

Название журнала		<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>			
Издательство		<i>Издательский дом "Вода: химия и экология"</i>			
Год выпуска	2013	Том		Номер выпуска	3 (57)



Название статьи		Страницы	Цит.
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>			
	<b>ПРИРОДНЫЕ И АНТРОПОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА УРОВЕНЬ КАСПИЙСКОГО МОРЯ</b> <i>Митина Н.Н., Малашенков Б.М.</i>	3-8	0
	<b>ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ</b> <i>Русских И.В., Стрельникова Е.Б., Гулая Е.В., Кадычагов П.Б.</i>	9-15	2
	<b>ОСОБЕННОСТИ СЕЗОННОЙ ДИНАМИКИ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ АЗОТА В МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕКАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЧЕРНОЗЕМЬЯ</b> <i>Соловьева Ю.А., Кумани М.В.</i>	17-22	0
<b>МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ</b>			
	<b>МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ВОДНОГО ОБЪЕКТА КАК ИСТОЧНИКА ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ В СВЕТЕ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА</b> <i>Царева С.А., Царев Ю.В.</i>	23-30	1
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>			
	<b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД АНИЛИНОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ПРИМЕРЕ УДАЛЕНИЯ ИЗ НИХ КРАСИТЕЛЯ ПРЯМОГО ОРАНЖЕВОГО 2Ж</b> <i>Кузнецов В.В., Михеева Е.Н., Ляшенко С.Е., Колесников А.В.</i>	33-36	0
	<b>АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ЦИНКА</b> <i>Бикүлова В.Ж., Латыпова Ф.М., Мухаметдинова Л.Х.</i>	37-39	0
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>			
	<b>ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВОРОТНИЧКОВЫХ ЖГУТИКОНОСЦЕВ В СВЯЗИ С ГИДРОХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ВОДОЕМОВ</b> <i>Золотарев В.А.</i>	41-44	3
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>			
	<b>МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ ФАКТОРОВ СРЕДЫ НА ГИДРОБИОНТЫ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ИОННОГО ОБМЕНА</b> <i>Мартемьянов В.И.</i>	53-62	0
	<b>ВОЗМОЖН ОСТИ ИС ПОЛЬЗОВАНИ Я ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРАЗИТОФАУНЫ РОТАНА (<i>PERCCOTTUS GLENI</i>, <i>OSTEICHTHYES</i>, <i>ODONTOBUTIDAE</i>) ДЛЯ БИОИНДИКАЦИИ СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМОВ-РЕЦИПИЕНТОВ</b> <i>Рубанова М.В.</i>	64-69	0
	<b>ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ ПЛАНКТОНА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА</b> <i>Минеева Н.М.</i>	70-74	0
	<b>ВЛИЯНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ НА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКУЮ ТРАНСФОРМАЦИЮ НЕФТИ</b> <i>Сазыкин И.С., Сазыкина М.А.</i>	75-80	3
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>			
	<b>НОВЫЕ ПОДХОДЫ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА КОЛИЧЕСТВА НЕФТЯНОГО СОРБЕНТА, НЕОБХОДИМОГО ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВАХ</b> <i>Кахраманлы Ю.Н.</i>	81-87	0
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>			
	<b>РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ УРАНА</b> <i>Абражеев Р.В., Нипрук О.В., Виноградова Н.И.</i>	88-92	0

**ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

	<b>АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ ПАРАБЕНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЦАХ<sup>1</sup></b> <i>Лебедев А.С., Орлов В.Ю.</i>	<b>94-99</b>	<b>0</b>
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>			
	<b>СОДЕРЖАНИЕ ФТАЛАТОВ В ВОДЕ НОВОСИБИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В РАЗНЫЕ ГИДРОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРИОДЫ</b> <i>Усков Т.Н.</i>	<b>100-105</b>	<b>1</b>
	<b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) МАЛОГАБАРИТНЫМИ ВОДОЧИСТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА</b> <i>Мельников И.О., Маслюков А.П., Якубаускас А.Н., Новиков А.В.</i>	<b>106-112</b>	<b>0</b>
	<b>КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ ОБЫКНОВЕННОЙ ЩУКИ <i>ESOX LUCIUS LINNAEUS</i>, 1758</b> <i>Дзюба Е.В., Деникина Н.Н., Суханова Е.В., Кондратистов Ю.Л., Аблов А.М., Харитонов А.О., Белькова Н.Л.</i>	<b>113-117</b>	<b>1</b>
	<b>РЕАБИЛИТАЦИЯ ЭКОСИСТЕМЫ ВОДОЕМА-ОХЛАДИТЕЛЯ КУРСКОЙ АЭС ПОСЛЕ МАССОВОЙ ГИБЕЛИ ТИЛЯПИИ</b> <i>Коткин К.С.</i>	<b>118-122</b>	<b>0</b>

# ПРИРОДНЫЕ и антропогенные ФАКТОРЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ и УРОВЕНЬ Каспийского моря

Представлены данные количественной оценки динамики уровня Каспийского моря в зависимости от ряда гидрометеорологических показателей компонентов природной среды. Анализ результатов исследования подтверждает не только гидрологическую, но и тектоническую концепцию изменения уровня моря.



## Введение

В последние 150 лет северный регион Каспийского моря подвергается разнообразным антропогенным воздействиям, глобальным и региональным климатическим изменениям, которые не могли не оказывать влияния на состояние его экосистемы. За время регулярных инструментальных наблюдений, которые ведутся с 1837 г., самый высокий уровень воды зарегистрирован в 1882 г. (-25,2 м), самый низкий — в 1977 г. (-29,0 м); с 1978 г. уровень воды повышался и в 1995 г. достиг отметки -26,7 м; с 1996 г. опять наметилась тенденция к понижению, которая продолжалась до 1998 г., когда уровень Каспия понизился до -27,17 м [1]. С 1999 до 2005 гг. наблюдается тенденция колебательных движений уровня с итоговым незначительным повышением до отметки -26,8 м (рис. 1).

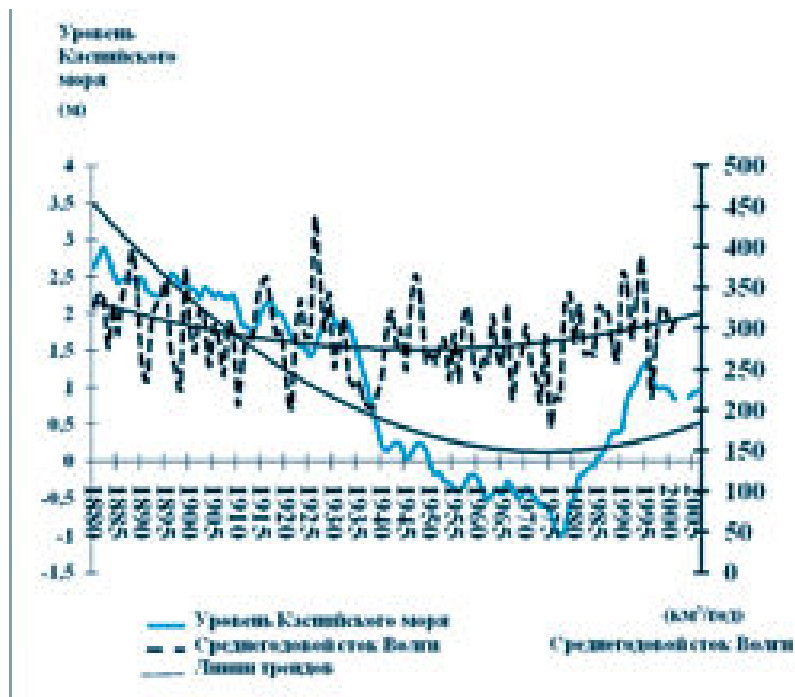
В целях выявления причин изменения состояния экосистем Каспийского моря, её динамики под воздействием определенных

**Н.Н. Митина\***,  
доктор геогр. ф.-  
чел. наук, веду-  
щий научный со-  
трудник, ФГБНУ  
Институт водных  
проблем Российской  
академии наук, про-  
фессор кафедры  
отр. сл. и при-  
родно-ресурсного  
упр. вл. ф. культ.  
государственного  
упр. вл. ф., ГОУ  
ВПО Московский  
государственный  
университет им. М.В.  
Ломоносова

факторов и стабилизирующей роли отдельных компонентов проанализирована с использованием статистических методов — расчетов коэффициентов парной корреляции ( $r$ ) — составленная матрица литературных и фондовых данных, в которую по годам с 1878 по 2007 гг. включены среднегодовые значения климатических и гидрологических показателей состояния природной среды региона и различных антропогенных воздействий (всего 36 показателей). Наиболее распространена точка зрения, согласно которой колебания уровня Каспийского моря тесно связаны с варьированием стока Волги (по данным многих исследователей ее годовой «вклад» составляет четверть объема всего моря) и других впадающих в него рек, что, в свою очередь, обусловлено вмешательством человека и климатическими изменениями на водосборах и акватории моря. Волга дает максимальный приток вод в море. Суммарный сток других наиболее крупных рек — Урала, Терека, Сулака, Эмбы, Самура составляет в среднем около 14 % от общего (табл. 1).

