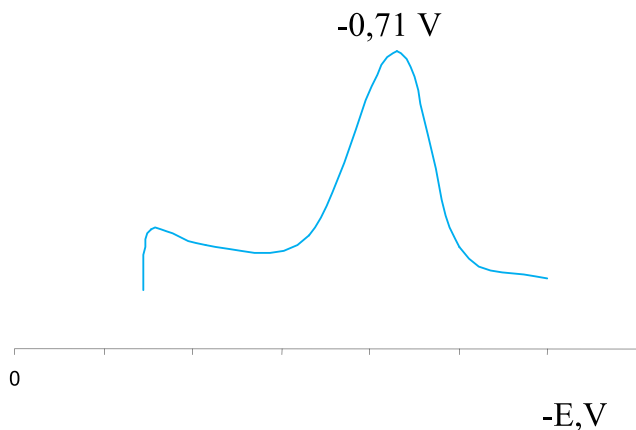


Рис. 1. Вольтамограмма комплекса Cd – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид (0,2 М KCl + 5·10⁻⁵ L + 6·10⁻⁶ Cd(II), pH 5,5).

ной ячейке (25±0,2 0C). Индикаторным электродом служил ртутный катодный электрод с ртутным покрытием – НКЭ, вспомогательный – ртутное дно. Измерения осуществляли на стандартном электроде SMDE-1. Кислород из раствора удаляли продуванием электролитического водорода. Стандартный раствор кадмия готовили по ГОСТ 26933-86 п. 3.6. Измерения кадмия на ртутном катоде проводили при перемешивании раствора.

Ключевые слова:

инверсионная адсорбционная вольтамперометрия, S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид, кадмий

Результаты и их обсуждение

Кадмий образует комплекс с S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом, который восстанавливается на ртутном электроде, давая пик при потенциале -0,718 В (рис. 1). Вольтамперограмма комплекса, ток пика и потенциал восстановления (табл. 1) остаются почти без изменений в растворах различных электролитов – 0,1

Таблица 1
Ток пика и потенциал восстановления комплекса Cd(II) – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид в растворах разных электролитов

Фоновый электролит	0,1 М KCl	0,1 М NaClO ₄	0,1 М Гидрофтл т к лия (ГФК)
E _p	-0,71 V	-0,75 V	-0,72 V
I _p	0,90 мкА	0,93 мкА	0,84 мкА

М KCl, 0,1 М NaClO₄ и 0,1 М гидрофтл т к лия.

Комплекс кадмия с S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом восстанавливается при потенциалах -0,71 В, -0,75 В и -0,72 В, соответственно. Наклон прямой в координатах lg I_p – lg V (X) равен 0,85. Данный показатель, полученный экспериментально, характеризует электрохимические процессы, которые протекают на поверхности ртутного электрода последовательно с адсорбции комплекса за счет диффузии [11, 12]. Этот факт был подтвержден и при снятии зависимости времени катодной редуции из катодной потенциала электрода в растворе различного состава (рис. 2). Приведенные зависимости указывают, что восстановление ионов кадмия в растворе, содержащем 0,1 М KCl и S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид, снижают период катодной редуции (кривая 3). Значительное снижение катодных ветвей кривых 2 и 3 свидетельствует о том, что S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид и его комплекс с кадмием адсорбируются в катионной форме.

Зависимости pH раствора позволяют выявлять факт, что в данной зоне pH 4-6 потенциал восстановления и высота пика комплекса не изменяются, что позволило считать pH 5,5 оптимальным для дальнейшей работы.

Адсорбционный процесс характеризуется изотермой Фрумкина $V = \{\theta / [(1-\theta)\theta C]\} \exp(-2\gamma\theta)$, где V – константа адсорбционного равновесия; θ – степень покрытия электродом адсорбируемыми частицами; C – концентрация веществ в растворе, γ – термодинамическая постоянная, которая характеризует взаимодействие адсорбируемых частиц.

Степень покрытия электродом адсорбируемыми частицами $\theta = \Gamma / \Gamma_{m, kc}$, где Γ – количество адсорбируемого вещества, приходящегося на 1 см² поверхности электрода для концентрации C, $\Gamma_{m, kc}$ – тот же параметр при максимальной адсорбции.

Из наклон прямой зависимости $\lg \theta / (1-\theta) \times C$ от θ , уравнения прямой $y = 1,1486 x + 2,0785$ R² = 0,989 и идеально значение термодинамической постоянной $y = 2,3 \lg a/2$, равное 1,32. Положительное значение этой величины указывает на то, что между адсорбируемыми частицами

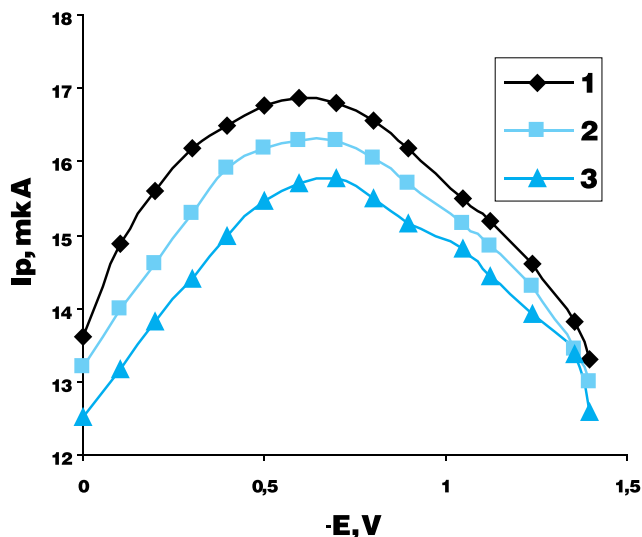


Рис. 2. Зависимости времени капания ртути из капилляра от потенциала электрода в растворах:

- 1) 0,1 М КСl
- 2) 0,1 М КСl + $5 \cdot 10^{-5}$ М L
- 3) 0,1 М КСl + $5 \cdot 10^{-5}$ М L + $5 \cdot 10^{-5}$ М Cd(II).

Таблица 2

Определение кадмия после его адсорбционного накопления в виде комплекса Cd(II) – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид на поверхности электрода в речной воде (р..Прут). Р = 0,95 и n = 5

Метод	Найдено, мкг/л
Инверсионная вольтамперометрия с накоплением	1,52±0,15
Атомно-адсорбционная спектроскопия	1,48±0,12

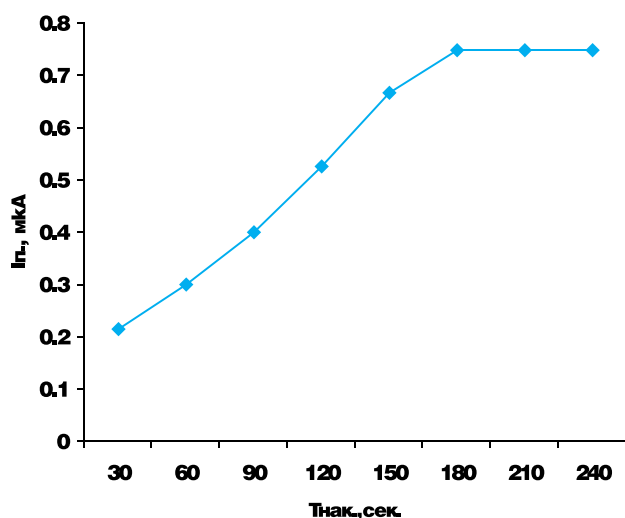


Рис. 3. Зависимость величины тока от времени накопления комплекса Cd – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид на ртутном капаящем электроде (0,1 М КСl + $5 \cdot 10^{-6}$ М L, $5 \cdot 10^{-7}$ М Cd(II)).

н поверхности электрод существует взаимное притяжение.

Из изотермы Фрумкина считан и константа десорбционного равновесия В, равная $1,18 \times 10^2$ л/моль. Исходя из площади пиков считано количество электричества (Q) для различных концентраций комплексов в растворе. Найден молярный коэффициент концентрации комплексов на электроде $\Gamma_{мкс} = 2,57 \cdot 10^{-11}$ моль/см². Рассчитана доля поверхности электрода, приходящая на одну комплексную частицу $S = 589 \text{ \AA}^2$.

Свободная энергия Гиббса (ΔG), был рассчитан из уравнения $V = (1/55,5) \times \exp(-\Delta G/RT)$. Полученный результат $-20,48$ кДж/моль указывает на то, что данный процесс является десорбционным. Из наклон прямой зависимости $E_p - \lg V$ было рассчитано значение αn , которое составляет 0,84.

Зависимость величины тока от времени накопления приведен на рис. 3.

Экспериментальные данные позволили

установить, что при 30 с. накопления минимально определяемая концентрация составляет 2×10^{-8} М, без накопления определяемая концентрация достигнет 1×10^{-7} М в присутствии этого лиганда. Оптимальное время накопления не должно превышать 3 мин. Величина тока зависит от потенциала накопления и от концентрации S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид – оптимальный потенциал накопления и концентрация лиганда составляют, соответственно, $-0,35 \div -0,40$ В и

5×10^{-5} М. Из амперометрического титрования было выявлено отношение Cd(II):лиганд, которое составляет 1:1 (рис. 4).

Для установления селективности метода изучалось влияние различных ионов металлов и некоторых нионов на мкс-

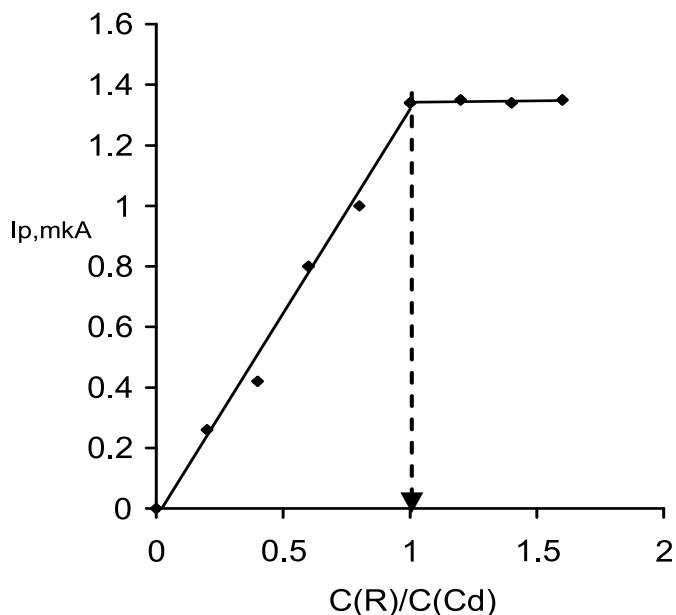


Рис. 4 Амперометрическое титрование раствора кадмия(II) с лигандом (0,1 М КСl + $5 \cdot 10^{-6}$ М Cd(II), pH 5,5; скорость подачи потенциала – 1 В/с, $t_{\text{зад}}$ - 10 с, $E_{\text{нач}}$ – 0.35 В).

мальный ток кадмия. Ионы Cu(II), Co(II), Fe(III), Pb(II) и Ni(II), взятые в молярном отношении Cd:Me от 1:1 до 1:10, не мешают определению кадмия. Ионы CH_3COO^- , I⁻, Br⁻, SCN^- , взятые в соотношении ион :Cd = 10:1, не влияют на величину тока кадмия.

На основе проведенных исследований был разработан методика определения кадмия после его десорбционного накопления в виде комплекса с S-метилизотиосемик рб зон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-ди льдегидом на поверхности электрод в речной воде (р.Прут) (т бл. 2).

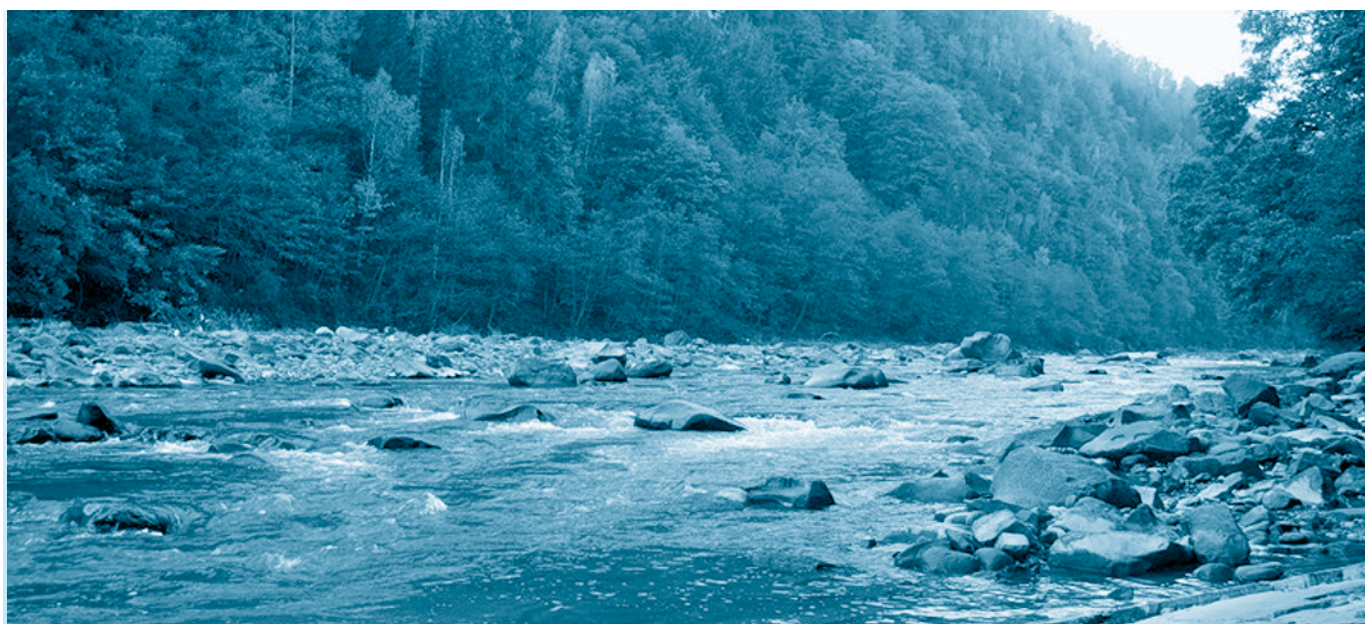
Пр вильность полученных результатов подтверждена сравнением с результатами, полученными методом точной сорбционной спектроскопии.

Заключение

Исследования электрохимического поведения кадмия в присутствии S-метилизотиосемик рб зон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-ди льдегид при определении методом катодной инверсионной вольтметрии.

Показано, что в системе Cd(II) – S-метилизотиосемик рб зон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-ди льдегид при накоплении увеличилась чувствительность и литического сигнала и снижается предел обнаружения кадмия до 2×10^{-8} М. Разработан метод определения Cd(II) с использованием десорбционного накопления в присутствии S-метилизотиосемик рб зон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-ди льдегид. Метрологические параметры предложенных методов оценены при использовании методов вольтметрии с накоплением (метод стандартных добавок и градуировочного графика) и точной сорбционной спектроскопии.