В отношении антропогенного воздействия на поступление речного стока в Каспийское море наблюдалось три периода. Первый пери-

\*Адрес для корреспонденции: natalia\_mitina@mail.ru



**Рис. 1.** Изменение уровня Каспийского моря с 1887 по 2007 гг.

од продолжался до 1933 г., когда сток не регулировали. С 1933 г. начался этап строительства ГЭС на крупных реках (Магнитогорская ГЭС), который продолжался до 1985 г., когда было заполнено Чебоксарское водохранилище (табл. 2). За этот период был построен каскад крупных водохранилищ на волжской речной системе и созданы более мелкие водохранилища на Урале, Тереке, Курае, Сулаке, Эмбе, иранских реках [4-6], при этом суммарный объем водохранилищ составил более 218 км<sup>3</sup>. Третий период начался в 1985 г. и продолжается до настоящего времени — это период зарегулированного стока рек, питающих Каспийское море.

**Таблица 1**

**Характеристика крупных рек Каспийского моря (по [1])**

Река	Площадь дельты, км <sup>2</sup>	Сток воды, км <sup>3</sup>		Сток наносов, млн. т.
		по [2]	по [3]	
Волга	18000	243	250,5	14
Урал	500	7	9,2	2,7
Терек	8900	8,9	7,8	15,1
Сулак	70	4,4	5,5	13,2
Самур	80	1,63	2,3	4,7
Кура	204	7,8	17,9	39,7
Сефидруд	1800	4,67	Нд*	31
Хараз	315	0,96	Нд	2,4
Горганруд	630	0,49	Нд	3,1

\* Примечание: Нд — нет данных

## Результаты и их обсуждение

За исследуемый период времени наблюдается общая тенденция падения уровня Каспийского моря: между показателями «уровень Каспия (Бакинский футшток) — годы» коэффициент корреляции  $r = -0,82$  (табл. 3).

Площадь Каспийского моря, непосредственно связанная с его уровнем ( $r = 0,99$ ), за столетие значительно уменьшилась ( $r = -0,87$ ). Соответственно уменьшается отток вод в залив Кара-Богаз-Гол: коэффициент парной корреляции ( $r$ ) между показателями «отток (в км<sup>3</sup>/год) — годы» составил  $-0,61$ <sup>1</sup>. Объем оттока зависит от уровня и площади моря: коэффициенты парной корреляции между показателями «уровень моря — отток в Кара-Богаз-Гол» и «площадью моря — отток в Кара-Богаз-Гол» равны, соответственно, 0,83 и 0,82.

Коэффициент корреляции между общим объемом стока (включая подземный) и стоком Волги равен 0,96. Проанализировав данные годовых значений объемов стока и расходов р. Волги, уровня Каспийского моря, общего объема зарегулированного стока, мы обнаружили, что с 1879 по 2007 гг. сильной динамики по показателям стока Волги и объемов речного стока не произошло: коэффициенты парной корреляции между показателями «сток Волги — годы» и «расходы Волги — годы» составили, соответственно,  $-0,31$  и  $-0,36$ , однако это значимые корреляционные связи, согласно [8]<sup>2</sup>, показывающие, что сток Волги за прошедшие 126 лет уменьшился. Значимые корреляции наблюдаются также между уровнем моря и объемом стока Волги ( $r = 0,3$ ), уровнем моря и расходом Волги ( $r = 0,31$ ), а также уровнем моря и общим объемом стока всех впадающих в море рек, включая подземный сток ( $r = 0,3$ )<sup>3</sup>. В дополнение к вышеизложенному, на рис. 1 видно, что резкое падение как стока Волги, так и уровня моря отмечено с момента начала строительства каскада ГЭС и закончилось, когда были заполнены основные водохранилища Волжско-Камского каскада. За 1881 — 2000 гг. вслед за общим понижением уровня моря значительно уменьшился сток Терека ( $r = -0,52$  при  $f = 94$  и  $P = 0,99$ ).

<sup>1</sup> Все приведенные корреляции значимые, согласно [8], при  $f=98$   $P=0,99$   $r_{(теоретический)} = 0,26$

<sup>2</sup> (для всех расчетов число степеней свободы  $f=100$  при доверительной вероятности  $P=0,99$ )

<sup>3</sup> (для всех расчетов число степеней свободы  $f=100$  при доверительной вероятности  $P=0,99$   $r_{(теоретический)} = 0,26$ )

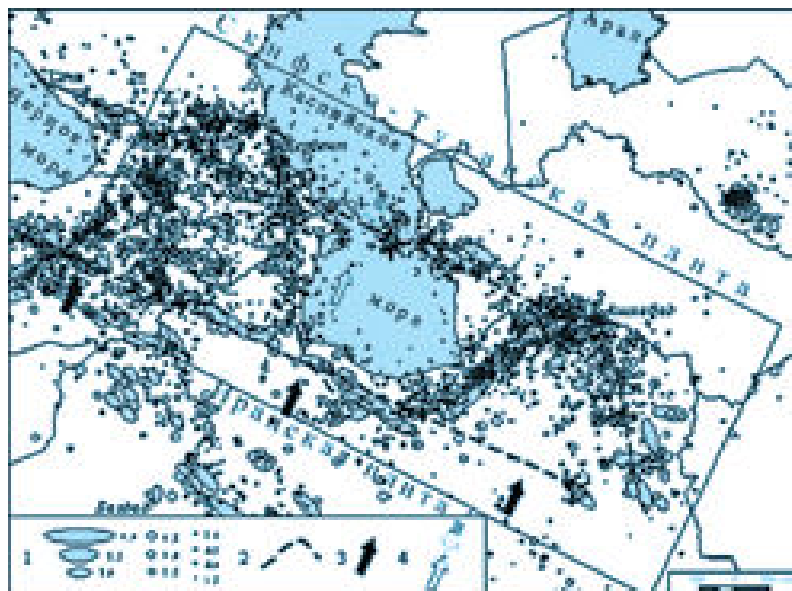


**Таблица 2**

**Водохранилища с полным объемом воды более 0,1 км<sup>3</sup> на реках бассейна Каспийского моря [1, 4, 5, 7]**

Водохранилище	Год Заполнения	Полный объем, км <sup>3</sup>	Водохранилище	Год заполнения	Полный объем, км <sup>3</sup>
Водохранилища на р. Волга			Водохранилища на р. Урал		
Иваньковское	1937	1,12	Ириклинское	1958-1966	3,26
Угличское	1939-1943	1,24	Верхнеуральское	1964	0,6
Рыбинское	1940-1949	25,42	Водохранилища на р. Кура		
Горьковское	1955-1957	8,82	Мингечаурское	1953-1959	16,07
Чебоксарское	1982-1985	13,80	Варваринское	1955-1957	0,06
Куйбышевское	1955-1957	58,00	Водохранилища на р. Сулак		
Саратовское	1967-1968	12,37	Чирюртское	1959-1961	0,1
Волгоградское	1958-1960	31,45	Чиркейское	1974-1976	2,78
Водохранилища на р. Кама			Водохранилища на р. Эмба		
Камское	1954-1955	12,20	Арал-Тюбинское	1970-1971	0,22
Воткинское	1961-1964	9,36	Прочие бассейны		
Нижекамское	1978	2,80	Водохранилища ИРИ	1980-1986	8,5
Магнитогорское	1933-1938	0,19	Все водохранилища	1937-1986	208,36

Проблема аномальных изменений уровня Каспийского моря широко обсуждается с самых разнообразных точек зрения [9-13]. Например, в [12, 13] на основе анализа особенностей строения и динамики литосферы, изучения структуры высокой региональной сейсмичности (рис. 2) и современных тектонических движений предлагается сейсмогеодинамическая модель Каспийского региона,



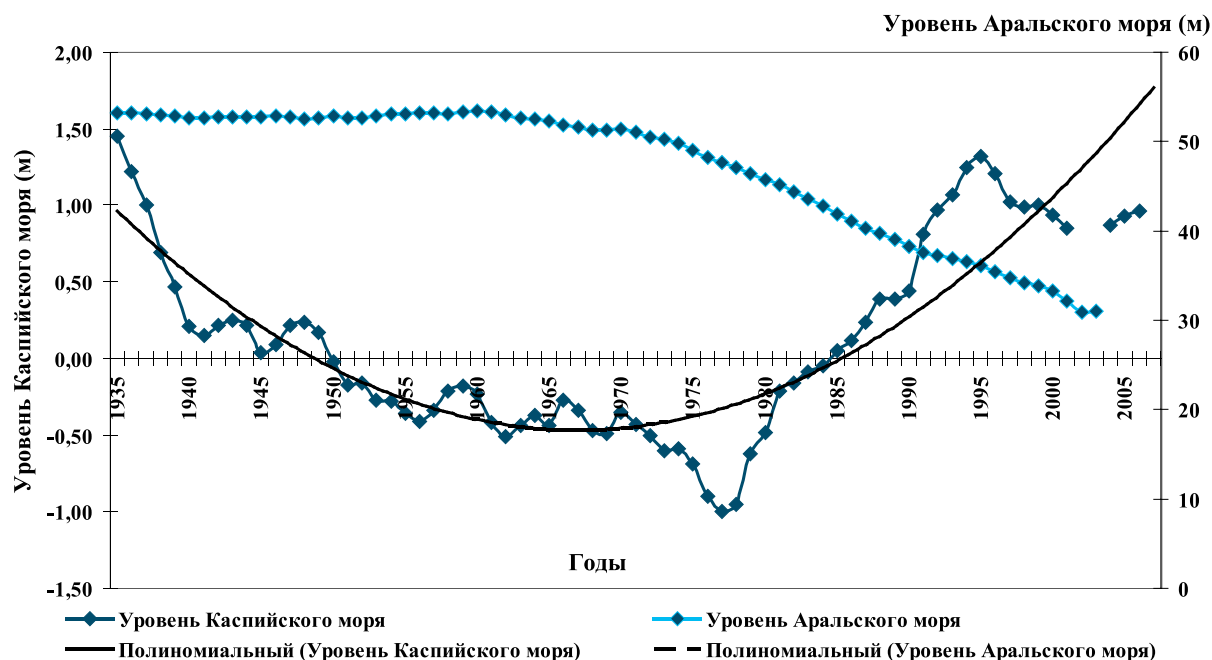
**Рис. 2. Сейсмичность Каспия и сопредельной территории [13]:**  
**1 — очаги землетрясений разных магнитуд; 2 — оси сейсмоактивных структур; 3, 4 — направление перемещения Иранской плиты и литосферы Южного и Северного Каспия.**

согласно которой сейсмической активизации предшествует изгиб дна Южно-Каспийской впадины и появление «избытка» воды в море. И наоборот, после крупных землетрясений и погружения соответствующих участков земной коры в зоне Центрального Каспия следует общий спад его водной поверхности.

Действительно, Каспийское море представляет собой молодое в геологическом отношении образование — геосинклиналь Кавказских гор, которая относится к Альпийской складчатости, где в настоящее время продолжается процесс формирования — активная вулканическая и тектоническая деятельность. Кроме того, Каспийское море окружают множественные карстовые пустоты, куда могут свободно попадать огромные объемы каспийских вод. Тектоническую теорию динамики уровня Каспийского моря хорошо иллюстрирует график соотношения уровней Каспия и Арала (рис. 3), из которого видно, что данные процессы в этих водоемах взаимосвязаны как в двух сообщающихся сосудах, соединенных многочисленными подземными карстовыми пустотами, которыми изобилует регион.

Таким образом, речной сток значимо влияет на изменение уровня Каспийского моря, но тектоническая активность региона также вносит свой вклад в описываемый процесс.

*Тенденции изменения климата в северном регионе Каспийского моря.* Величина и характер стока рек, впадающих в Каспийское море, тип их питания и другие гидрологи-



**Рис. 3.** Соотношение изменения уровней Каспийского и Аральского морей.

ческие показатели весьма различны, т.к. зависят от климата на водосборе и от антропогенного воздействия. Анализируя данные стока в Каспийское море наиболее крупных рек (Терека, Самура, Урала, Сулака, Эмбы и Куры) за 1881-1969 гг. получено, что уровень

и площадь Каспия имеет значимые положительные корреляции только со стоком Терека ( $r = 0,62$ ) (табл. 3), что, вероятно, связано с повышением влажности на расположенном большей частью в предгорьях и северных склонах Кавказа водосборе Терека при увеличении площади моря.

**Таблица 3**

**Матрица парных корреляционных связей параметров, описанных в статье (фрагмент)**

Параметры	Годы	Среднегодовой сток р. Волги	Среднегодовые расходы р. Волги	Сток р. Терек	Уровень Каспийского моря	Площадь Каспийского моря	Отток в залив Кара-Богаз-Гол
Годы	1						
Среднегодовой сток р. Волги	-0,31	1					
Среднегодовые расходы р. Волги	-0,36	1,0	1				
Сток р. Терек	-0,49	0,09	0,09	1			
Уровень Каспийского моря	-0,82	0,32	0,31	0,62	1		
Площадь Каспийского моря	-0,87	0,35	0,35	0,62	0,99	1	
Отток в залив Кара-Богаз-Гол	-0,61	0,42	0,41	-0,10	0,83	0,82	1

Примечание: курсивом отмечены достоверные связи при доверительном интервале  $P = 0,99$ . Для данных расчетов число степеней свободы  $f = 100$  при доверительной вероятности  $P = 0,99$   $t_{(теоретический)} = \pm 0,26$ .

По данным 1931-1990 гг. увеличился сток Волги в межень ( $r = 0,82$ ), что связано с регулированием стока реки и постепенным увеличением среднегодового количества зимних осадков на ее водосборе. Для северо-западной части Каспийского моря (данные «ГМС Махачкала» с 1900 по 2000 гг.) годовые суммы осадков (в мм), выпадающие непосредственно над морем, дали значимые показатели ( $P = 0,99$ ): коэффициенты корреляции  $r = -0,51$  и  $r = 0,50$  получены, соответственно, для показателей «осадки — годы» и «уровень Каспийского моря — осадки». На основании этого можно предположить, что повышение уровня моря способствует незначительному увеличению влажности и, соответственно, количеству осадков над северо-западной частью Каспийского моря, но за исследуемый период среднегодовое количество осадков в мелководном северо-западном регионе значимо ( $P = 0,99$ ) уменьшилось вслед за общим понижением его уровня. Период падения уровня моря 1933-1985 гг. также сказался на климате региона (табл. 4) — зимы стали более суровыми и зимние температуры воды значимо понизились.

Согласно данным «ГМС Пешной» за 1964-1992 гг. вслед за повышением уровня моря после 1985 г. несколько возросли зимние температуры воздуха ( $t_{\text{возд}}$  — годы  $r = 0,6$ ). По данным «ГМС Форт Шевченко» в период

повышения уровня моря за 1970-2005 гг. возросла среднегодовая температура поверхностных вод ( $t_{\text{вод}}$  — годы  $r = 0,6$   $P = 0,99$ ), вероятно, за счет того, что за этот же период значимо возросла зимняя температура поверхностных вод ( $t_{\text{воды в феврале}}$  — годы  $r = 0,7$   $P = 0,99$ ). Для «ГМС о-ва Тюлений» за тот же период времени получены средние показатели корреляции приращения зимних и летних температур поверхностных вод моря ( $t_{\text{вод}}$  — годы  $r = 0,5$  и  $0,6$  соответственно, при  $P = 0,99$ ).

Коэффициенты корреляции показателей эффективного испарения с поверхности Каспийского моря (данные 1889-2001 гг.), которое является неотъемлемой составляющей гидрологического цикла любого водоема, не дали значимых результатов ни с одним из анализируемых показателей.

## Заключение

Несмотря на то, что р. Волга имеет значительный приток вод в Каспийское море, результаты исследований заставляют придерживаться также «тектонической концепции» изменения уровня Каспийского моря. В связи с вышеизложенным следует развивать и всячески поддерживать фундаментальные исследования, посвященные тектонической концепции изменения уров-

Таблица 4

Динамика гидроклиматических показателей Каспийского моря за период конца XIX-начала XXI веков

Показатель	$r$ показатель — годы	Период наблюдений, годы	$f$ — число степеней свободы — $m - 2$	$P$ — доверительная вероятность
Суровость зимы (число градусо-дней мороза) в центральной части разрезов Дивичи — Киндерли и о-в Куринский камень — о-в Огурчинский 24	0,31	1933-1987	49	0,95
Температура воздуха, январь («ГМС Пешной»)	0,57	1964-1992	25	0,95
Среднегодовая температура воды («ГМС Форт Шевченко»)	0,56	1970-2000	29	0,95
Температура воды, февраль («ГМС Форт Шевченко»)	0,70	1970-2005	34	0,99
Температура воды, февраль («ГМС о-ва Тюлений»)	0,46	1970-2005	34	0,99
Температура воды, август («ГМС о-ва Тюлений»)	0,55	1970-2005	34	0,99
Годовые суммы осадков (мм) в с-з части Каспийского моря («ГМС Махачкала»)	-0,51	1900-1998	97	0,99

ня Каспийского моря, т.к. состояние уровня Каспия и эффективный прогноз изменения уровня способствует пониманию экологического состояния его водной экосистемы.

Изменения климатических показателей тесно связаны с уровнем Каспийского моря. Повышение уровня моря способствует незначительному увеличению влажности и, соответственно, количеству осадков над северо-западной частью Каспийского моря, но за исследуемый период среднегодовое количество осадков в мелководном северо-западном регионе значимо ( $P = 0,99$ ) уменьшилось вслед за общим понижением его уровня. В период падения уровня моря 1933-1985 гг. зимы стали более суровыми и зимние температуры воды значимо понизились.

Согласно данным «ГМС Пешной» за 1964-1992 гг. вслед за повышением уровня моря после 1985 г. возросли зимние температуры воздуха, среднегодовая и зимняя температуры поверхностных вод. Для «ГМС о-ва Тюлений» за тот же период времени получены средние показатели приращения зимних и летних температур поверхностных вод.

## Литература

1. Фролов А.В. Моделирование многолетних колебаний уровня Каспийского моря: теория и приложения. М.: ГЕОС, 2003. 174 с.
2. Воропаев Г.В. Сток рек и устойчивость Иранского побережья Каспийского моря / Воропаев Г.В., Красножон Г.Ф., Лахиджани Х.К. // Водные ресурсы. 1998. Том 25. №6. С. 747-758.
3. Крицкий С. Н., Коренистов Д. В., Раткович Д. Я. Колебания уровня Каспийского моря: (Анализ ре-

жима и вероятностный прогноз). М.: Наука, 1975. 158 с.