Автор выражает благодарность д.х.н. Лозану В. и д.х.н. Коку М. за помощь в синтезе данного лиганда.



Литература

1. Mohammad B.Gh. Determination of copper by adsorptive stripping voltammetry in the presence of calcein blue / Mohammad B.Gh., Ali S., Shahriar A. // *Electroanalysis*. 2007. V. 19. № 15. P. 1609-1615.
2. Lu J. Adsorption voltametry of the vanadium-2-(5-bromo-2-pyridilazo)-5-diethylaminophenol / Lu J., Jin W., Wang Sh. // *Analytica Chimica Acta*. 1990. V. 238. P. 375-381.
3. Казак Т.А. Влияние 4-фенилтиосемикрбзид на высоту пика кадмия при его определении методом катодной инверсионной вольтамперометрии в водах реки Прут / Т.А. Казак, Л.Г. Кириак, М.Д. Ревенко, И.Г. Повар // *Воды: химия и экология*. 2011. № 9 С. 67-71.
4. Cazac T. The electrochemical behavior of $[Cu_2(DH)_4 \text{ g,g-bpy}]$ by cyclic and adsorptive stripping voltammetry / T. Cazac, E. Coropceanu, R. Săndulescu, L. Croitor // *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, seria Chemia*. 2011. LVI. 2. P. 29-37.
5. Povar I. Adsorptive – catalytic determination of vanadium in solutions of 2,3-dihydroxybenzaldehyde and bromate – ions / I. Povar, T. Cazac, L. Chiriac, R. Sandulescu // *J. Electroanal. Chem.*. 2011. № 661. P. 275-279.
6. Chiriac L. The influence of thiosemicarbazone 2,3-dihydroxybenzaldehyde on catalytic currents in the system molybdenum (VI) – potassium chlorate in acid sulfate solutions / L. Chiriac, T. Cazac, I. Povar, M. Revenco. // *Chem. J. Moldova*. 2011. № 6 (1). P. 52-56.
7. Казак Т. Вольтамперометрическое поведение меди в присутствии тиосемикрбзиддвухуксусной кислоты // *Исследования в области химии*. Институт химии АНМ, Кишинев, Н. укр. . 2003. Т. 11. С. 209-213.
8. Казак Т. Определение свинца методом десорбционной инверсионной вольтамперометрии в присутствии семикрбзидзон кинолин льдегиды // *Известия МГУ. Р. здел химико-биологических наук*. Кишинев. 2001. С. 224-226.
9. Merean V. New reagent for determination of trace amounts of copper in drinking waters by adsorptive stripping voltammetry / V. Merean, M. Revenco, T. Cazac // *Известия МГУ. Р. здел химико-биологических наук*. Кишинев. 2000. P. 377- 379.
10. Меряну В.Т. Определение кадмия в присутствии ферронметодом десорбционной инверсионной вольтамперометрии // *Bul. Acad. St. RM. St. Biol. si Chim*. 1992. № 3. P. 55-59.
11. Гороховская В.И. Практикум по осциллографической полярографии / В.И. Гороховская, М. Гороховский // М.: Высшая школа, 1973. 112 с.
12. Фрумкин А.Н. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин, В.С., Богачев, З.А. Иоф, Б.Н. Кобнов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 318 с.

T.A. Kazak

DETERMINATION OF CADMIUM IN THE PRESENCE OF S-metilzotiosemicarbazona-5-tert-butyl-2-(tert-butyl-tio) benzen-1,3-dialdehyd BY CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY IN WATER OF THE PRUT RIVER

Voltammetric behavior of the complex of cadmium with S-metilzotiosemicarbazona-5-tert-butyl-2-(tert-butyl-tio) benzen-1,3-dialdehyd in KCl 0.1M solution (pH 5.5) has been examined. It has been demonstrated, that the electrode process was accompanied by adsorption of the ligand and formed cadmium-ligand complexes. The cadmium complex accumulation has been carried out at the potential -0.71 V (saturated calomel electrode (SCE) — a reference electrode) in a solution with pH 5.5 in the presence of $5 \cdot 10^{-5}$ M S-metilzotiosemicarbazona-5-tert-butyl-2-(tert-butyl-tio) benzen-1,3-dialdehyd and 0.1M KCl. The detection limit for accumulation time of 30s is $1 \cdot 10^{-8}$ M. The proposed method has been used for determination of cadmium in water.

Key words: cathodic stripping voltametry, cadmium, S-metilzotiosemicarbazona-5-tert-butyl-2-(tert-butyl-tio) benzen-1,3-dialdehyd

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА НА $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ АНОДЕ

Исследовано фотоэлектрокаталитическое окисление фенола под давлением кислорода на $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ аноде. Показано, что эффективность окисления фенола при давлении 0,1 МПа достигает 80,5 % при обработке в течение часа. Повышение давления кислорода до 0,6 МПа приводит к увеличению степени окисления фенола примерно на 10-15 %.



Введение

В настоящее время для удаления фенола из сточных и природных вод используются регенерационные (экстракция, адсорбция) и деструктивные методы (химическое, электрохимическое, радиационное окисление), а также биологическая очистка [1-5]. Одним из деструктивных методов является фотохимическое окисление, которое основано на использовании энергии света при реализации данных процессов.

Использование энергии света для проведения полезных химических процессов приобретает все большую актуальность в связи с уменьшением запасов невозобновляемых энергоносителей и природного химического сырья. Фотохимические процессы выступают как наиболее перспективные для того использования света.

В фотохимических реакциях превращение происходит в результате поглощения светом исходными реагентами, фотолизом, восстановлением или окислением в последовательности химических превращений. Наиболее эффективным фотолизатором для этой цели является диоксид титана, который существует в трех кристаллических модификациях: анатаз,

Ф.Г. Гасанова*,
доцент кафедры
экологической
химии и технологи-
и, ФГБОУ ВПО
Донского
государственный
университет

Ф.Ф. Оруджев,
аспирант,
ФГБОУ ВПО
Донского
государственный
университет

А.Б. Исаев, до-
цент кафедры
экологической
химии и технологи-
и, ФГБОУ ВПО
Донского
государственный
университет

рутил, и брукит. Анатаз и рутил являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 3,20 и 3,02 эВ, что соответствует энергии фотонов УФ-излучения с длиной волны 387 и 410 нм, соответственно.

Наличие пористого слоя диоксида титана при протекании фотохимического процесса будет способствовать генерированию активных кислородсодержащих частиц, проявляющих окислительные свойства и реагирующих с молекулами фенола, подвергая его деструктивному окислению. Внедрение ионов металлов в структуру диоксида титана позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны и дает возможность проводить процесс фотоокисления под действием не ультрафиолетового облучения, а облучения дневным светом [6].

В данной статье приведены результаты, полученные при фотоэлектрокаталитическом окислении фенола на $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ аноде.

Материалы и методы исследования

Для приготовления $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ электрода титановую фольгу предварительно механически очистили, затем подвергли химической полировке в растворе соляной кислоты $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:4:5) в течение 3 мин. Обработанный титановый электрод

*Адрес для корреспонденции: fatimagasanova@mail.ru

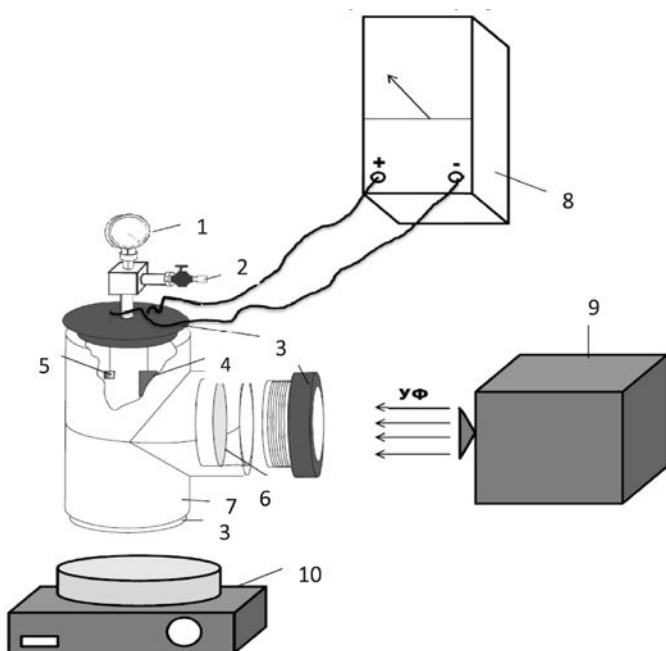


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – манометр, 2 – кран для подачи кислорода, 3 – крышка, 4 – фотоанод, 5 – катод, 6 – кварцевое стекло, 7 – фторопластовый корпус, 8 – мультиметр, 9 – лампа, 10 – магнитная мешалка. (Размер цифр на рисунке следует увеличить)

фольгу подвергли электролизу в р-створе электролит состоит в H_3PO_4 (0,3 М) + HF (0,1 М) при напряжении 30 В в течение 30 мин. В качестве источника легирующей примеси меди и ионов меди был использован р-створ нитрата меди. Несение ионов производилось методом пропитки полученного электрода в течение суток в р-створе нитрата меди с последующим высушиванием при 120 °С и прокаливанием при 300-400 °С в атмосфере водорода в течение 30 мин для восстановления ионов, допированных в кристаллическую решетку TiO_2 [7]. Элементный состав и структуру электродов определили на сканирующем электронном микроскопе-микроспектрометре Aspex express^{vp} (фирмы Aspex, США).

Фотоэлектрокаталитическое окисление фенола осуществляли в полипропиленовой емкости объемом 300 мл (рис. 1). Для облучения р-створа светом одну сторону ячейки сделали из кварцевого стекла толщиной 10 мм, которое закреплялось в емкости фторопластовой крышкой. Для закичивания кислорода и измерения давления в ячейке имелись, соответственно, кран и манометр. Р-створ заливали через отверстия, которые закрывались пробками.

При проведении процесса фотоэлектрохимического окисления фенола в качестве фотокатода использовался полученный электрод, в качестве анода — платину. Электроды замыкались во внешней цепи, и фотоэлектролиз протекал за счет генерирования фототока при облучении фотокатода. Для получения кривых зависимости силы фототока от времени периодически отключали и включали свет и фиксировали значения мксимального фототока.

При проведении эксперимента в ячейку заливали р-створ фенола с концентрацией 0,1 мМ и облучали дневным светом. В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу. После проботки р-створа в течение определенного времени отбирали пробу и определяли концентрацию фенола и продуктов его окисления. Контроль содержания фенола осуществлялся с помощью флуориметра «Флюор-т-02-П-норм» по программе «Panorama.exe». Для этого получали спектры флуоресценции водного р-створа фенола при длине волны возбуждения 272 нм и регистрации 296 нм.

Результаты и их обсуждение

Повышение фотокаталитической активности диоксида титана и расширение длинноволновой области чувствительности в длинноволновую область достигается путем модификации поверхности TiO_2

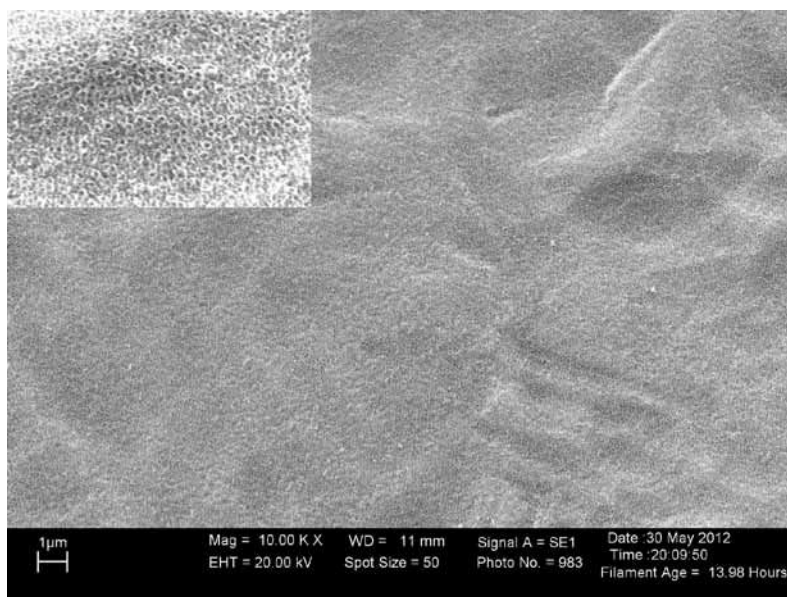


Рис. 2. Снимки поверхности фотокатализатора $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$, сделанные на растровом электронном микроскопе.

мет лл ми. Это связ но с тем, что н ноч - стицы мет ллов действуют н поверхности TiO_2 к к н копители электронов и происходит лучшее р зделение между электрон ми и дырк ми, что и способствует повышению эффективности ре кций окисления и вос- ст новления.

Н *рис. 2* приведены фотогр фии поверх- ности фотоэлектрод н основе множеств н нотрубок диоксид тит н , модифициро- в нного ион ми меди, которые позволяют судить о морфологии поверхности. К к вид- но из рисунок , поверхность электрод сфор- миров н , в основном, из плотно уп ков ного м ссив п р ллельно р сполженных н нотрубок диоксид тит н с упорядочен- ной структурой и внутренним ди метром 50-75 нм.

Н *рис. 3* приведен элементный сост в поверхности тит новой пл стины со сфор- миров нными н ней н нотрубк ми диок-

Ключевые слова:

фотоэлектро- к т литическое окисление, фе- нол, д вление, кислород

сид тит н , из которого следует, что содер- ж ние меди в ней сост вляет 2 % от общей м ссы.

Допиров ние диоксид тит н ион ми меди позволяет проводить процесс фото- электрохимического окисления фенол при облучении дневным светом. Полученные эксперимент льные д нные в виде з висимости степени окисления фенол от време- ни при д влении 0,1 МП предст влены н *рис. 4*.

К к видно из рисунок , з 1 ч степень окис- ления фенол при использов нии фото нод $Cu-TiO_2/Ti$ достиг ет 80,5 %. Повышение д вления кислород приводит к увеличению степени эффективности процесс .

При изучении кинетики процесс окис- ления фенол предпол г лось, что скорость ре кции имеет первый порядок. Скорость процесс определяли по формуле:

$$R_0 = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{обсл}} \cdot C_0$$

где R_0 — н ч льн я скорость окисления фе- нол , $k_{\text{обсл}}$ — эксперимент льно н йденное зн чение конст нты скорости, C_0 — н ч льн я концент рция фенол .

Скорость процесс окисления фенол $Cu-TiO_2/Ti$ фото нод сост вляет 0,00145 мМоль/л·мин.

Изучено влияние д вления кислород н скорость фотоэлектрод т литического окисления фенол (*рис. 5*). Для $Cu-TiO_2/Ti$ х р ктерн интенсифик ция процесс фото- электрод т литического окисления фенол при повышении д вления кислород в си- стеме.

Заключение

К к известно, фотоэлектрод т литиче- ское окисление фенол происходит к к з счет прямого, т к и непрямого его окисления высоко ктивными кислородсо- держ щими ч стиц ми. Очевидно, что с по- вышением д вления кислород в системе возр ст ет концент рция кислородсодерж - щих окислителей, з счет которых, видимо, и н блюдетс я интенсифик ция фотоэлек- трод т литического окисления фенол .