4. Авакян А.Б. Волга в прошлом, настоящем и будущем. М.: Экопресс-ЗМ, 1998. 20 с.
5. Авакян А.Б. Водохранилища гидроэлектростанций СССР / А.Б. Авакян, В.А. Шарапов. М.: Энергия, 1977. 398 с.
6. Справочник «Водное хозяйство СССР». М.: ЦБНТИ, 1974. 270 с.
7. Устьевая область Волги: гидролого-морфологические процессы, режим загрязняющих веществ и влияние колебаний уровня Каспийского моря. М.: ГЕОС, 1998. 280 с.
8. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
9. Баранова Е.П. Результаты переинтерпретации материалов ГСЗ по южному Каспию / Баранова Е.П., Косминская И.П., Павленкова Н.И. // Геофизический журнал. 1990. Т. 12. №5. С. 60-67.
10. Иванова Т.П. Сейсмоструктура и современные колебания уровня Каспийского моря / Иванова Т.П., Трифонов В.Г. // Геотектоника. 2002. №2. С. 27-42.
11. Лилиенберг Д.А. Новые подходы к оценке современной эндодинамики Каспийского региона и вопросы ее мониторинга // Изв. РАН, сер. Геогр. 1994. №2. С. 16-36
12. Уломов В.И. Динамика сейсмичности бассейна Каспийского моря / Уломов В.И., Полякова Т.П., Медведева Н.С. // Физика Земли. 1999. №12. С. 76-82.
13. Уломов В.И. Объемная модель динамики литосферы, структуры сейсмичности и изменений уровня Каспийского моря // Физика Земли. 2003. №5. С. 5-17.



N.N. Mitina, B.M. Malashenkov

## NATURAL AND ANTHROPOGENIC FACTORS INFLUENCING ON LEVEL OF THE CASPIAN SEA

The article represents quantitative data on dynamics of the Caspian Sea level depending on a set of hydrometeorological parameters of environment components. An analysis of the results confirms hydrological as well as "tectonical" conceptions of sea level changes.

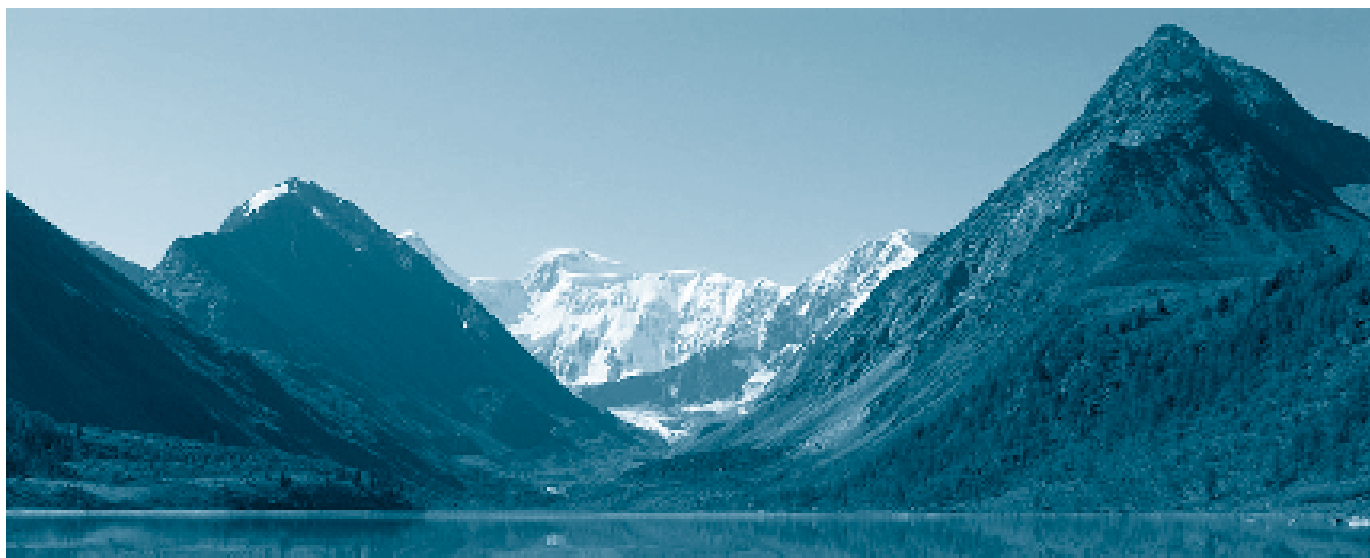
**Key words:** level of the Caspian Sea, climate change, hydrometeorological parameters.



# ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

## РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

Методами ИК и хроматомасс-спектрометрии исследован качественный и количественный состав органических соединений в донных отложениях водных объектов Республики Алтай. Выявлены особенности компонентного состава и молекулярно-массового распределения алканов, полициклоароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений. Показано, что общий уровень органического загрязнения донных отложений водных объектов данного региона носит умеренный характер и не представляет серьезной экологической опасности.



### Введение

Промышленное развитие южной Сибири, особенно Алтай и Кузбасс, а также существенный прирост количества автомобильного транспорта, расширение сети автодорог вблизи населенных пунктов и мест отдыха значительно увеличили поступление загрязненных стоков в реки и озера.

Горный Алтай в последние годы становится все более популярным местом отдыха. Ежегодно сюда приезжают сотни тысяч иностранных и российских туристов. Развивается сеть автодорог, реконструиру-

**И.В. Русских\***,  
научный сотрудник, ФГБУН  
Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Российской академии наук

**Е.Б. Стрельникова**,  
младший научный сотрудник,  
ФГБУН Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Российской академии наук

ются старые и строятся новые мосты через р. Катунь и ее притоки. В настоящее время в регионе развито более сотни туристических комплексов и баз отдыха, которые в большинстве своем расположены на берегах рек и озер. Соответственно увеличилось поступление в сточные воды различных загрязняющих веществ, в том числе химических соединений, которые оказывают влияние на биологический и физический режим водоемов, снижают способность воды насыщаться кислородом. Кроме того, органические вещества, содержащиеся в сточных водах, попадая в водоёмы или скпливаясь в почве, могут проникать в живые организмы, способствуя возникновению различных заболеваний. Вследствие этого со-

\*Адрес для корреспонденции: [rus@ipc.tsc.ru](mailto:rus@ipc.tsc.ru)

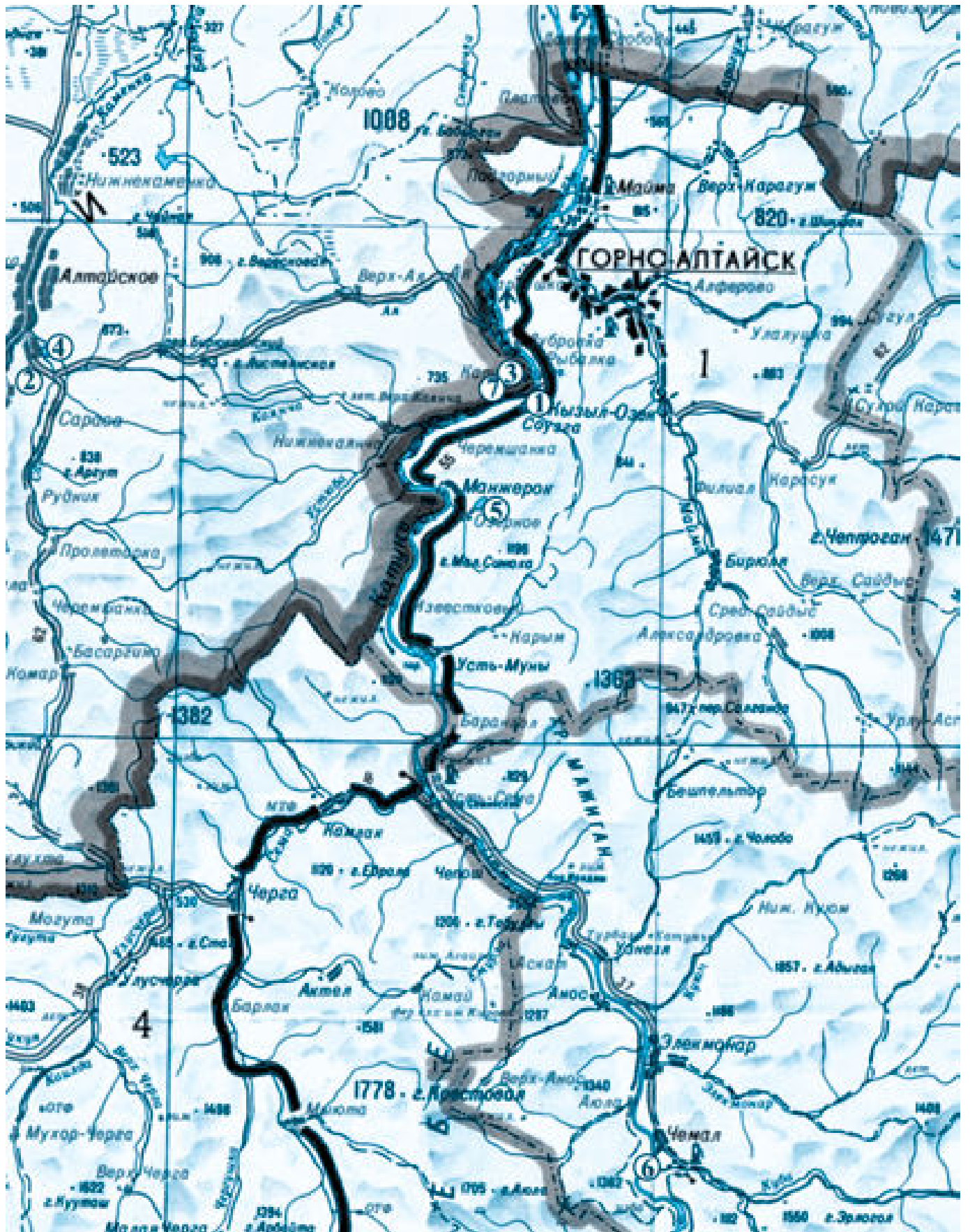


Рис. 1. Карта-схема точек отбора проб ДО водных объектов Республики Алтай.

хранение природных экосистем является одной из ключевых задач современности.

В связи с вышесказанным очевидно необходимость исследования экологического состояния водных объектов Республики Алтай с последующим их мониторингом. В настоящее время информация по состоянию озера Республики Алтай (водный, донные отложения (ДО)) крайне немногочисленна. В работе [1] изучены биогеохимические показатели, определено содержание микроэлементов в биологических объектах озера Алтай, обоснован выбор органических маркеров, выявляющих региональную специфику техногенного загрязнения водных компонентов водной экосистемы тяжелыми металлами. Работы, посвященные изучению органической составляющей водных объектов, практически отсутствуют, что определяет актуальность исследований в этой области.

В настоящей работе с целью оценки экологической обстановки в Республике Алтай проведен анализ компонентного состава органических соединений в водных объектах этого региона. Пробы ДО водных объектов Алтай были отобраны в 2010 г. Точки отбора проб приведены на рис. 1.

## Материалы и методы исследования

Для определения суммарного содержания углеводов в пробах ДО водных объектов Республики Алтай использован метод ИК-спектрии. Интегрально-массовые концентрации углеводов определяли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ , число сканов пробы 64) в дипольной зоне  $3100\text{-}2700 \text{ см}^{-1}$ , в кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм, изготовленных

**Е.В. Гулая**, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

**П.Б. Кадычагов**, научный сотрудник, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

из NaCl. Экстракцию углеводов из донных осадков осуществляли четыреххлористым углеродом непосредственно сразу после отбора проб по методике [2]. Концентрацию углеводов для каждой пробы определяли по двум параллельным измерениям, результаты которых представлены в табл. 1.

Компонентный анализ органических соединений в пробах донных осадков проводили методом хромато-масс-спектрометрии в соответствии с [3]. Работы выполнены с использованием микротонкого хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия) с кварцевой капиллярной хроматографической колонкой фирмы «Thermo Scientific» внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0,25 мкм. Режим работы хроматографа: газ-носитель — гелий, температура испарителя и интерфейс  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; прогрев термостата:  $t_{\text{нач}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , изотермия — в течение 2 мин, нагрев со скоростью  $4 \text{ гр/мин}$  до  $t_{\text{макс}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации — электронный удар; энергия ионизирующих электронов — 70 эВ; температура ионизиционной камеры —  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; диапазон регистрируемых масс — 50-500 Д; длительность развертки спектра — 1 с.

## Результаты и их обсуждение

В работе проанализированы пробы ДО 5 озер и 2 рек, расположенных на территории Республики Алтай, в основном рядом с автомобильными дорогами. Все озера пресные, 2 из них пользуются особой популярностью у отдыхающих — это Ая и Мнжерок. Остальные озера небольшие по

Таблица 1

Концентрации углеводов в ДО водных объектов Алтая

Номер пробы	Название водоема	Концентрация, г/кг
1	Р. Катунь, около оз. Ая	$0,030 \pm 0,008$
2	оз. Кимское	$0,070 \pm 0,018$
3	оз. Ая	$0,050 \pm 0,013$
4	оз. Сорокинское	$0,110 \pm 0,028$
5	оз. Мнжерок	$0,090 \pm 0,023$
6	Р. Чемал, ГЭС	$0,022 \pm 0,006$
7	озеро, 2 км западнее оз. Ая	$0,038 \pm 0,010$

Таблица 2

Групповой состав органических соединений в пробах ДО озер, мг/кг

Соединения	Р. Катунь, около оз. Ая	Оз. Каимское	Оз. Ая	Оз. Сорокинское	Оз. Манжерок	Р. Чемал, ГЭС	Озеро, 2 км западнее оз. Ая
Ал	2,969	7,060	3,916	2,481	2,950	4,567	3,709
ЦГ	0,309	0,304	0,102	0,173	0,147	2,895	0,267
Н	0,107	0,257	0,281	0,138	0,139	0,181	0,236
Фе	0,047	0,065	0,060	0,047	0,098	0,041	0,081
ПАУ	0,007	0,015	0,022	0,012	0,053	0,025	0,014
Г	0,039	0,046	0,139	0,069	0,032	0,000	0,067
БФ	0,049	0,080	0,106	0,045	0,081	0,040	0,021
МБ	0,089	0,102	0,086	0,083	0,092	0,107	0,141
н-АБ	0,003	0,015	0,015	0,009	0,013	0,011	0,017
КК	1,492	1,982	2,496	2,283	1,667	2,68	2,735
МЭ	0,084	0,132	0,207	0,129	0,079	0,185	0,229
ИПЭ	0,043	0,052	0,051	0,032	0,033	0,026	0,015
Ке	0,11	0,139	0,244	0,138	0,161	0,361	0,335
Фо	0,026	0,032	0,021	0,017	0,011	0,011	0,009

Ал — алканы; ЦГ — циклогексаны; Н — нафталины; Фе — фенантрены; ПАУ — полициклические ароматические углеводороды; Г — гопаны; БФ — бифенилы; МБ — метилбензолы; н-АБ — н-алкилбензолы; Кк — карбоновые кислоты; МЭ — метиловые эфиры; ИПЭ — изопропиловые эфиры; Ке — кетоны; Фо — фосфаты.

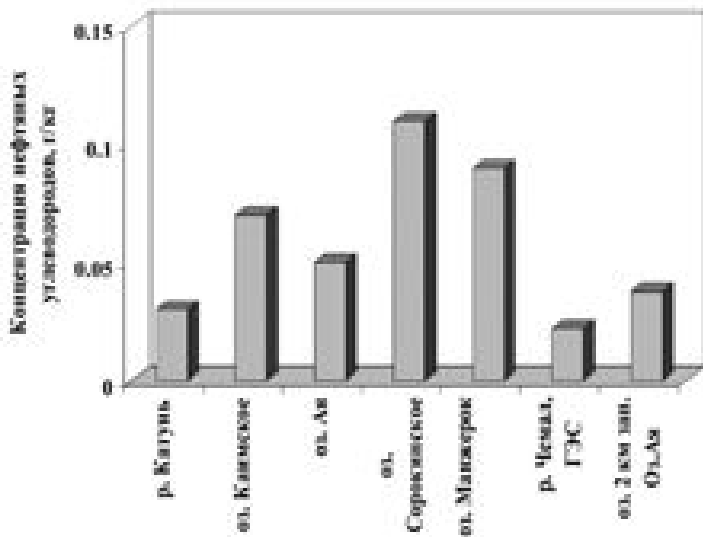
р змер м, используются для рыбохозяйственных нужд. Оз. Ая уникально среди прочих тем, что в него не впадает и из него не вытекает ни одной реки, при этом уровень воды в озере практически не меняется даже во время таяния снегов или сильных дождей. Оз. Манжерок расположено в древней речной террасе, его питание осуществляется за счет ручьев, атмосферных осадков и грунтовых вод. По химическому составу озеро относится к хлоридно-карбонатному типу. Его дно сложено темно-серым озерным илом, в озере присутствует реликтовый водяной орех чилим. Ая и Манжерок — одни из немногих высокогорных алтайских озер, где вод летом прогревается до 20 градусов и выше. Оз. Манжерок можно назвать стрижницей р. Катунь. Во время древнего оледенения Катунь был заключен мореной ледником. После его отступления рек сменил русло. Р. Катунь в Алтай является левым притоком р. Оби и берет начало на южном склоне Катунского хребта в горах Алтая у подножия г. Белухи, вытекает из ледника Гейслера (Катунского) на высоте около 2000 м. Вод в верховьях Катунь летом молочно-белого цвета благодаря интенсивному тая-

нию ледников. «Ледниковая муть» влияет на цвет воды в реке на всем ее протяжении [4]. Вод в р. Чемал чистая, прозрачная. В месте впадения р. Чемал в р. Катунь не происходит гидроэлектростанция.

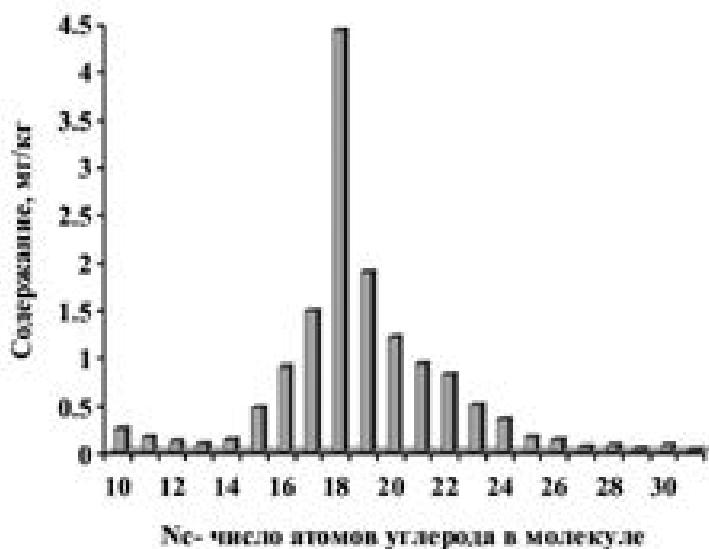
Результаты определения концентраций углеводородов в ДО озер Республики Алтай приведены в табл. 1 и на рис. 2. В соответствии с классификацией [5] водные объекты Алтай по результатам анализа ДО относятся к категориям: «слабо загрязненные» (0,005-0,025 г/кг) — р. Чемал; «умеренно загрязненные» (0,025-0,055 г/кг) — р. Катунь, оз. Ая и озеро в 2 км западнее оз. Ая. «загрязненным» (0,055-0,205 г/кг) озерам можно отнести Каимское, Сорокинское, Манжерок.