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-пе- дагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г. Госконтракты №14. В37.21.0824 и 14.132.21.1458.

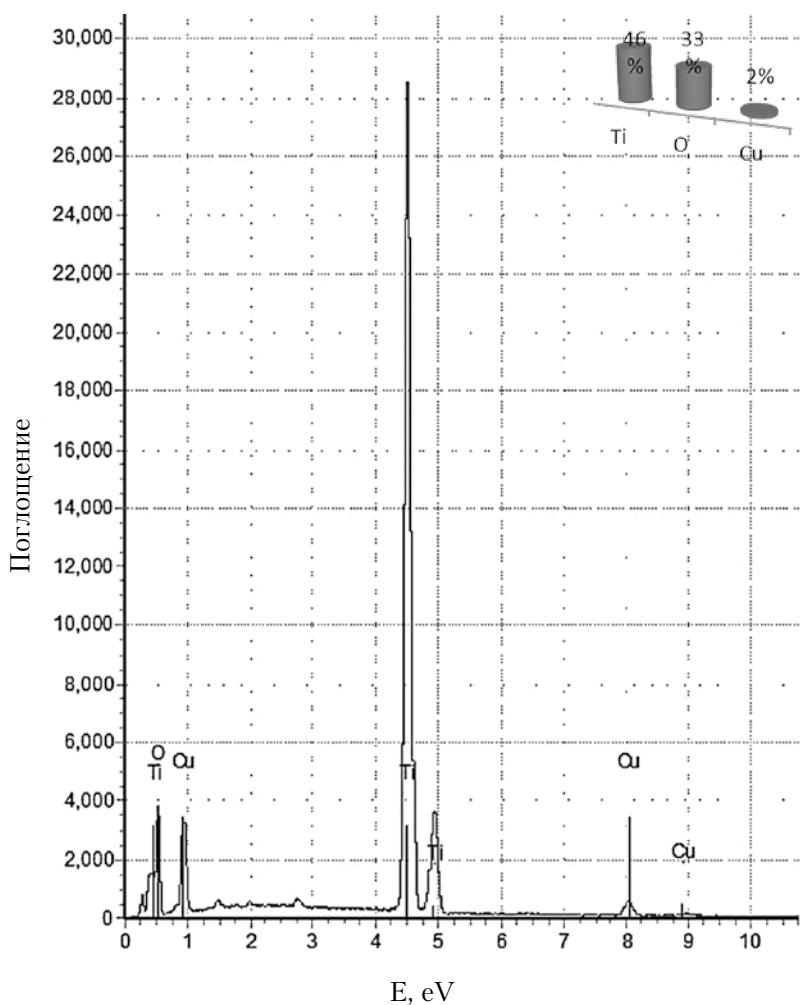


Рис. 3. Элементный состав $Cu-TiO_2/Ti$ электрода.

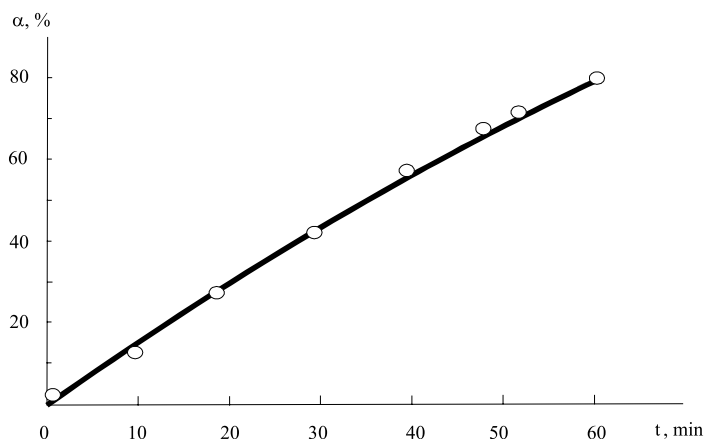


Рис. 4. Зависимость степени фотоэлектрокаталитического окисления фенола от времени для фотоанода $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$, $C_\phi = 0,1 \text{ мМ}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$.

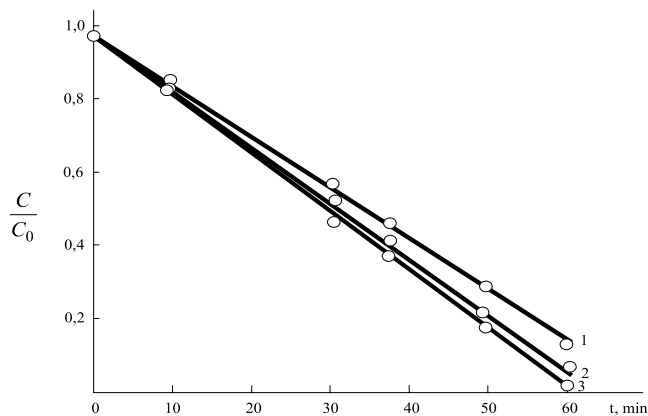


Рис. 5. Кинетические кривые фотоэлектрокаталитического окисления фенола на $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ фотоаноде при различных значениях давления кислорода. 1 – 0,1 МПа, 2 – 0,4 МПа, 3 – 0,6 МПа, $C_\phi = 0,1 \text{ мМ}$.

Литература

1. Шрифиллин В.Н. Интенсификация биохимической очистки фенолсодержащих сточных вод // Химическая промышленность. 2000. № 4. С. 41 – 42.
2. Волгин Т.Н. Исследование деструкции фенола окислительным способом / Т.Н. Волгин, О.С. Кукурин, В.Н. Новиков // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 1. С. 41-44.
3. Филипчук В.Л. Очистка фенольных сточных вод производств консервной жести // Экотехнология и ресурсосбережение. 2003. № 2. С. 47-52.
4. Гасанов Ф.Г. Очистка сточных вод от фенола электрохимическим окислением // Экология и промышленность России. 2009. № 12. С. 22-23.

5. Оруджев Ф.Ф. Фотокаталитическое обезвреживание фенолсодержащих термальных вод / Ф.Ф. Оруджев, Ф.Г. Гасанов, З.М. Алиев, А.Б. Исеев // Вод: химия и экология. 2011. № 7. С. 91-94.
6. Rachel A. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilized form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids / Rachel A, Subrahmanyam M., Boule P. // Appl. Catal. Environ. 2002. V. 37. P. 301-308.
7. Yoong L.S. Development of copper-doped TiO_2 photocatalyst for hydrogen production under visible light / Yoong L.S., Chong F.K., Binay K., Dutta L.S. // Energy. 2009. V. 34. P. 1652–1661.



F.G. Gasanova, F.F. Orudzhev, A.B. Isaev

PHOTOELECTROCATALYTIC OXIDATION OF PHENOL ON $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ –ANODE

Photoelectrocatalytic oxidation of phenol under oxygen pressure on $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ -anode was investigated. It was revealed that effectiveness of phenol oxidation under pressure of 0,1MPa reaches 80,5% after hour-treatment. Pressure rise up to 0,6 MPa leads to increase of phenol oxidation rate by approximately 10-15%

Key words: photoelectrocatalytic oxidation, phenol, pressure, oxygen.

ОЦЕНКА сорбционной СПОСОБНОСТИ ВЕРХОВОГО ТОРФА

Предложена установка для определения сорбционных характеристик грунтов. На основании проведенных исследований установлено, что торф не сорбирует из фильтрующихся через него растворов фенол и гваякол.



Введение

На территории Архангельской области существует 389 свалок промышленных и бытовых отходов, из которых только 20 % являются санкционированными [1]. Размещение остальных свалок выполнено без какой-либо проектной документации и предварительной подготовки оснований. Учитывая тот факт, что болотные и заболоченные земли в пределах материковой части Архангельской области занимают около 60 % территории, проблем экологических последствий размещения свалок в регионе является весьма актуальной.

Одним из таких примеров служит болото Кониинник, расположенное в Архангельской обл. Общая площадь болота около 4,5 км², мощность торфяных отложений достигнет 6-8 м. С 50-х годов на болоте размещались отходы лесопиления и деревообработки, также осуществлялся сброс стоков очистных сооружений города и гидролизного завода (рис. 1).

Мониторинг, проводившийся с 2002 по 2011 г. [3], показал, что грунтовые воды болот характеризуются повышенным содержанием аммония солевого, фосфатов, нефтепродуктов, лигнинных веществ, фено-

И.В. Тельминов*, ассистент кафедры инженерной геологии, оснований и фундаментов, ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

Л.А. Вешнякова, ассистент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

лов. В частности, содержание фенолов превышает ПДК в несколько десятков раз.

Несмотря на то, что сброс стоков гидролизного завода несколько лет назад прекращен, вынос загрязнителей с болот продолжается до сих пор. Для выполнения прогноза интенсивности и продолжительности этого процесса кроме содержания загрязнителей в грунтовых водах необходимо знать сорбционную способность торфа.

В работе [4, 5] определялась поглощающая способность торфа по отношению к неорганическим веществам (нитратам, нитритам, азоту, фосфору, хлоридам, сульфатам, аммиаку) и соединениям тяжелых металлов (железа, кадмия, цинка, ртути, кобальта, стронция) [6-9], также нефти и нефтепродуктов [5, 10-12]. Поглощение торфом фенольных соединений не изучено.

Целью данной работы являлось определение сорбционной способности торфа по отношению к фенолу и гваяколу, как к типичным представителям орто- и пара-томонов фенолов.

Материалы и методы исследования

Испытания проводились на установке, представленной на рис. 2, конструкция которой защищена патентом [13]. Установка включает гильзу 5 диаметром 50 мм, разделенную двумя пористыми дис-

*Адрес для корреспонденции: i.telminov@narfu.ru



Рис. 1. Схема размещения отходов на болоте Конинник.
 1 — границы болота,
 2 — свалка древесных отходов,
 3 — выпуск очистных сооружений,
 4 — свалка гидролизного лигнина,
 5 — отвал золы ТЭС,
 6 — свалка отходов лесопиления
 (топографическая основа Яндекс Карты [2]).

к ми б н три к меры — р бочую и две торцевых. Длин р бочей к меры, в которой р змещ ется обр зец торф , при перест новке пористых дисков может изменяться от 2 до 15 см. Жидкость к обр зцу под ется из н ливного б к 1 объемом 20 л через н порный б к 3 с попл вковым з твором 2 и первую торцевую к меру. Профильтров вш яся жидкость, пройдя через обр зец, поступ ет

А.М. Айзенштадт,
 доктор химиче-
 ских н ук, про-
 фессор, з веду-
 ющий к федрой
 композиционных
 м тери лов
 и строительной
 экологии, ФГАОУ
 ВПО Северный
 (Арктический)
 федер льный уни-
 верситет им. М.В.
 Ломоносов

во вторую торцевую к меру и отводится по шл нгу 8 в мерный цилиндр 9.

Обр зцы торф для испыт ний отбир лись н уч стке неосвоенного болот верхового тип под г. Арх нгельском с глубины 0,4÷0,6 м. Предв рительно ст нд ртными методик ми н ми были определены основные физические свойств торф : плотность 0,83÷1,03 г/см³, вл жность 8,9÷10,4, плотность ч стиц 1,48÷1,50 г/см³, коэффициент пористости 12,1÷16,8, степень р зложения 5÷8 %, зольность 3,5÷4,5%, степень вл жности 0,88÷1,00.

Перед проведением сорбционных испыт ний обр зец торф подверг лся специ льной пробоподготовке, котор я з ключ л сь в возможно полном извлечении р створимых в орг ническом р створителе соединений. В к честве р створителя (экстр гент) использов ли эт нол. Это связ но с тем, что этиловый спирт является хорошим р створителем фенольных и др. орг нических соединений [14]. Обр зец помещ ли в стеклянную колбу, з лив ли эт нолом из р счет 25 мл н 1 г сухого веществ торф . З тем содержимое колбы перемешив ли н универс льном л бор торном шейкере LIOP LS-120 с ч стотой колеб ний пл тформы 150 мин -1 в течение 1 ч. Д лее торф извлек ли из колбы, экстр кт отфильтровыв ли через воронку с бум жным фильтром.

Подготовленный торф н рушенной структуры помещ лся в р бочую к меру уст новки. При з грузке торф р вномерно уплотняли до зн чений коэффициент пористости 12,5÷17,0, близких к пок з телям обр зцов нен рушенной структуры. Длин обр зц в рьиров л сь от 2 до 15 см.

Испыт ния проводили в 3 эт п . Первый эт п — фильтр ция дистиллиров нной воды (промыв ние). Служит для уд ления ост тков этилового спирт , способного повлиять н зн чения оптической плотности. Объем воды для промыв ния сост влял 0,8÷1,0 л н 1 г сухого веществ обр зц .

Второй эт п — фильтр ция двухкомпонентного модельного р створ фенол и гв якол . Концентр ция фенол и гв якол приним л сь 10 мг/л (в соотношении 50/50 объемных %). Объем р створ сост влял 2,5÷4,2 л н 1 г сухого веществ торф .

Третий эт п — фильтр ция дистиллиров нной воды. Служит для вымыв ния р створ фенол и гв якол из обр зц .

В течение опыт фиксиров ли объем профильтров вшейся жидкости и через определенный интерв л времени (5÷90 мин) отбир ли пробы фильтр т . Р сход

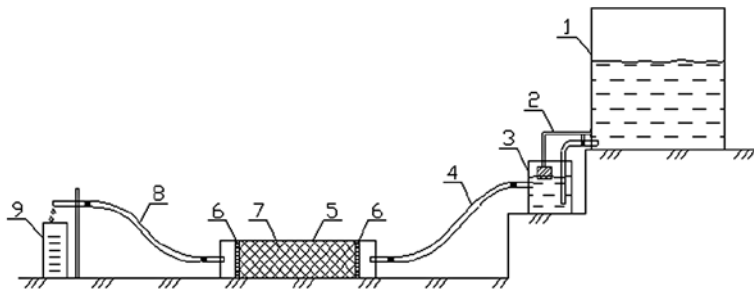


Рис. 2. Схема установки.

- 1 – наливной бак, 2 – поплавковый затвор, 3 – напорный бак, 4 – подающий шланг, 5 – гильза; 6 – пористый диск; 7 – образец торфа; 8 – отводящий шланг; 9 – мерный цилиндр.

жидкостей при фильтрации в трехэтапном режиме поддерживался в интервале $0,7 \div 0,9$ л/ч, общая продолжительность опыта составила $11 \div 32$ ч. После завершения фильтрации торф извлекали из пробочек мерной емкости, определяли массу и влажность образца.

Для всех отобранных проб фильтрации проводили запись электронных спектров поглощения в ультрафиолетовой области (200–380 нм) на спектрофотометре СФ-2000.

Предварительные эксперименты по записи спектров ультрафиолетового поглощения модельными растворами фенола и гваякола показали, что анализируемая жидкость имеет характерную полосу поглощения

А.Л. Невзоров,
доктор технических наук,
профессор,
заведующий кафедрой инженерной геологии, оснований и фундаментов, ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный им. М.В. Ломоносова

при $\lambda = 272,2$ нм, причем при данной длине волны для растворов наблюдается подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера.

На рис. 3 в качестве примера представлены зависимости оптической плотности фильтрации от времени отбора проб для трехэтапной фильтрации дистиллированной воды через образец торфа длиной 2 см.

По полученной для каждой пробы зависимости $D=f(\lambda)$ определяли оптическую плотность проб при длине волны $\lambda = 272,2$ нм, для которой характерен максимум поглощения раствора фенола и гваякола. Вычисляли приведенную оптическую плотность $D_{пр}$ к отношению оптической плотности фильтрации к оптической плотности исходного модельного раствора фенола и гваякола.

Для каждого этапа эксперимента строили графики зависимости приведенной оптической плотности фильтрации $D_{пр}$ от объема удельного фильтра $V_{уд}$, рассчитанного на 1 г сухого вещества образца торфа. На рис. 4 показаны графики для 1, 4, 6 – для 2, 4, 6 – для 3 этапов испытаний.

Результаты и их обсуждение

Зависимость, представленная на рис. 4, характеризует процесс промывки образца торфа дистиллированной водой. Начальные значения оптической плотности, превышающие 1, объясняются тем, что из

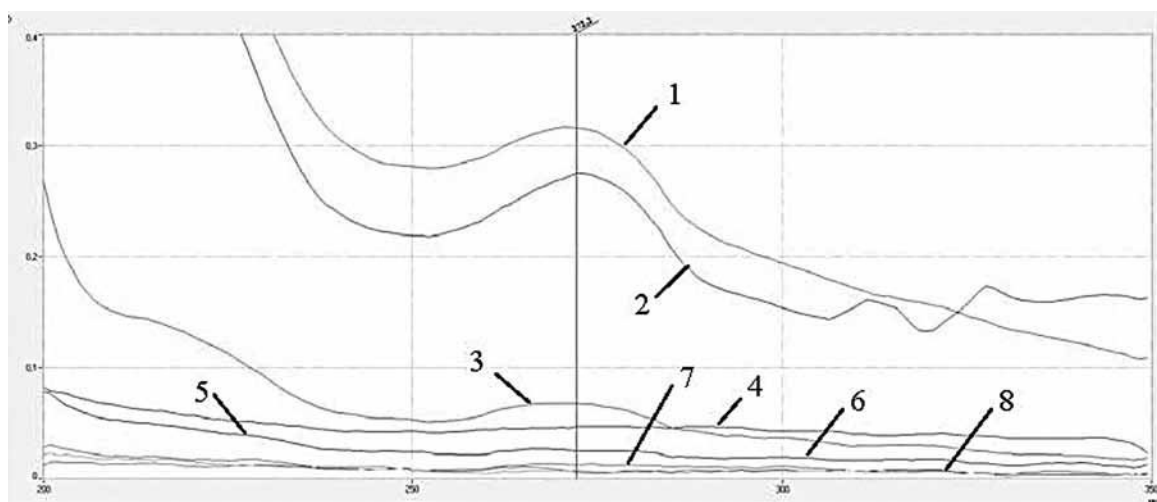


Рис. 3. Зависимости оптической плотности проб фильтрата от длины волны при вторичной фильтрации дистиллированной воды.

(окно диаграммы результатов программы «СФ Сканирование»). Время отбора проб, мин: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 80; 6 – 115; 7 – 195; 8 – 360.

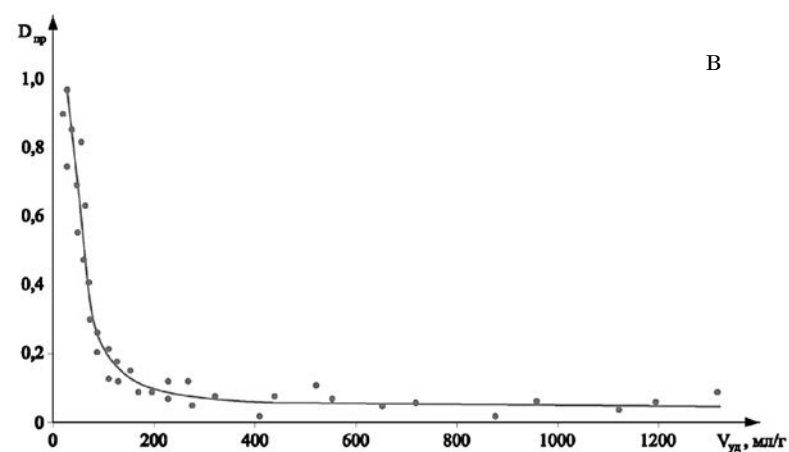
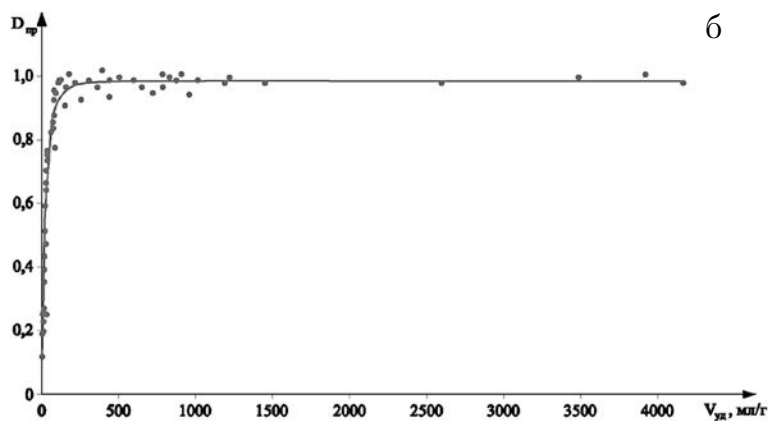
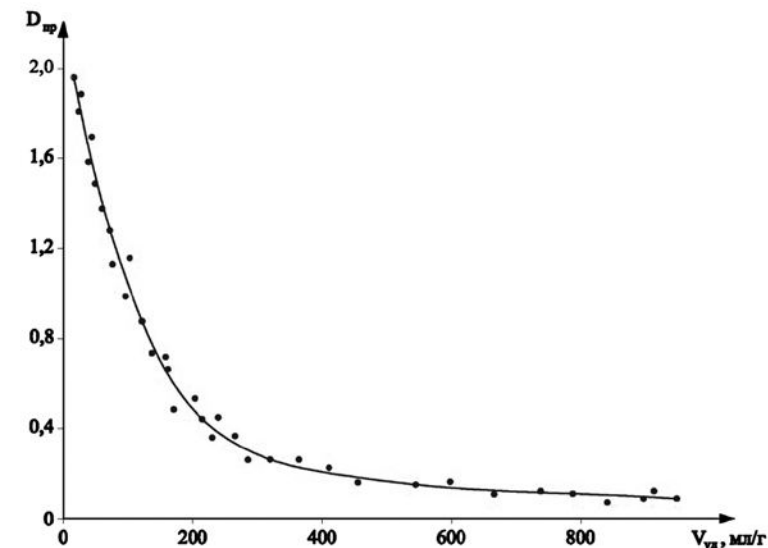


Рис. 4. Зависимости приведенной оптической плотности от объема удельного фильтрата при:

- а — первичном промывании образца дистиллированной водой (этап № 1);
- б — фильтрации через образец раствора фенола и гваякола (этап № 2);
- в — фильтрации дистиллированной воды (этап № 3).

торф извлекаются остатки этилового экстракта. После фильтрации воды объемом примерно 800 мл и 1 г сухого вещества значения оптической плотности стабилизируются $D_{пр} \approx 0,1$, что свидетельствует о практически полном очищении торфа.

При фильтрации через образец модельного раствора фенола и гваякола (рис. 4 б) и начальном участке (до $V_{уд} = 150$ мл/г) происходит резкое возрастание приведенной оптической плотности до значений $D_{пр} \approx 0,96 \pm 1$, что объясняется вытеснением дистиллированной воды из пор торфа модельным раствором. Приближение графика к значению оптической плотности исходного раствора ($D_{пр} = 1$) свидетельствует о выравнивании концентрации фильтрата и исходного модельного раствора.

При фильтрации дистиллированной воды и 3 этапе (рис. 4 в) происходит быстрое снижение оптической плотности из-за снижения концентрации фенола и гваякола в фильтрате. После фильтрации воды объемом примерно 800 мл/г значения оптической плотности стабилизируются при значении $D_{пр} \approx 0,1$, характерном для фильтрата при промывании образца и 1 этапе. Таким образом, фенол и гваякол полностью вымываются из образца.

Заключение

Проведенные эксперименты показали, что сорбция торфом фенола и гваякола, растворенных в фильтрующей жидкости, при заданных параметрах эксперимента не является или пренебрежимо малой.

Из этого следует, что подобные поллютанты будут выноситься из болотного массива потоками грунтовых вод. Из-за небольшой скорости движения грунтовых вод через торфяную залежь этот процесс будет весьма продолжительным.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по теме государственного контракта № 16.740.11.0436 от 03.10.2010.

Литература

1. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Архангельской области в 2009 году [Электронный ресурс]: Правительство

Архангельской области: [сайт]. URL: <http://www.dvinaland.ru/ecology/monitoring> (дата обращения 09.12.2011).

2. Поиск карты систем Яндекс. Электронный ресурс. URL: <http://maps.yandex.ru/?text=е> (дата обращения 11.07.2012)

3. Невзоров А.Л. Экологический мониторинг участков складируемых промышленно-бытовых отходов на болоте Конинник в Онеге / А.Л. Невзоров, А.В. Никитин, А.В. З ручевных // Тр. междунар. конф. «Геотехнические проблемы мегаполисов». М.: Изд-во ПИ «Геореконструкция», 2010. Т. 5, С. 1989-1994.

4. Ахметьев Н.П. Сорбционные свойства пород зоны эриции и их роль в защите грунтовых вод от загрязнения (на примере водосбора Ивняковского водохранилища) / Н.П. Ахметьев, Е.Е. Липин, В.В. Кудряшов // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2006. № 4. С. 337-341.

5. Носиль А.П. Оценка способности болот и ее использование при нормировании сброса загрязняющих веществ // География и природные ресурсы. 2003. № 2. С. 123-128.

6. Веретенников Е.Э. Тяжелые металлы в олиготрофном ландшафте южно-таежной подзоны З рудной Сибири // М т. докл. междунар. молодеж. конф. «Экология-2007». Архангельск: ИЭПС, 2007. С. 20-22.

7. Гляс А.В. Экологические характеристики водно-болотной проточности заболоченной поймы реки Псел // М т. VII всероссийской научной школы «Болоты и биосфера». Томск: Изд. ТГПУ, 2010. С. 152-155.

8. Кривенко Л.В. Содержание тяжелых металлов и серы в фоновом и техногенно загрязненном бо-

Ключевые слова: торф, фенол, гуаиакол, сорбционная способность.

лоты // М т. VII всероссийской научной школы «Болоты и биосфера». Томск: Изд-во ТГПУ, 2010. С. 175-179.

9. Ларионов Н.С. Эколого-литическая оценка состояния компонентов природной среды в зоне влияния объектов размещения твердых бытовых отходов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2009. 22 с.

10. Мисников О.С. Анализ современных подходов к получению и применению сорбентов на основе торфа / О.С. Мисников, А.Е. Тимофеев // Торф и бизнес. 2007. № 3(9). С. 22-27.

11. Сергеев Е.С. Комплексное использование торфа в ТЭС // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2008. 16 с.

12. Новиков С.М. Гидролого-экологические аспекты проблемы хозяйственного освоения болот // М т. междунар. симп. «Болотные экосистемы северной Европы: проблемы, динамика, углеродный баланс, ресурсы и охрана». Петрозаводск: К рНЦ РАН, 2006. С. 198-210.

13. Пат. 106748 РФ / Тельминов И.В. Клемушин Л.А., Невзоров А.Л., Айзенштадт А.М. Фильтрационно-десорбционный прибор. Заявлено 29.03.2011. Опубликовано 20.07.2011. Бюл. № 20.

14. Ягодин Г.А. Основы жидкостной экстракции / Г.А. Ягодин, С.З. Коган, В.В. Теремов и др. М.: Химия, 1981. 400 с.



I.V. Tel'minov, L.A. Veshnyakova, A.M. Aizenshtadt, A.L. Nevzorov

ESTIMATION OF SORPTION CAPACITY OF HIGHBOG PEAT

Testing unit for determination of ground sorption characteristics was engineered. It was revealed that peat does not sorb phenol and guaiacol filtrated through.

Key words: peat, phenol, guaiacol, sorption capacity.

Миграция СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

в пресноводных ОБЪЕКТАХ

о. ЗАПАДНЫЙ ШПИЦБЕРГЕН

(оз. Биенд -стемме и руч. В сст к)

Комплексный анализ результатов химико-аналитического исследования серии проб воды озера Биенд-стемме и ручья Васстак (о. Западный Шпицберген), отобранных в сентябре 2011 г., выявил зависимость концентрации и компонентного состава различных стойких органических загрязнителей, поступающих посредством трансграничного переноса, в водных взвешях арктических пресноводных объектов от основных гидрологических и гидрохимических характеристик исследуемых объектов.



Введение

В связи с расширением и интенсификацией хозяйственной деятельности человека в Арктике одной из важнейших задач является установление основных закономерностей поведения различных загрязняющих веществ (ЗВ) антропогенного происхождения в биотических компонентах природной среды Арктики, и в первую очередь — в водной среде как основной среде миграции и накопления загрязнителей. Архипелаг Шпицберген, удаленный от основных источников поступления загрязнителей в окружающую среду, расположенных в средних широтах, является удобным объектом исследования процессов трансграничного переноса, механизмов миграции и аккумуляции различных ЗВ.

Н.А. Лалетин*,
спирит, ФГБУ
Арктический
и арктический
научно-исследовательский
институт; инженер I
категории отдел
Экологического
мониторинга,
СЗФ ФГБУ НПО
«Тайфун»

Оз. Биенд-стемме, расположенное на западном берегу залива Гренфьорд (о. Западный Шпицберген) в межгорной котловине, имеет преимущественно ледниковое питание, относительно небольшую площадь водосборного бассейна (5,2 км²). В целом, по ряду характерных особенностей, озеро и вытекающий из него руч. В сст к, который впадает в залив Гренфьорд, можно отнести к типичным для арктического региона водным объектам. На рис. 1 приведен упрощенная общая схема поступления и миграции СОЗ в системе оз. Биенд-стемме и руч. В сст к.

Накопление поступающих загрязнителей происходит в донных отложениях самого озера, а также в донных отложениях конечного приемного водоема — залива Гренфьорд. Воды руч. В сст к выполняют транспортную функцию, не аккумулируя ЗВ. Очевидно, что основной вклад в объем поступающих СОЗ вносят атмосферные осадки и выпадющие атмосферные эро-

*Адрес для корреспонденции: antinomix@mail.ru



Рис. 1. Схема поступления и миграции ЗВ в компонентах природной среды оз. Биенда-стемме и руч. Васстак.