Результаты анализа группового состава органических соединений, присутствующих в ДО исследуемых озер, приведены в табл. 2.

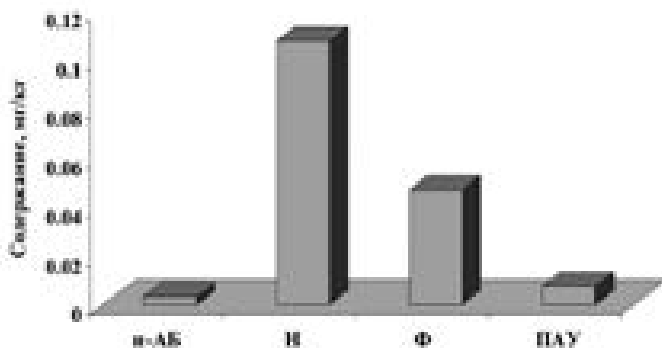
Содержание углеводородов в ДО водных объектов Алтай по сравнению со всеми идентифицированными органическими соединениями больше как по качественному, так и по количественному составу. Наиболее наглядными и информативными предстателями углеводородов являются



**Рис. 2.** Содержание углеводородов в ДО водных объектов Республики Алтай.



**Рис. 3.** Молекулярно-массовое распределение n-алканов в ДО оз. Каинское.

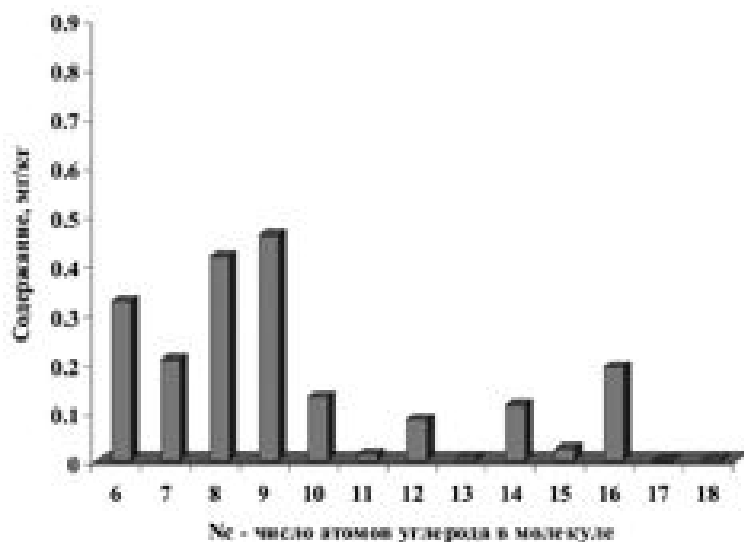


**Рис. 4.** Молекулярно-массовое распределение ароматических углеводородов в ДО оз. Каинское.

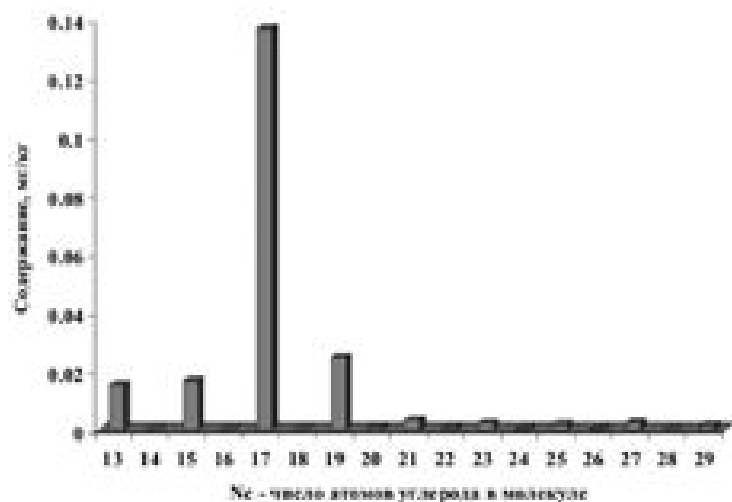
n- алканы: они хорошо хроматографически разделяются, легко усваиваются микроорганизмами, особенно низкомолекулярные углеводороды. Вклад нормальных алканов в загрязнение достаточно высокий, содержание в исследуемых пробах этих углеводородов находится в интервале от 2,481 до 7,060 мг/кг. Максимальное содержание алканов в ДО исследуемой территории Алтай области обнаружено в пробах Каинского озера (рис. 3), минимальная концентрация алканов определен в ДО, отобранных в Сорочинском озере (табл. 2). Для всех проб характерно унимодальное молекулярно-массовое распределение алканов + присутствие фитона. Максимальное содержание алканов приходится на n-C<sub>17</sub>-n-C<sub>18</sub>, характерно сливающиеся с ними хроматограммы присутствия фитона, что указывает на значительную степень биодegradации исходного нефтяного загрязнения [6]. Этот факт может свидетельствовать о том, что техногенное воздействие на исследуемую территорию в значительной степени нивелируется процессом самоочищения.

В ДО водных объектов Алтай среди органических соединений были идентифицированы моноарены, изоалкилбензолы, биарены (нафталины), триарены (фенантроны) и тетрациклические (флуорантены, пирены и хризены) (табл. 2, рис. 4). В большинстве исследуемых проб среди аренов преобладают нафталины, фенантроны, метилбензолы. Максимальной концентрацией органических углеводородов характеризуется оз. Манжерок, тогда как минимальное их количество содержится в р. Катунь. Это объясняется тем, что река является динатической системой и вследствие сильного течения постоянный смыл ДО не способствует накоплению загрязнений. В составе органических соединений не были обнаружены перилен и бензпирен, которые в значительных количествах входят в состав промышленных выбросов и находящихся рядом предприятий Кузбасса и являются основными загрязнителями канцерогенного действия. Это объясняется благоприятной для этого регион розой ветров и относительно высоким положением над уровнем моря. В исследованных ДО концентрации ретен, флуорантен и пирен малы (0,0003-0,0368, 0,0043-0,0082, 0,0046-0,0085 мг/кг, соответственно), что также свидетельствует о незначительном техногенном загрязнении водоемов [7].

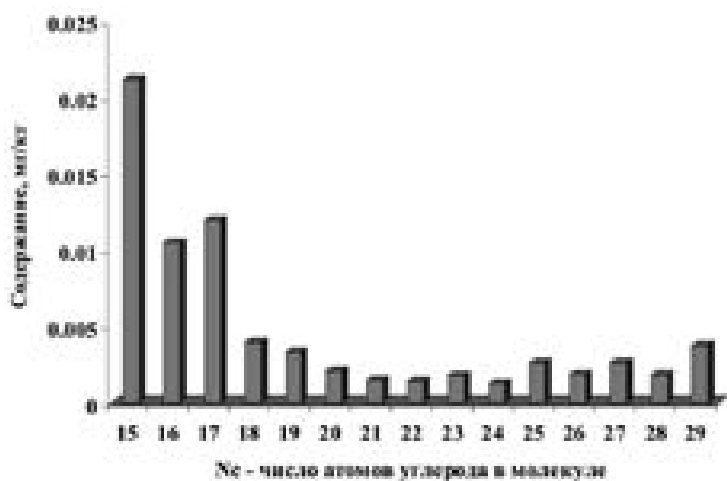
Содержание кислородорганических соединений и их количественный состав в отло-



**Рис. 5.** Молекулярно-массовое распределение жирных кислот в ДО оз. Каимское.



**Рис. 6.** Молекулярно-массовое распределение эфиров жирных кислот в ДО оз. Ая.



**Рис. 7.** Молекулярно-массовое распределение кетонов в ДО оз. Каимское.

жениях водных объектов Алт я сопост ви- мы с количеством и р знообр зием углево- дородов. Среди кислородных соединений доминируют жирные кислоты, их содерж - ние уступ ет лишь содержа нию *n*- лк нов и сост вляет 1,5-2,7 мг/кг. Ди гр мм мо- лекулярно-м ссового р спределения содер- ж ния гомологов жирных кислот приведе- н н *рис. 5*.

Ряд жирных кислот предст влен со- единениями  $C_6-C_{20}$ , причем р спределение гомологов бимод льно. Н личие первого ряд  $C_6-C_{10}$  с м ксимумом, приходящимся н  $C_9$ , связ но с результ том биодегр д ции п р финов. Второй ряд  $C_{12}-C_{20}$  с ярко выр - женным преобл д нием четных гомологов и м ксимумом, приходящимся н п льми- тиновую кислоту ( $C_{16}$ ), своим происхожде- нием обяз н гидролизу природных жиров (животных жиров и р стительных м сел). Известно т кже, что н сыщенные жирные кислоты широко используются в произ- водстве моющих и косметических средств, см зочных м сел и пл стифик торов и мо- гут поп д ть в водоемы вместе с промыш- ленными и бытовыми сток ми. Для всех проб отложений водных объектов Алт я х р ктерно схожее р спределение гомоло- гов жирных кислот, в котором соединения первого ряд являются преобл д ющими. В подтверждение этому *на рис. 5* в к честве пример предст влено молекулярно-м ссо- вое р спределение жирных кислот в ДО оз. К имское.