золи [1]. Впадающие притоки также несут трансформированные осадки и талые воды снежников и ледников. Таким образом, можно утверждать, что главный источник поступления поллютантов в изучаемые водные объекты — трансграничный перенос.

Учитывая тот факт, что СОЗ имеют крайне низкую растворимость в воде [2, 3], при изучении загрязнения водных объектов следует обращать внимание на их содержание в водных взвешях. Именно взвешенные в воде частицы сорбируют на своей поверхности молекулы поллютантов, осуществляя их миграцию в водном потоке, а также их осаждение и накопление в морских и пресноводных донных отложениях. Данные о содержании СОЗ в речной фауне водных объектов являются менее информативными и не отражают в полной мере изучаемые процессы.

Материалы и методы исследования

В сентябре 2011 г. в рамках экспедиции СЗФ ФГБУ НПО «Тайфун» был отобрана серия проб водных взвесей руч. Васстак для определения содержания в них основных групп СОЗ с попутным измерением расходов воды в ручье. В каждой точке отбора проб проводилось определение основных гидрохимических характеристик поверхностных вод. Помимо этого, были отобраны пробы водных взвесей и донных отложений оз. Биенда-стемме. Приоритетными соединениями при проведении данного исследования являются стойкие органические загрязнители (СОЗ):

ДДТ: метаболиты дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ), дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЕ) и дихлордифенилдихлорэтан (ДДД);



Рис. 2. Карта-схема расположения точек отбора проб воды.

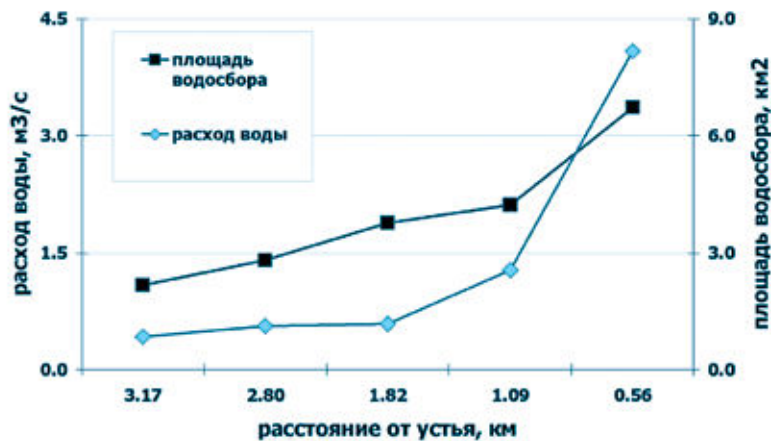


Рис. 3. Зависимость величины площади водосборного бассейна и расхода воды от расстояния от устья руч. Васстак.

ГХЦГ: α -, β - и γ -изомеры гекс хлорциклопексина;

ХБ: сумм. гекс- и пент хлорбензол;

ПХБ: сумм. 15 изомеров конгенов) полихлорированные бифенилы;

ПАУ: сумм. 16 индивидуальных полициклических ароматических углеводородов

Химико- и литические исследования проб проводились кредитной химико- и литической службой СЗФ ФГБУ НПО «Тифун». На рис. 2 приведен маршрут с указанием точек проведения проб и отбор проб водных взвесей.

Результаты и их обсуждение

При условии отсутствия локальных источников поступления из загрязнителей в воды озер и ручья содержание ЗВ напрямую зависит от объема вод, поступающих с поверхностным стоком и впадающими притоками, т.е. от площади водосборного бассейна, которая, в свою очередь, увеличивается по мере приближения к устью. Зависимость площади водосборного бассейна и расхода воды от расстояния от устья руч. Васстак приведен на рис. 3.

Как площадь водосборного бассейна, так и величина расхода воды руч. Васстак возрастают плвно по мере продвижения от истока к устью, в нижнем течении наблюдается резкое (для расходов трех-, для водосбора двукратное) возрастание значений ниже впадения и более полномводного и протяженного притока. Таким образом, можно предположить, что изменение содержания СОЗ в водных взвешах руч. Васстак будет иметь схожий характер.

На рис. 4 приведены графики, отражающие изменение концентраций исследуемых СОЗ во взвешенных в воде частицах по течению руч. Васстак, от истока к устью. Для сравнения приведены также уровни их содержания во взвесах озерной воды.

Очевидно, что для всех изучаемых групп СОЗ наблюдается схожий характер изменения их концентраций в водных взвешах по мере продвижения по течению руч. Васстак от озер к месту впадения в эльзлив Гренфьорд. Накопление СОЗ во взвешах происходит по мере увеличения числа впадающих притоков, с которыми растет водосборная площадь ручья. Максимум концентраций всех соединений, за исключением ГХЦГ, наблюдается в наиболее створе, расположенном в полуклометре от устья

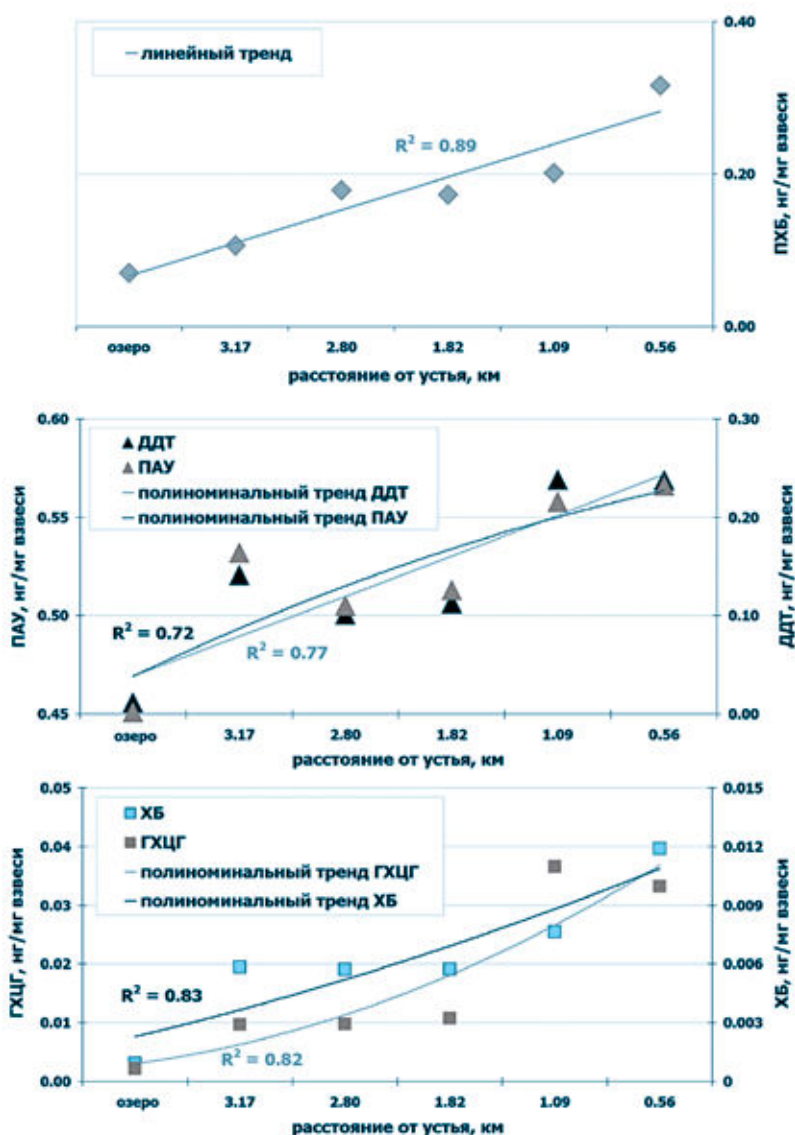


Рис. 4. Концентрация СОЗ в водных взвешах оз. Биенда-стемме и руч. Васстак с указанием трендов их изменения от истока к устью.

ручья. Для отображения характер перенос ЗВ по течению ручья графики дополнены трендами, наглядно показывающими направленность изменений изучаемых процессов. Несмотря на незначительные в абсолютном выражении концентрации отдельных поллютантов, для всех построенных трендов величина аппроксимации R^2 больше 0,7, что говорит о достоверности представленных тенденций.

Наименьшим изменениям по мере миграции в водном потоке подвергаются ПАУ. Их концентрации в водных взвешках конечного нижнего створа превышают на порядок с момента верхнего створа всего в 1,1 раз. В то же время для Σ ДДТ это соотношение составило 1,7, для Σ хлорбензолов (ХБ) – 2,0, для Σ полихлорбифенилов (ПХБ) – 3,0, для Σ изомеров ГХЦГ – 3,5. Общее среднее значение для всех исследуемых соединений составило 2,2. Эти цифры в достаточной мере отражают поступление СОЗ в воды ручья. В соответствии с поверхностным стоком и притоком из верховьев ручья к устью. На этом участке площадь водосборного бассейна ручья возрастает в 3,1 раз – в пропорции, соотносимой с кратностью возрастания концентраций СОЗ. Следует отметить, что для всех исследуемых поллютантов наблюдается положительная зависимость их содержания в водных взвешках от площади водосбора, так и от величин расходов воды. Коэффициенты корреляции составляют от 0,7 для ГХЦГ и ДДТ до 0,9 для ХБ и ПХБ.

Среди других факторов, потенциально влияющих на характер миграции СОЗ по течению ручья, следует отметить некоторые гидрохимические параметры, такие как удельная электропроводность и величина водородного показателя рН. Удельная электропроводность, являясь характеристикой солёности воды, возрастает по мере продвижения от озера к устью ручья. В соответствии с этим, наоборот, уменьшается. Изменение гидрохимических параметров отображено на рис. 5.

Как видно из приведенных графиков, величина электропроводности воды (т.е. её солёности) возрастает пропорционально с увеличением количества взвешенных частиц, и тенденции изменения этих параметров наиболее близки к характеру изменения концентраций СОЗ в водных взвешках (рис. 4). В то же время изменение величин рН и Eh имеет обратную направленность, однако происходит не столь равномерно, скорее всего, имеет второстепенное значение

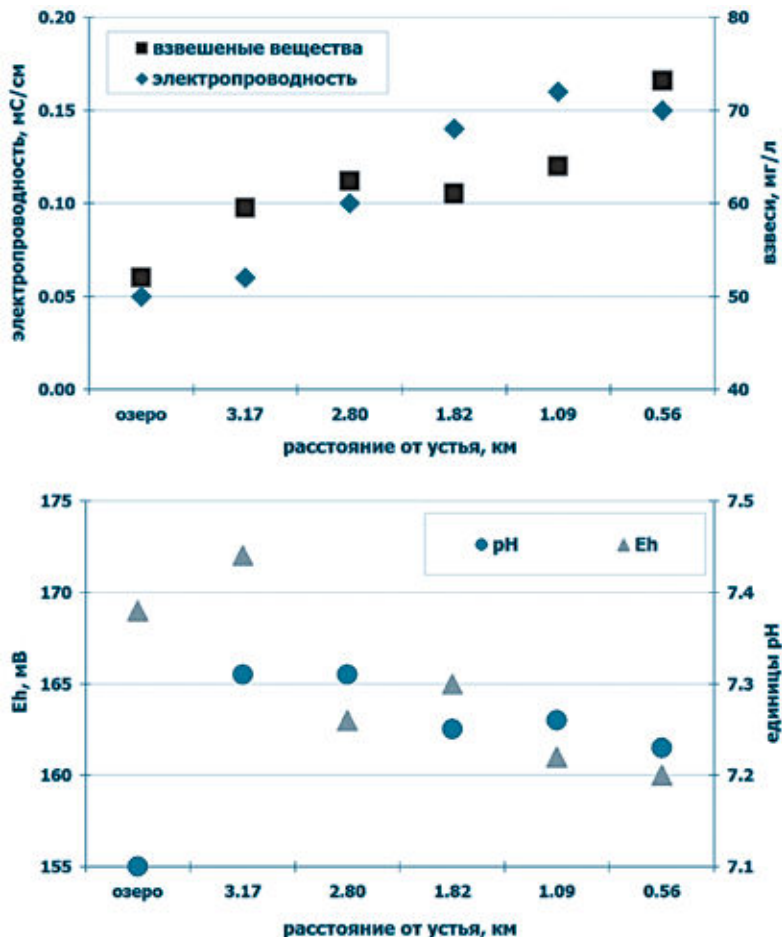


Рис. 5. Изменение основных гидрохимических параметров вод ручья Васстак и оз. Биенда-стемме.

при изучении миграции СОЗ в пресноводных объектах.

Говоря о компонентном составе загрязнителей, следует отметить характерную особенность его изменения, присущую всем исследуемым соединениям – по мере удаления от истока в водных взвешках ручья возрастает содержание трансформированных компонентов и уменьшается концентрация исходных, неизмененных поллютантов. Из графиков, приведенного на рис. 6, видно, что трансформация состава метаболитов ДДТ происходит по мере их миграции в водах ручья. Так, для метаболитов ДДТ характерно увеличение доли метаболита 4,4-ДДЕ и уменьшение доли 2,4-ДДТ. По отношению суммы изомеров ДДТ к сумме изомеров ДДЕ можно судить о степени загрязнения: при Σ ДДТ / Σ ДДЕ Σ 1 говорят остром загрязнении и наоборот [4]. Выпадающие с атмосферными осадками «свежие» пестициды попадают в водную среду, где подвергаются процессам физико-химической и микробиологической деградаци, т.е. «старению»,

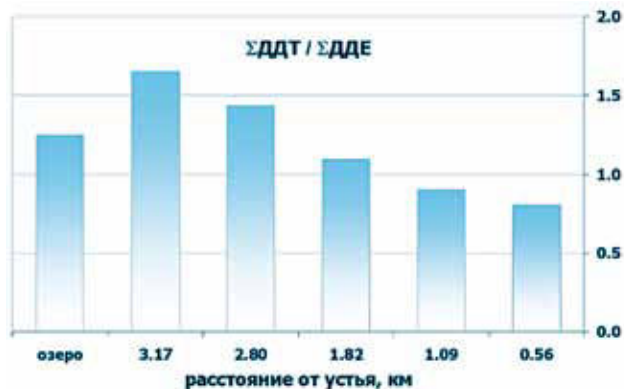


Рис. 6. Изменение соотношений суммы ДДТ к сумме ДДЕ по течению руч. Вастак.

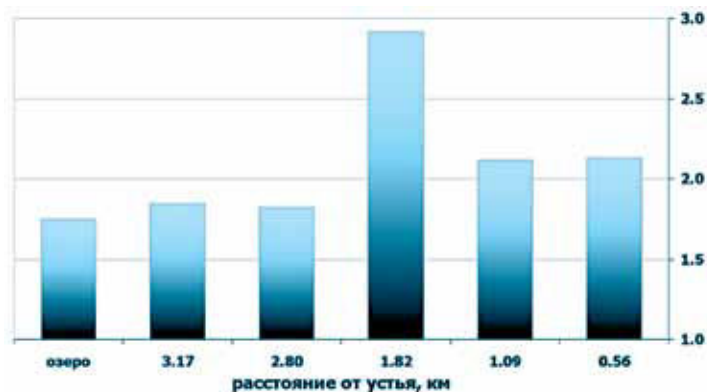


Рис. 7. Изменение соотношений сумм высоко- и низкомолекулярных ПАУ по течению руч. Вастак.

в результате чего и в среднем створе в пробах водных взвесей больше часть метаболитов уже трансформирована до ДДЕ и ДДД.

Для ГХЦГ и ПХБ не существует типичных закономерностей, однако в отношении ГХЦГ признаком дивергенции принято считать уменьшение в общей сумме доли γ -изомера [5]. Однако для исследуемых водных объектов было отмечено крайне низкое содержание γ -изомера, что говорит о том, что изомеры ГХЦГ поступают в систему оз. Биенд-стемме и руч. Восток уже трансформированными. Это легко объясняется тем, что при длительном воздушном переносе γ -ГХЦГ в атмосферном воздухе подвергнется фотохимической изомеризации, в результате чего образуются α - и β -изомеры.

В отношении ПАУ о степени трансформации и чистого состава можно судить

по уменьшению доли низкомолекулярных соединений, характеризующихся большей растворимостью в воде. Как видно из графиков на рис. 7, в целом, в водных взвешах озер и ручья, преобладают более тяжелые ПАУ, с молекулярной массой > 200 (т.е. менее растворимые), и их доля в общей сумме возрастает по мере продвижения от истока к устью.

Полихлорбифенилы как наиболее многочисленные соединения подвергаются достаточно сложным процессам трансформации в процессе переноса по течению ручья. Изомеры ПХБ, называемые «конгенеры», имеют различные физико-химические свойства, которые определяются числом и взаимным расположением атомов хлора в молекуле. В общем случае конгенеры с меньшим количеством атомов хлора имеют меньшую молекулярную массу и большую растворимость в воде [6].

С природой смесей соединений связаны и процессы трансформации их состава. Так, с одной стороны, более «легкие», т.е. менее хлорированные (и обладающие вследствие этого большей растворимостью в воде) конгенеры могут переходить из состава взвесей в водный створ. С другой стороны, в процессе миграции ПХБ более «тяжелые», т.е. более хлорированные конгенеры подвергаются дехлорированию, соответственно увеличивая долю более «легких» соединений в общей сумме. Об этих процессах протекают одновременно, с той или иной интенсивностью, находясь в некоем равновесии, вследствие чего состав смеси ПХБ изменяется незначительно. На рис. 8 отображено изменение изомерного состава ПХБ по течению руч. Восток, от озера к устью.

Как видно из приведенного графика, по мере миграции ПХБ от истока к устью

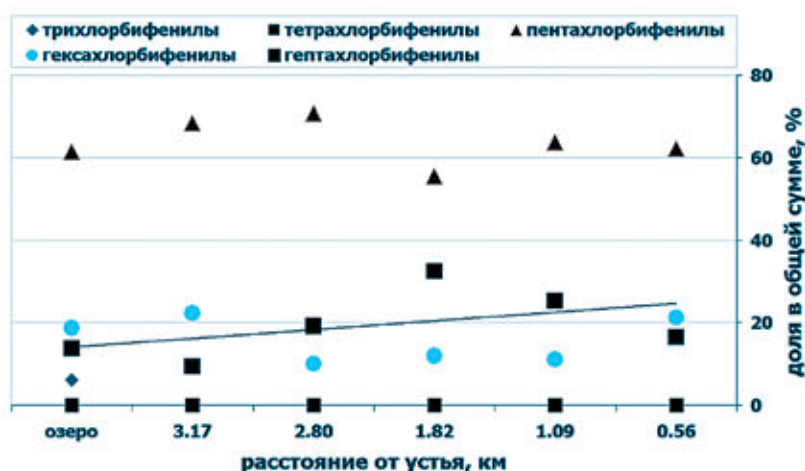


Рис. 8. Изменение процентного содержания различных групп конгенов ПХБ в общей массе по течению руч. Вастак.

руч. В соответствии с данными исследования наблюдается снижение доли пента- и гексахлорбифенилов с одновременным увеличением доли тетра-хлорбифенилов, т.е. происходит увеличение доли низкохлорированных конгенов в общей массе ПХБ. Следовательно, можно предположить, что в данных условиях большее значение в трансформации ПХБ имеет процесс их дехлорирования. Стоит, однако, отметить, что зафиксированное изменение компонентного состава смеси полихлорбифенилов несущественно, что свидетельствует о протекании также процесса ретворения (или «выщелачивания») менее хлорированных конгенов.

Заключение

Несмотря на то, что данная работа является начальным этапом изучения переноса СОЗ в пресноводных объектах Шпицбергена, по ее итогам можно провести различные научные и литические исследования. Прежде всего, полученные результаты свидетельствуют о зависимости изменения концентраций и компонентного состава различных СОЗ в водных взвешиваемых арктических пресноводных объектов от основных гидрологических и гидрохимических характеристик исследуемых объектов. Для выявления эмпирических закономерностей поведения СОЗ в водных объектах исследуемого региона, безусловно, требуется проведение дальнейших исследований уже изучаемых, а также и других, схожих по характеристикам водных объектов. Обнаружение и выражение данных количественных и качественных зависимостей поможет в значительной мере упростить и расши-

Ключевые слова: загрязнение, Шпицберген, стойкие органические загрязнители, трансформация, перенос, взвешенные вещества

рить проведение экологических исследований в Арктике. В будущем полученные закономерности позволят разработать модель миграции СОЗ в водных объектах для всего арктического региона.

Литература

1. Barrie, L.A. Arctic air pollution: An overview of current knowledge // Atmos. Environ. 1986. vol. 20. P. 643-663.
2. Mackay D. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fates for organic chemicals / D. Mackay, W.Y. Shiu, K.C. Ma // Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCBs. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1992. V. I. 697 p.
3. Howard P.H. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. V. III. Pesticides. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, 1991. 684 p.
4. Митшов Г.Г. Современный уровень загрязнения хлорированными и нефтяными углеводородными донными отложениями губы Печенга, Баренцево море / Г.Г. Митшов, В.М. Свинов, С. Дале, Т.Н. Свинов, Б. Килли // Докл. РАН, 1998. Т. 361. № 3. С. 425-428.
5. Ровинский Ф.Я. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлороорганическими соединениями / Ф.Я. Ровинский, Л.Д. Воронов, М.И. Афоньев, А.В. Денисов, И.Г. Пушкарь. Л.: Гидрометеониздат, 1990. 272 с.
6. Клюев Н.А. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI век / Н.А. Клюев, Е.С. Бродский // М.: Инф. выпуск ВИНТИ, 2000. № 5.



N.A. Laletin

MIGRATION OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN FRESHWATER BODIES OF the West Spitsbergen island (Bienda-Stemme lake and Vasstak stream)

Complex analysis of chemico-analytical results on water of the Bienda-Stemme lake and the Vasstak stream (island West Spitsbergen) sampled in September 2011 revealed for different persistent organic pollutants incoming with transboundary transfer existence of concentration and composition dependencies on basic hydrological and hydrochemical characteristics of studied freshwater bodies.

Key words: pollution, Spitsbergen, persistent organic pollutants, transboundary transfer suspended matter

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ЛИЗ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ

В СНЕГЕ г. Биробиджана И ГОСУДАРСТВЕННОГО

ЗАПОВЕДНИКА «БАСТАК»

Приведены результаты исследования нано- и микрочастиц атмосферных взвесей, содержащихся в снеге Биробиджана и государственного заповедника «Бастак» зимой 2011-2012 гг. Показано применение лазерного анализатора частиц для изучения качественного и количественного состава взвесей атмосферных осадков. Выявлено распределение взвешенных в воздухе частиц различных размеров и генезиса в различающихся антропогенной нагрузкой районах города и заповедника.



Введение

Заповедник — это особо охраняемая территория или территория, полностью или частично исключённая из хозяйственного использования в целях сохранения природных комплексов, охраны видов животных и растений, а также и блюдения с природными процессами.

Цель данной работы — выяснить, насколько сильно антропогенная нагрузка современного города может влиять на расположенную относительно близко природно-охранную зону.

В качестве источника антропогенной нагрузки был выбран г. Биробиджан — административный, экономический и культурный центр Еврейской автономной области (ЕАО). Город относится к средним городам Дальнего Востока, находится в умеренном

К.С. Голохваст*,
доцент кафедры
нефтегазового
дела и нефтехимии,
Инженерная школа,
ФГОУ ВПО
Дальневосточный
федеральный университет

И.Л. Ревуцкая,
кандидат биологических наук, доцент
кафедры общей экологии,
ФГБОУ ВПО Приморский
государственный университет им.
Шолом-Алейхем,
Биробиджан

муссонном климатическом поясе, имеет площадь 150 км² и численность населения 77,7 тыс. человек. В пределах города расположено около 100 источников загрязнения атмосферного воздуха. Промышленные предприятия сосредоточены, в основном, в западной и северо-западной частях города, Биробиджанская ТЭЦ — в центре. В структуре выбросов на протяжении нескольких лет ведущее место принадлежит теплоэнергетике и транспорту. По территории Биробиджана проходит Транссибирская железнодорожная магистраль.

В качестве природоохранной зоны признан единственный в ЕАО действующий особо охраняемый природный территория федерального значения — государственный природный заповедник «Бастак». Он находится севернее г. Биробиджана на расстоянии 15 км, в муссонном климатической области. Территория заповедника представляет собой комплексный участок общей площадью

*Адрес для корреспонденции: droopy@mail.ru

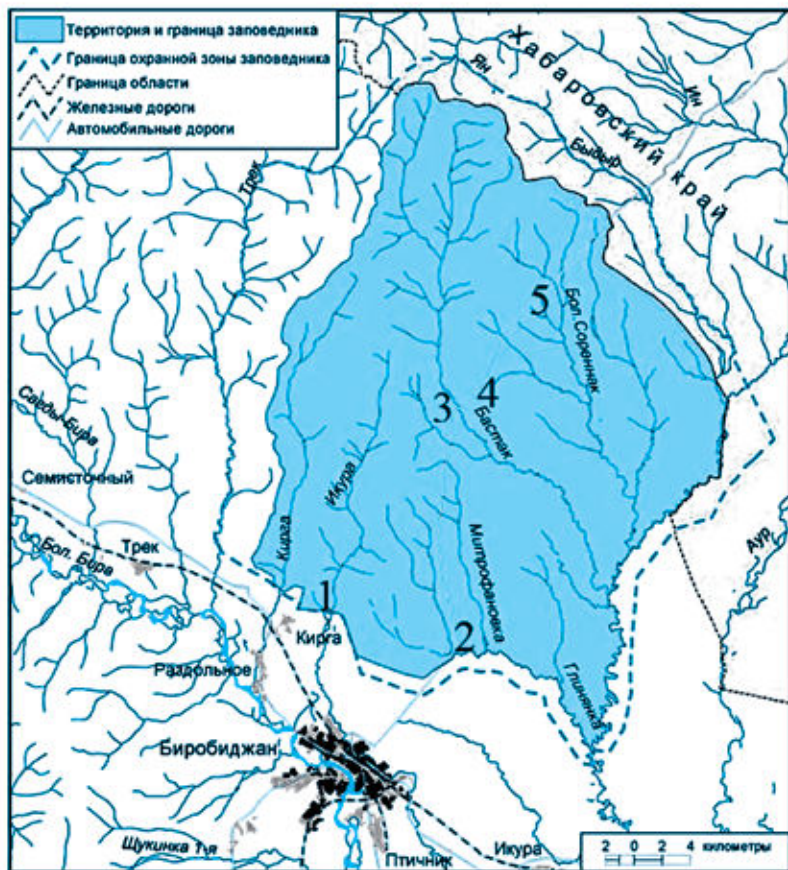


Рис. 1. Карта-схема мест отбора проб снега на территории заповедника «Бастак» (взята из [1] с разрешения авторов) (станции отбора проб расшифрованы в тексте).

дью около 92000 га. Здесь же проходит автомобильная дорога Москва — Владивосток и Транссибирская железнодорожная магистраль. С западной стороны заповедник граничит с территорией Бирского лесхоза, лес которого активно эксплуатируются. Северный и северо-восточный предел проходят по границе с Хабаровским краем, с восточной стороны заповедник граничит с Биробиджанским лесхозом [1].

Данное исследование продолжает серию работ, посвященных сбору данных о количественном и качественном состоянии городов Дальнего Востока [3-6].

Материалы и методы исследования

Пробы снега собирались 26.12.2011 г. на 5 станциях, расположенных в экологических условиях территории заповедника «Бастак» (станция Б) (рис. 1).

Среди них наиболее экологически напряженной является станция вблизи фе-

Е.С. Лонкина,
научный сотрудник, ФГБУ «Государственный заповедник «Бастак»
П.А. Никифоров,
старший преподаватель кафедры технологии металлов и металлургии, Инженерная школа, ФГОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

деральной трассы Чит — Хабаровск (1 Б) с наиболее активным движением автомобильного транспорта. Точки 2 Б, 3 Б, 4 Б также расположены недалеко от дороги, однако в отличие от станции Биробиджан — Кукан используется достаточно редко, в связи с чем является менее экологически напряженной. Точка 5 Б находится в 300 м восточнее восточной трассы Биробиджан — Кукан, поэтому не испытывает антропогенного воздействия со стороны трассы. Однако именно в точке отбора 5 Б отмечено усыхание взрослых особей пихты белокорой.

Снег собирается по методике [2] в момент снегопада зимой 2011-2012 гг. Грунтометрический анализ осуществляли на лицевом анализаторе Analysette 22 NanoTech (фирма «Fritsch»).

Пробы снега были отобраны также на пяти станциях 25.11.2011 г., расположенных непосредственно в черте г. Биробиджан (станции Г) (рис. 2). Первая станция (Г1) расположена недалеко от железнодорожного переезда через Транссибирскую железнодорожную магистраль в пос. Кирпичики (позволяет учитывать влияние выбросов железнодорожного транспорта и жилую застройку). Вторая станция (Г2) находится в районе кольцевой автомобильной дороги с сильным потоком транспорта, остановка «Рядок» (позволяет учитывать влияние выбросов автомобильного транспорта и жилой район город). Третья станция (Г3) расположена в санитарно-защитной зоне Биробиджанской ТЭЦ, около детского дошкольного учреждения № 44, которое удалено от ТЭЦ на 450 м (позволяет учитывать влияние организованных выбросов ТЭЦ и жилую застройку город). Четвертая станция (Г4) — переулок Ремонтный, недалеко находится в пределах санитарно-защитной зоны Биробиджанской ТЭЦ, но в отличие от ст. Г3 учитывает влияние неорганизованных выбросов ТЭЦ и жилые районы город и удалены от главной трубы ТЭЦ на 500 м. Станция Г5 является «контрольной точкой», расположена в лесной зоне в районе психиатрической больницы, удаленной от городской застройки и частного сектора.