Следующими по р спростр ненности среди кислородорг нических соединений в ДО являются метиловые эфиры и метил- кетоны, одн ко их содерж ние почти н по- рядок меньше, чем кислот. Молекулярно- м ссовое р спределение их гомологических рядов сдвинуто по ср внению с кислот ми в высокомолекулярную обл сть. Т к, мети- ловые эфиры предст влены соединениями ряд  $C_{13}-C_{29}$  с ярко выр женным преобл - д нием нечетных гомологов во всем ряду. Во всех обр зц х доминируют метиловые эфиры миристиновой ( $C_{15}$ ), сте риновой ( $C_{19}$ ) и особенно п льмитиновой кислот ( $C_{17}$ ) (*рис. 6*). Ряд метилкетонов предст влен соединениями  $C_{15}-C_{29}$ , среди которых т кже доминируют нечетные гомологи —  $C_{15}$  и  $C_{17}$  (*рис. 7*), одн ко в отличие от жир- ных кислот и их метиловых эфиров во всех исследов нных проб х в зн чительных ко- личеств х присутствуют т кже гомологи  $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ .

Н третьем месте по р спростр ненно- сти среди кислородорг нических соедине-

ний и входят трифенилфосфаты, предельные с мим трифенилфосфатом, его метил- и диметилпроизводными, также изопреновые эфиры лауроновой, миристиновой и пальмитиновой кислот.

## Заключение

**М**етоды ИК и хромато-масс-спектрометрии исследованы количественный и качественный состав органических соединений в пробах ДО водных объектов Республики Алтай. Основными классами являются углеводороды (*n*-алканы, нафтены, ароматические и полициклические), карбоновые кислоты и их эфиры. В целом установленный уровень содержания органических компонентов в осадках свидетельствует о достаточно благоприятной экологической обстановке в данном регионе, их качественный состав — об отсутствии опасных примесей.

## Литература

1. Леонов Г.А. Оценка современного экологического состояния озер Алтайского края по биогеохимическим критериям // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». 091. 2005. С. 954–972. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/091.pdf>
2. Методика идентификации органических соединений в смесевых композициях синтетиче-

**Ключевые слова:** донные отложения, ИК-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, *n*-алканы, полициклические ароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения

ского и природного происхождения методом хромато-масс-спектрометрии. СТП СШЖИ 1232–2009, 2009. 3 с.

3. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. ПНД Ф 16.1:2.2.22–98. М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1998. 16 с.

4. Дзенс-Литовский А.И. Соляные озера СССР и их минеральные богатства. Л.: Недра, 1968. 118 с.

5. Уваров В.И. Современное состояние уровня загрязнения вод и грунтов Обь-Иртышского бассейна // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ, 1989. Вып. 305. С. 23–33.

6. Крюков Г.П. Нефти и нефтепродукты — загрязнители почв. Попытки классификации по склонности к биодеградации // Г.П. Крюков, А.З. Гришин, К.В. Егоров, Л.З. Нигмедзянов, Г.В. Романов // Химия и технология топлив и материалов, 1999. № 5. С. 37–43.

7. Геннадиев А.Н. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах // А.Н. Геннадиев, Ю.И. Пиковский, В.Н. Флоровская, Е.А. Алексеев, И.С. Козин, А.И. Оглоблин, М.Е. Репенская, Т.А. Теплицкая, Е.И. Шурубор. М.: Изд-во МГУ, 1996. 192 с.

I.V. Russkikh, E.B. Strel'nikova, E.V. Gulaya, P.B. Kadychagov

## ORGANIC COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS OF REPUBLIC ALTAI WATER BODIES

IR- and GC-mass spectrometries were used to determine quantitative and qualitative compositions of organic compounds in bottom sediments of water bodies of the Altai Republic. The features of composition and a molecular-mass distribution of alkanes, polyaromatic hydrocarbons, oxygen-containing compounds are investigated. It is shown that the general level of organic pollution of the bottom sediments of the water objects has moderate character and does not pose a serious ecological danger.

**Key words:** bottom sediments, IR spectrometry, gas chromatography mass spectrometry (GC/MS), alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, oxygen-containing compounds

# ОСОБЕННОСТИ сезонной **ДИНАМИКИ** РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ АЗОТА в малых и СРЕДНИХ реках ЦЕНТРАЛЬНОГО **ЧЕРНОЗЕМЬЯ**

Изучена сезонная (внутригодовая) динамика концентраций нитратного, нитритного и аммонийного азота в малых и средних реках Центрального Черноземья. Определены общие черты сезонной динамики концентраций, выделены периоды максимального содержания растворенных форм азота в речном стоке. Рассмотрено соотношение форм азота в природных водах в процентах по сезонам года, выявлены закономерности этого соотношения для рек, водосборные территории которых испытывают существенное влияние агроландшафтов, и для рек, испытывающих это влияние в меньшей степени.



## Введение

**В**одные потоки являются основными переносчиками вещества в ландшафте. Хозяйственная деятельность на водосборных территориях, значительно изменяя потоки веществ, приводит к ухудшению экологического состояния поверхностных водных объектов. Это обусловлено тем обстоятельством, что до 20-30 % речного стока в лесной зоне, около 40 % в лесостепной и свыше 50 % в степной формируются на склонах, подверженных интенсивному хозяйственному воздействию [1]. Центральное Черноземье является районом древнего сельскохозяйственного освоения; распаханность водосборных территорий большинства рек достигает 70-80 % [2]. Многочисленные исследования показали, что сельскохозяйственное производство приводит к интенсивному развитию эрозионных процессов, увеличению объема по-

**Ю.А. Соловьева\***,  
кандидат географических наук,  
старший научный сотрудник кафедры физической географии и геоэкологии, ФГОУ ВПО Курский государственный университет

**М.В. Кумани**,  
доктор сельскохозяйственных наук, профессор кафедры физической географии и геоэкологии, ФГОУ ВПО Курский государственный университет

верхностного склонового стока [3, 4]. При этом значительно возрастает вынос с сельскохозяйственных биогенных элементов — в первую очередь соединений азота [5-7].

Попадая в водные объекты с поверхностным склоновым стоком, соединения азота (в числе других биогенов) вызывают их эвтрофирование. Антропогенное эвтрофирование относится к числу глобальных процессов, вызывающих ухудшение качества вод [8]. Однако изменение состояния водных объектов происходит не только в результате внешнего поступления биогенов, но и в результате их биохимических превращений в водоемах.

Любому загрязнению и, в частности, эвтрофированию наиболее подвержены малые реки, т.к. у них низкая способность к самоочищению — при малом объеме стока небольшая разбавляющая способность речного потока [1, 9]. И действительно, рыбохозяйственные ПДК по нитритному и аммонийному азоту превышаются уже в фоновых створах малых и средних рек лесостепного региона, расположенных в верхнем течении.

\*Адрес для корреспонденции: billiejean.2@mail.ru



В настоящее время у предприятий-водопользователей, в обязательном порядке осуществляющих мониторинг качества вод в реках-приемниках стоков, накоплен объемный массив данных результатов наблюдений за гидрохимией речного стока. На основе этих данных нами было проведено исследование, цель которого — выявить особенности сезонной динамики растворенных форм азота в малых и средних реках Центрального Черноземья.

## Материалы и методы исследования

**Н**аблюдения за изменениями концентраций азота в различных его формах: нитратного, нитритного, аммонийного проводились в фоновом створе на р. Реут выше г. Курчатова, принадлежащему МУП «Горводоканал» г. Курчатова и в фоновых створах рек Речица и Погарщина, принадлежащих МУП «Горводоканал» г. Железнодорожска. Реки Речица и Погарщина (по ГОСТ 17.1.1.02–77) относятся к малым рекам, Реут — к средним. Водосборная территория р. Реут выше наблюдаемого створа представлена преимущественно агроландшафтами и не испытывает влияния урбанизированных территорий и сбросов сточных вод предприятий. В реки Речица и Погарщина выше створов наблюдений также не осуществляется сбросов промышленных и бытовых сточных вод, однако на водосборах этих рек находится урбанизированная территория г. Железнодорожска.

На водосборных территориях Речицы и Погарщины сельхозугодья занимают меньшую площадь, чем на водосборе Реута. На р. Реут осуществлялся еженедельный отбор проб воды на содержание форм азота в течение 2004–2008 гг.; на реках Речица и Погарщина — ежемесячный контроль в течение 2003–2007 гг. Всего было отобрано и проанализировано более 300 проб воды. Результаты химического анализа проб воды на содержание форм азота для рек Реут, Речица и Погарщина сопоставлялись с данными, полученными для других малых и средних рек лесостепной зоны Центрального Черноземья. Было установлено, что сезонная динамика форм азота во всех случаях имела схожие черты.

Содержание нитрат-ионов в речной воде определялось фотометрическим методом с салициловой кислотой (в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.4(4) — 95), нитрит-ионов с реактивом Грисса (в соответствии с ПНД

**Ключевые слова:** эвтрофикация, нитритный, нитратный, аммонийный, сезонная динамика

Ф 14.1:2.3 — 95), ионов аммония с реактивом Несслера (в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.1 — 95).