Результаты и их обсуждение

Анализируя полученные результаты, можно разделить аэрозольные частицы по размерам на семь классов: 1) от 0,1 до 1 мкм (соответствует PM1), 2) от 1 до 10 мкм (соответствует PM10), 3) от 10

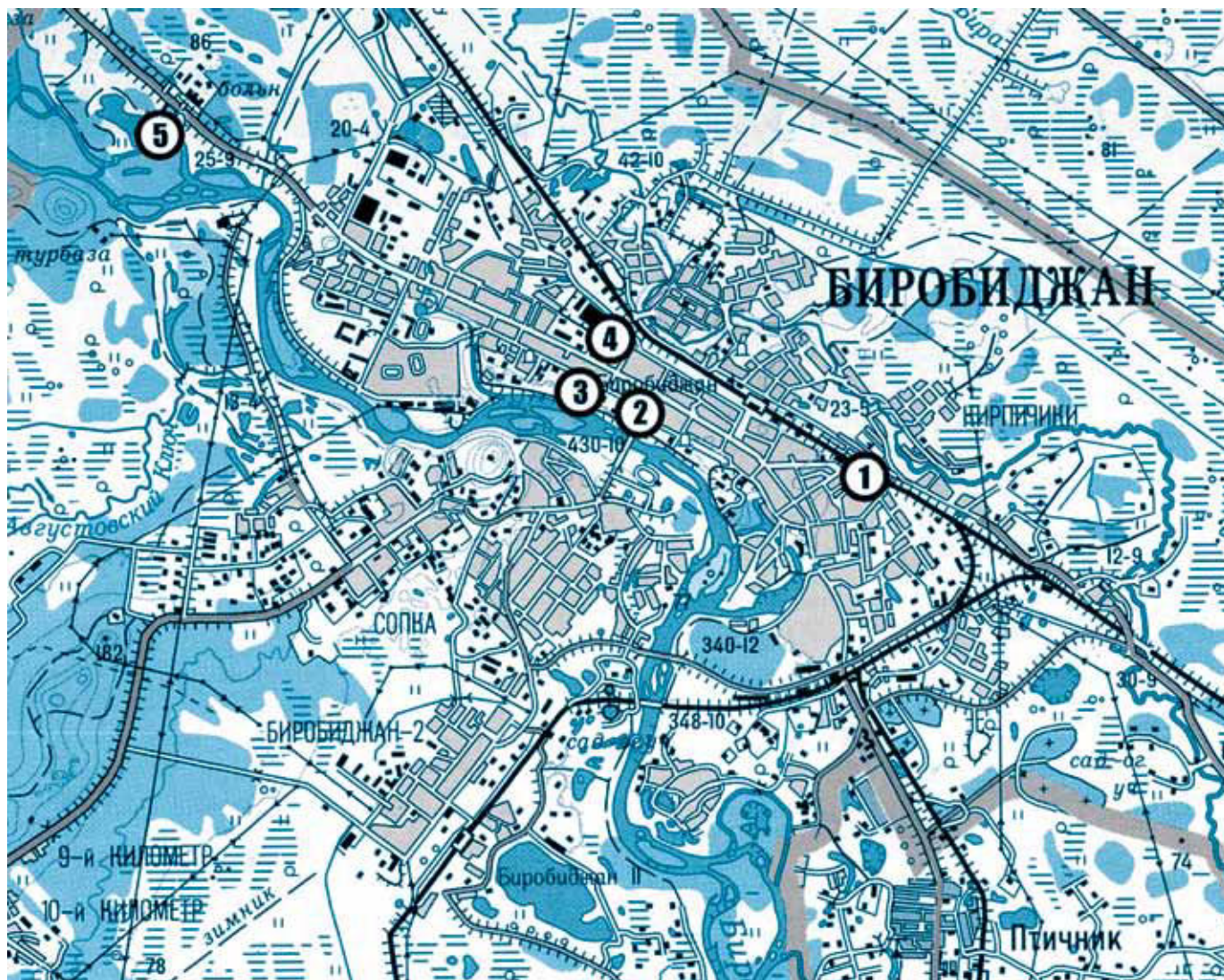


Рис. 2. Карта-схема мест отбора проб снега на территории г. Биробиджана (станции отбора проб расшифрованы в тексте).

до 50 мкм, 4) от 50 до 100 мкм, 5) от 100 до 400 мкм, 6) от 400 до 700 мкм и 7) более 700 мкм.

Размеры и процентное соотношение фракций в пробах взвеси показаны на рис. 3-12), где приведены кривые распределения частиц по фракциям, полученные для каждой из станций.

Пункт 1 характеризуется наличием двух мелкодисперсных фракций (около Читинской трассы, р. Винин, примерно 100 м от трассы, граница поведник «Бстк», правый берег р. Икуры. Растительность: осоково-вейниковый луг).

Пункт 2 характеризуется наличием одной мелкодисперсной фракции (трасса Биробиджан – Кукуна, примерно 15 км от Биробиджана, р. Винин, левый берег р.

А.Н. Гульков, профессор, ведущий катедры нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерный факультет, ФГОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

Н.К. Христофорова, профессор кафедры общей экологии, Школа естественных наук, ФГОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

Глинянки. Растительность: осоково-вейниковый луг).

Пункт 3 характеризуется наличием двух фракций (трасса Биробиджан – Кукуна, 30 км от Биробиджана, среднее течение р. Бстк, левый берег. Растительность: лиственничная мр).

Пункт 4 характеризуется наличием двух фракций – крупной и мелкодисперсной (трасса Биробиджан – Кукуна, 30 км от г. Биробиджан, среднее течение р. Бстк, правый берег, на склоне южной экспозиции (привершинная часть). Растительность: кедрово-дубовый лес.)

Пункт 5 характеризуется наличием восьми фракций с разной степенью проявления (гор Чернух, средняя часть, на склоне юго-восточной экспозиции. Растительность:

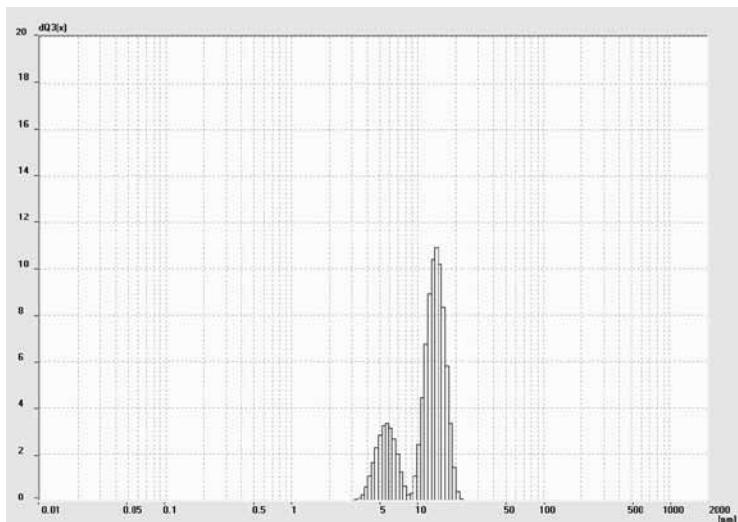


Рис. 3. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района 1 Б.

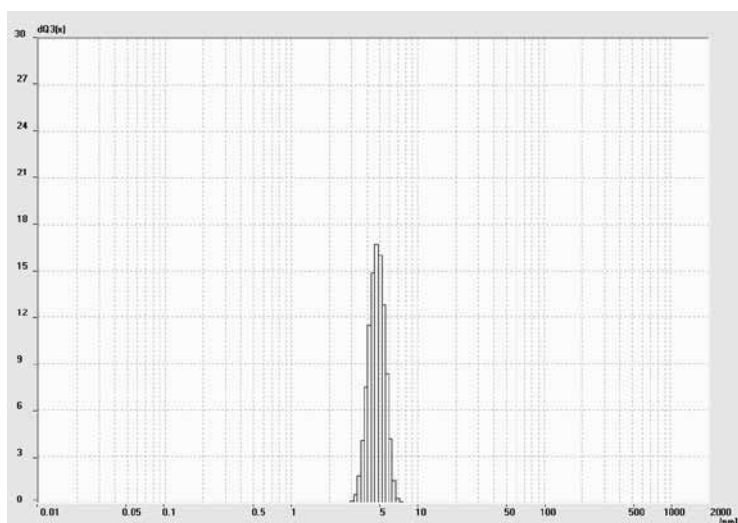


Рис. 4. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района 2 Б.

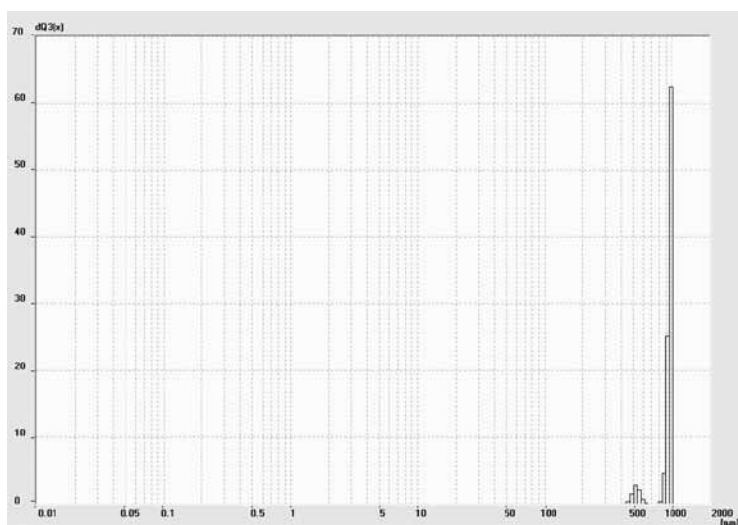


Рис. 10. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района 3 Б.

кедрово-широколиственный лес, достоверно дозано усыхание пихты белокорой).

Район Г 1 характеризуется наличием трёх фракций (железнодорожный переезд в пос. Кирпичики, Транссибирская железнодорожная магистраль).

Район Г 2 характеризуется наличием четырёх фракций (кольцевая автомобильная дорога, остановка «Радуга»).

Район Г 3 характеризуется наличием семи фракций (сnitрнo-зщитная зона Биробиджанской ТЭЦ, около детского дошкольного учреждения № 44).

Район Г 4 характеризуется наличием шести фракций (сnitрнo-зщитная зона Биробиджанской ТЭЦ, пер. Ремонтный, д. 5).

Район Г 5 характеризуется наличием четырёх фракций (лесная зона в городе, контрольный район).

Обобщая эти рисунки (табл. 1), позволяющая увидеть картину полностью.

Как можно видеть, частицы с диаметром менее 10 мкм в достаточном количестве встречаются в районах 1 Б, 2 Б, 4 Б, 5 Б.

Наибольшее количество мелких частиц, взвешенных в атмосферном воздухе, выявлено в районах 2 Б (3-7 мкм) и 4 Б (0,2-0,5 и 5-8 мкм). Возникнет вопрос об источнике этих частиц в атмосфере государственного заповедника при отсутствии техногенной нагрузки (кроме транссибирской Биробиджанской — Кукуновской) и при том, что почти 60 % территории заповедника «Бстк» покрыто лесом.

Считается, что частицы взвесей размером менее 10 мкм чаще всего являются техногенными, однако единственный техногенный источник пыления — котельная Биробиджанской — Кукуновской, используется достаточно редко.

Можно выдвинуть несколько вероятных версий для объяснения этого факта. Возможным источником нано- и микрочастиц размером до 10 мкм в атмосферных взвешах, согласно мнению некоторых исследователей [7], может являться бурение или взрыв горной породы. Такие работы действительно проводились в районе строящегося горно-обогатительного комбината в поселке городского типа Известковый (около 100 км от заповедника к западу) в момент забора проб. Согласно метеорологическим данным на утро 26 декабря 2011 г. (день забора проб) на территории Биробиджанской заповедника «Бстк» дул западный ветер. Достоверностью этой версии служат факты, что частицы взвеси размером 1-10

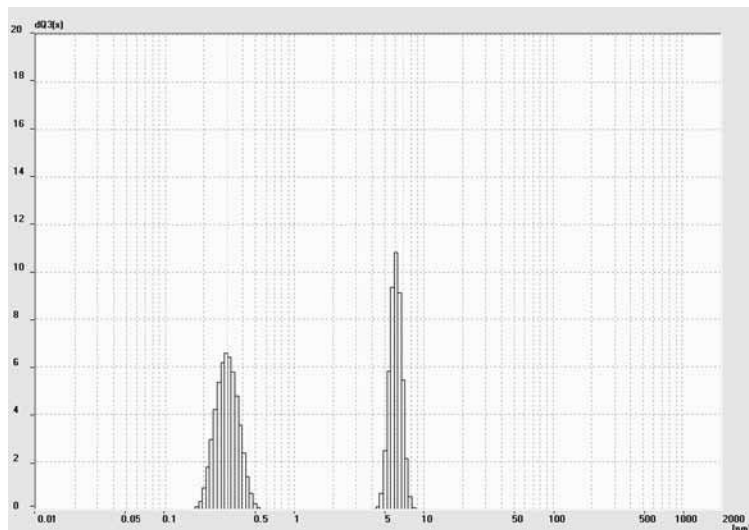


Рис. 11. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района 4 Б.

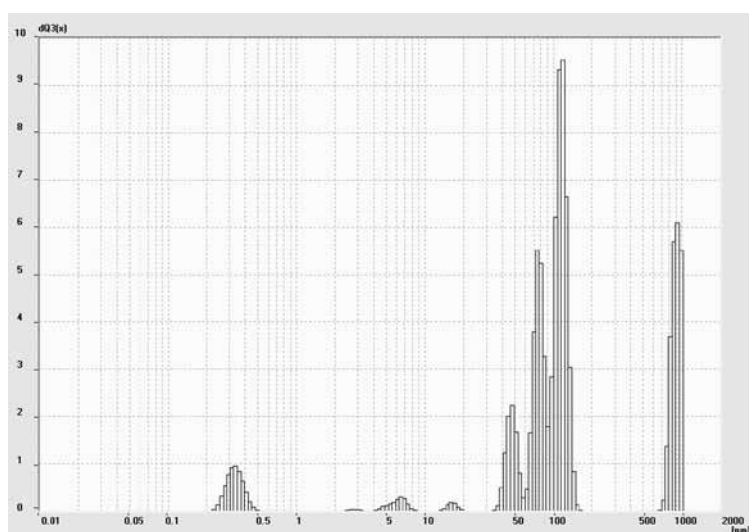


Рис. 12. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района 5 Б.

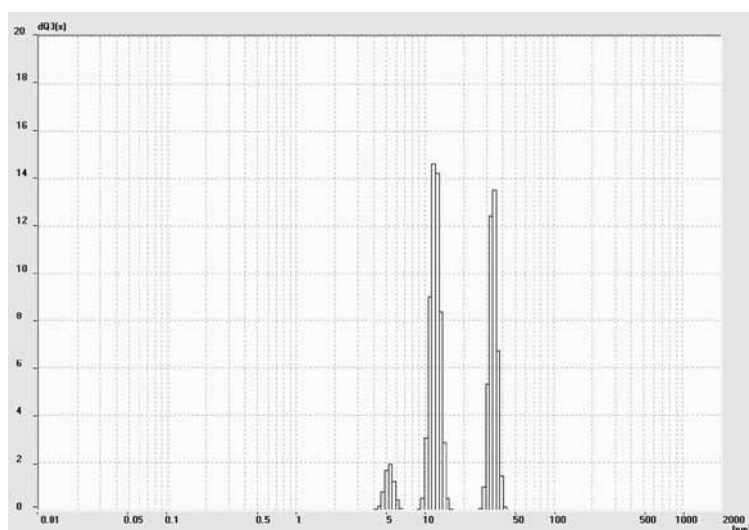


Рис. 5. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района Г 1.

мкм переносятся в тропосфере до 10 тыс. км [8] и взвеси присутствуют в атмосфере примерно 5 сут [9].

Возможным источником пыления для твердых размерных форм частиц могут быть также пыльные бури из пустынь Монголии и Китая [10, 11]. Безусловно, что без подробного электронно-микроскопического и минералогического анализа определить их качественный состав и, соответственно, источник пыления невозможно.

В исследованиях отбор проб 1 Б, Г 1, Г 2 и Г 5, расположенных вблизи от автомобильной и железнодорожной трасс, было отмечено довольно высокое содержание взвесей с размером от 10 до 50 мкм, которые, скорее всего, являются частицами сжиженных углеводородных газов и автомобильной резины.

Несколько более крупные частицы взвесей (до 1 мм) встречаются в образцах из районов Г 3, Г 5, 3 Б, находящихся в относительно благополучной экологической зоне (считается, что это зона и внутри города).

Более детальные физические характеристики частиц взвеси, обнаруженных в снеге, которые также получены с помощью лазерного анализатора, приведены ниже (табл. 2).

Следует отметить внимание к тому, что с точки зрения геоурбанистики частицы и более мелкого размерного состава обладают огромной удельной площадью поверхности (до $113744,66 \text{ см}^2/\text{см}^3$ в районе 4 Б) и могут сорбировать на себе токсические вещества.

Заключение

Анализируя геоурбанистические и морфометрические характеристики частиц исследованных районов необходимо сделать несколько выводов.

Соотношение и размерность атмосферных взвесей Биробиджан позволяют отнести этот город к числу относительно экологически благополучных, поскольку наиболее опасные частицы с гигиенической точки зрения (менее 10 мкм) не выявляются в значимых концентрациях (до 10 %). Несмотря на это, есть районы (Г 1, Г 2, Г 4 и Г 5) в которых отмечаются довольно высокие концентрации частиц 3-го размерного класса (10-50 мкм), которые с точки зрения гигиенической оценки являются потенциально опасными из-за повышения нагрузки на дыхательные пути. Также стоит отметить районы (Г 1 и Г 3) ввиду наличия частиц

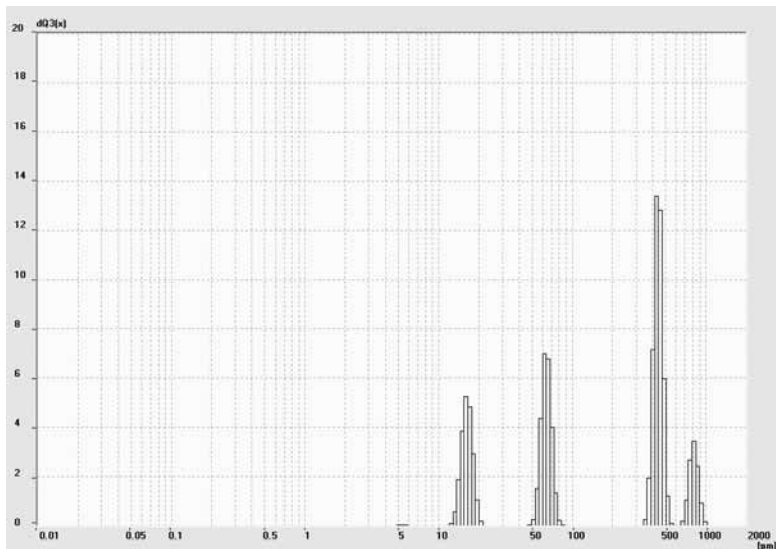


Рис. 6. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района Г 2.

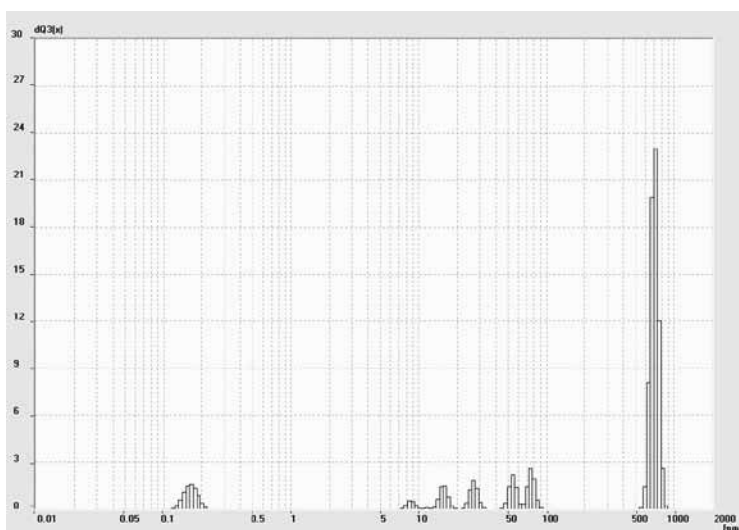


Рис. 7. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района Г 3.

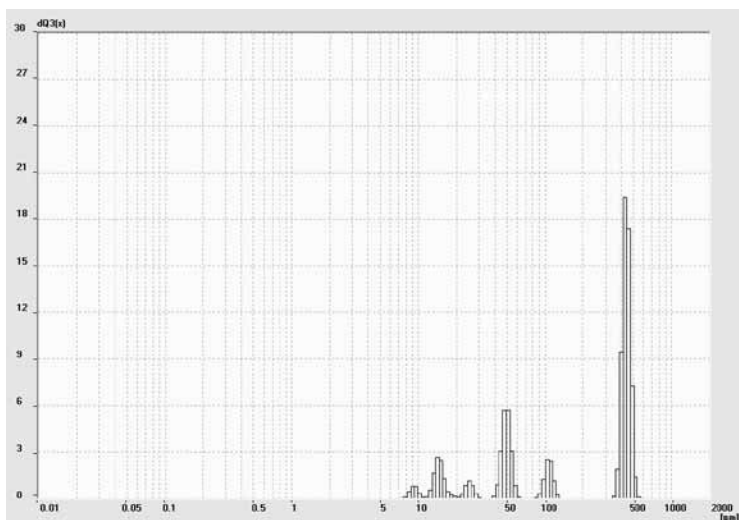


Рис. 8. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района Г 4.

с высокой удельной площадью поверхности (до $29696,51 \text{ см}^2/\text{см}^3$), которые могут нести на своей поверхности большое количество токсинов.

Важным результатом данной работы можно считать обнаружение в зоне поведения «Бстк» высоких концентраций и более опасных для здоровья, с точки зрения размерности, фракций 1-го и 2-го классов (до 10 мкм), которые, скорее всего, являются техногенными. Особое опасение вызывают ртуть и кадмий, которые уже было отмечено выше при обсуждении результатов. Ртуть и кадмий по granulometric соотношению являются благоприятными с точки зрения эколого-гигиенической оценки, так как содержат преобладающие концентрации крупных частиц.

Полученные данные позволяют провести первичное эколого-гигиеническое районирование Биробиджанской зоны поведения «Бстк» по содержанию частиц атмосферных взвесей, также переосмыслить влияние техногенных источников и природно-охранные зоны.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 12-04-13002-ДВФУ и Гранта Президент для молодых ученых МК-1547.2013.5.

Литература

1. Рубцов Т.А. Особо охраняемые природные территории Еврейской автономной области: состояние и перспективы развития // Т.А. Рубцов, А.Ю. Клинин. Водосток: Дальневосточный журнал, 2011. 138 с.
2. Патент на полезную модель № 100263 / Голохвст К.С., Гульков А.Н., Пичев А.М. Устройство для исследования природных взвесей в воздухе. Опубликовано 10.12.2010. Бюл. №34. Приоритет 08.07.2010.
3. Голохвст К.С. Анализ нано- и микрочастиц, содержащихся в снегах. Водосток / К.С. Голохвст, Н.К. Христофоров, П.Ф. Кичу, А.М. Пичев, Е.Г. Автомонов, П.А. Никифоров, А.Н. Гульков // Вода: химия и экология, 2011. № 9. С. 81-86.
4. Голохвст К.С. Первые данные по вещественному составу атмосферных взвесей Водосток / К.С. Голохвст, И.Ю. Чекрыжов, А.М. Пичев, П.Ф. Кичу, Н.П. Христофоров, А.Н. Гульков // Изв. Самарского науч. центра РАН, 2011. Т. 13. № 1 (8). С. 1853-1857.
5. Голохвст К.С. Гранулометрический анализ взвешенных микрочастиц в атмосферных осадках г. Хабаровск / К.С. Голохвст, Е.А. Алейников, П.А. Никифоров, А.Н. Гульков,

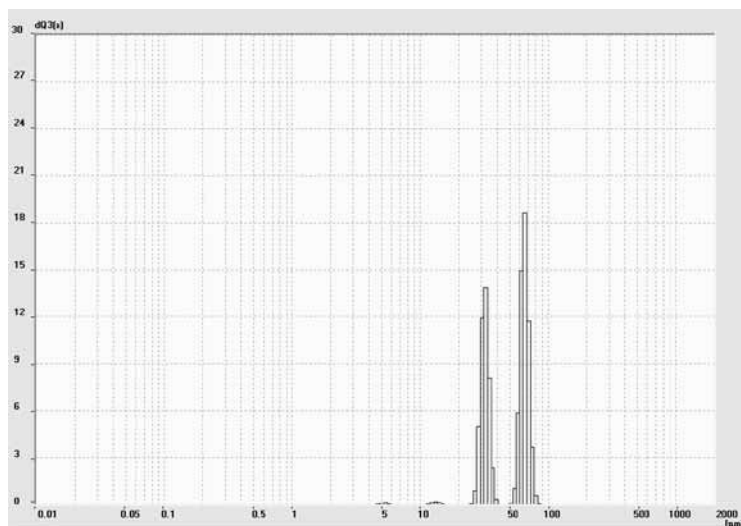


Рис. 9. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из района Г 5.

Таблица 1

Распределение частиц в снеге по фракциям на станциях отбора проб*

Фракция, Ø МКМ, %	1 Б	2 Б	3 Б	4 Б	5 Б	Г 1	Г 2	Г 3	Г 4	Г 5
1 0,1-1				0,2-0,5 52 %	0,3-0,5 5 %			0,2-0,3 8 %		
2 1-10	4-8 25 %	3-7 100 %		5-8 48 %	4 1 % 5-8 5 %	4-6 7 %	5 1 %			5 1 %
								7-10 2 %	8-10 4 %	
3 10-50	10-30 75 %				20-30 2 % 40-50 10 %	30-40 43 %	20-30 20 %	20-30 5 %	20-30 8 %	30-40 43 %
4 50-100					70-90 20 %		50-80 25 %	50-60 7 %	40-60 20 %	
5 100-400					100-150 35 %					100-200 8 %
6 400-700			450-550 7 %				400-500 40 %			400-500 75 %
7 700 и бо- лее			800-1000 93 %		700-1000 22 %		700-1000 14 %	600-800 65 %		

* черным цветом выделены крайне опасные для здоровья фракции, серым – опасные.

Н.К. Христофоров // Вод : химия и экология, 2012. № 6. С. 117-122.

6. Голохв ст К.С. Некоторые спекты моделиро- в ния тмосферных взвесей исходя из веществен- ного сост в / К.С. Голохв ст, И.Ю. Чекрыжов, И.Л. Ревуцк я, Е.В. Соболев , О.Л. Щек , В.В. Чернышев, П.А. Никифоров, Е.Г. Автомонов, Н.К. Христофоров , А.Н. Гульков //Изв. С м рского НЦ РАН, 2012. Т. 14. № 1 (9). С. 2401-2404.

7. Трубецкой К.Н. Техногенные минер льные н - ноч стицы к к проблем освоения недр / К.Н. Трубецкой, С.Д. Викторов, Ю.П. Г лченко, В.Н. Одинцев // Вестник РАН. 2006. Т. 76. № 4. С. 318-324.

8. Лисицын А.П. Процессы оке нской седимент - ции. М.: Изд-во Н ук , 1978. 389 с.

Warneck P. Chemistry of the natural atmosphere. San Diego Academic Press, 1988. 757 p.

Таблица 2

Физические параметры частиц взвеси, содержащихся в снеге в различных районах Биробиджана и заповедника «Бастак»*

Параметры /район	1 Б	2 Б	3 Б	4 Б	5 Б	Г 1	Г 2	Г 3	Г 4	Г 5
Средний рифметический диаметр, мкм	11,93	4,77	932,24	2,99	268,74	20,47	297,21	484,82	271,39	50,84
Мод , мкм	14,04	4,78	1003,38	5,97	116,52	11,66	427,22	718,40	427,22	66,77
Медиана , мкм	12,85	4,73	968,00	0,40	108,63	13,01	393,49	667,00	401,47	59,33
Отклонение, мкм ²	17,73	0,49	14956,92	8,65	118949,42	130,24	69941,21	101735,10	39239,94	310,29
Среднеквадратичное отклонение, мкм	4,2	0,70	122,29	2,94	344,89	11,41	264,46	318,96	198,09	17,61
Коэффициент отклонения, %	35,30	14,79	13,12	98,05	128,33	55,75	88,98	65,79	72,99	34,65
Удельная поверхность, см ² /см ³	6048,95	12862,93	66,17	113744,66	11473,20	4114,23	1085,72	29696,51	1010,05	1390,86

* черным цветом выделены крайне опасные для здоровья показатели

9. Кондратьев И.И. Фоновые потоки аэрозольного вещества юго-восточной России, как регион для оценки загрязнения атмосферы. Автореф. дис.....к-т . геогр ф.н ук. Владивосток, 2000. 26 с.

10. Кондратьев И.И. Синоптические и геохимические спектры зимнего выноса пыли в юге

Приморского края / И.И. Кондратьев, А.Н. Кочур, С.Г. Юрченко, Л.И. Мезенцев, Г.Т. Рощупкин, Г.И. Семькин // Вестник ДВО РАН, 2005. № 3. С. 55-65.



K.S.Golokhvast, I.L.Revutskaya, E.S.Lonkina, P.A.Nikiforov, A.N.Gulkov, N.K.Khristoforova

COMPARISON OF GRANULOMETRIC CHARACTERISTICS OF SUSPENDED PARTICLES IN THE SNOW OF BIROBIDZHAN CITY AND FEDERAL RESERVE «BASTAK»

The paper presents the results of a study of air suspended nano- and microparticles containing in snow in winter 2011-2012 in Birobidzhan city and Federal Reserve «Bastak». It is shown application of the particle laser analyzer for the study of qualitative and quantitative composition of atmospheric precipitation. It is revealed the distribution of particles differing in sizes and genesis in the city and reserve areas with differences in anthropogenic press.

Key words: suspension, micro particles, PM10, PM4, PM2,5, PM1, ecological factor