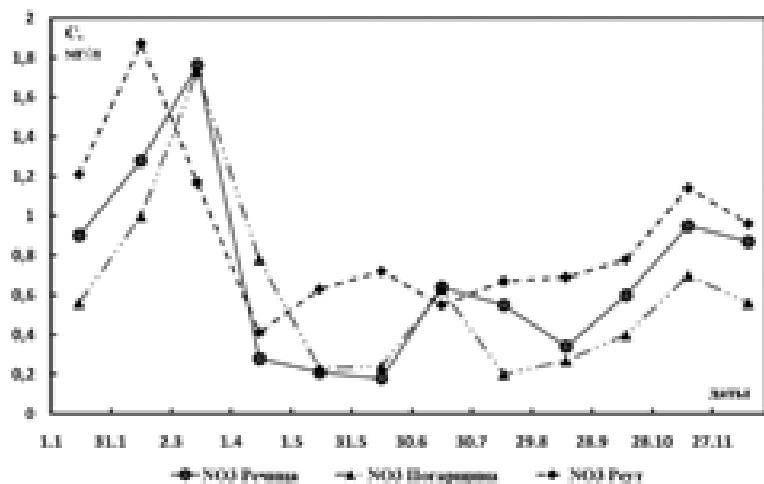
Для анализа содержания форм азота по сезонам года были построены графики, на которых по оси «х» отмечены даты, по оси «у» — значения концентраций веществ в мг/л. По данным многолетних наблюдений для каждого месяца были вычислены средние концентрации содержания форм азота в стоке рек.

## Результаты и их обсуждение

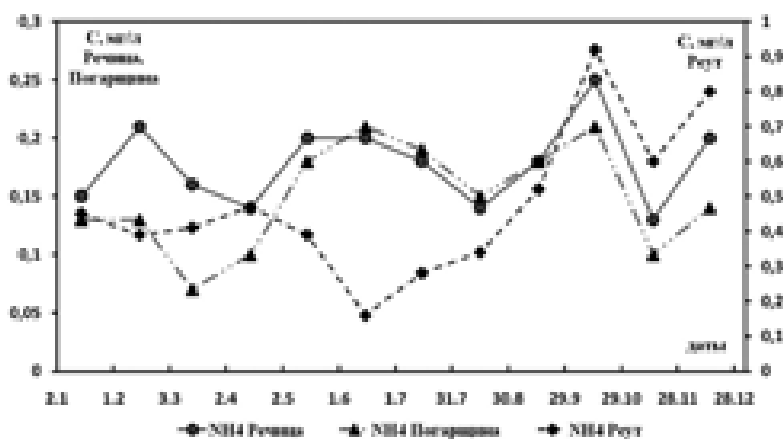
**И**з соединений азота для рек наиболее характерны нитраты, т.к. воды рек хорошо аэрированы, а нитритный и аммонийный азот в таких условиях неустойчив. Максимальная концентрация нитратного азота за период наблюдений в р. Речице составила 4,75 мг/л, минимальная — 0,01 мг/л, средняя — 0,70 мг/л. В р. Погарщина максимальная концентрация составила 5,53 мг/л, минимальная — 0,01 мг/л, средняя — 0,61 мг/л. Содержание нитратного азота в р. Реут характеризуется несколько повышенными значениями: максимальное 13,34 мг/л, минимальное 0,10 мг/л, среднее 0,96 мг/л. При этом случаев превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) для водоемов рыбохозяйственного назначения по нитратному азоту зарегистрировано не было.

Основным источником поступления нитратов в изученные реки является сток

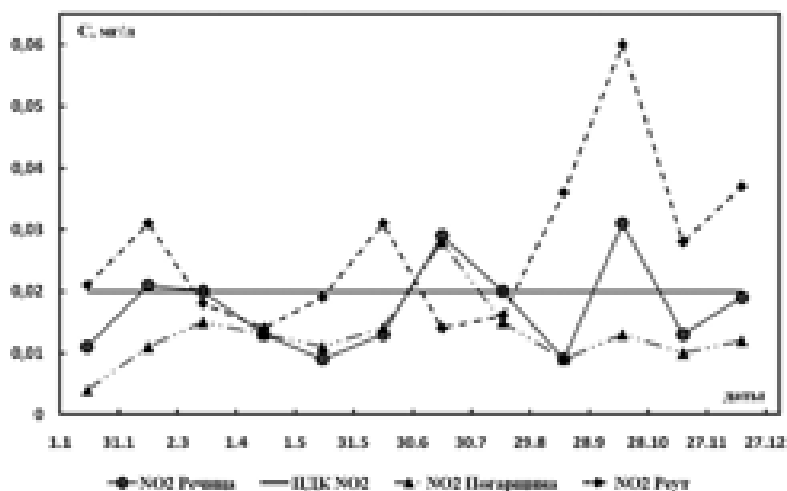




**Рис. 1.** Содержание нитратов в реках Реут, Речица и Погарщина по сезонам года.



**Рис. 2.** Содержание аммонийного азота в реках Реут, Речица и Погарщина по сезонам года.



**Рис. 3.** Содержание нитритного азота в реках Реут, Речица и Погарщина по сезонам года.

с сельхозугодий, на которых применяются азотные удобрения.

Анализ графиков сезонного содержания нитратов в реках показывает, что их концентрации в поверхностных водах подвержены заметным колебаниям, которые повторяются из года в год. В течение вегетационного периода в водоемах протекают два процесса, которые противоположно сказываются на концентрации нитратов. Во-первых, происходит их активное потребление фитопланктоном, водными растениями и денитрифицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют кислород нитратов на окисление органических веществ. За счет этого происходит самоочищение водоемов от нитратов. И действительно, в целом с мая по сентябрь содержание нитратов в Реуте, Речице и Погарщине характеризуется минимальными значениями (рис. 1). Во-вторых, в вегетационный период в воде при хорошем кислородном режиме процессы окисления аммония до нитратов (нитрификация) становятся преобладающими. Так, в Речице и Погарщине на общем фоне пониженных значений содержания нитратов наблюдается повышение их концентраций в июле, в Реуте — в июне, что говорит о том, что в эти месяцы в реках нитрификация немного преобладает над потреблением нитратов. Осенью содержание нитратов постепенно увеличивается, т.к. начинает разлагаться водная растительность, и при этом она уже не употребляет азот; отмирает и разлагается планктон [8]. Максимальных концентраций нитраты достигают в конце ледоставного периода зимней межени (февраль — март). Этот пик концентраций нитратов связан с практически полным отсутствием их потребителей (высшие водные растения, фитопланктон) в водоемах в зимний гидрологический сезон [10]. Зимой также возрастает доля грунтового питания рек, а в грунтовых водах нитраты присутствуют в гораздо больших концентрациях, чем в речных. Образование нитратов в результате нитрификации в этот период затруднено, поскольку для этого процесса необходима хорошая аэрация, а конец ледостава, как правило, характеризуется ухудшением кислородного режима.

**Аммоний.** Концентрация ионов аммония в речных водах обычно колеблется в пределах сотых, десятых долей мг/л, при этом увеличение содержания аммонийного азота, как правило, сопряжено с увеличением уровня трофности водоема. Для рек Речица и Погарщина максимальные кон-

центрации аммонийного азота составили 0,50 и 0,47 мг/л, соответственно, минимальные — 0,05 и 0,01 мг/л, средние — 0,18 мг/л и 0,15 мг/л. Превышение ПДК для Речицы и Погарщины наблюдалось только в 1 случае. Разброс значений содержания аммонийного азота в р. Реут составил от 1,86 мг/л (максимальное) до случаев, когда аммоний не обнаруживался. При этом средняя концентрация за весь период наблюдений составила 0,48 мг/л (при рыбохозяйственной ПДК 0,40 мг/л). Количество проб, в которых наблюдалось превышение ПДК, составило 59,4 %. Таким образом, в соответствии с классификацией [11] по содержанию аммонийного азота Речица и Погарщина относятся к классу «чистые», Реут — к классу «загрязненные».

Основными источниками поступления ионов аммония в реки являются животноводческие фермы и поверхностный сток с сельхозугодий в случае использования аммонийных удобрений.

Сезонная динамика концентраций аммонийного азота имеет следующие особенности (рис. 2): минимальные значения в реках Речица и Погарщина наблюдаются в марте — апреле, когда процессы разложения белковых веществ в водоемах практически отсутствуют. В Реуте минимальные концентрации аммонийного азота наблюдаются в июне. Это связано с тем, что высшие водные растения, развивающиеся в Реуте в более значительных количествах, чем в Речице и Погарщине, при небольших скоростях течения начинают работать как своеобразное биооплато, в котором аммоний окисляется до нитратов. Однако окисление

происходит довольно медленно, т.к. при низких концентрациях аммония в этот период значительны концентрации нитритов (рис. 3). С начала лета концентрации аммонийного азота начинают постепенно увеличиваться в связи с тем, что при повышении температуры воды в водоемах начинает происходить биохимическая деградация белковых веществ, дезаминирование аминокислот, разложение мочевины под действием уреазы [11]. В результате преобладания этих процессов концентрации аммонийного азота во всех реках достигают максимума в октябре. Таким образом, в этот период в водоемах доминирующей становится денитрификация — восстановление нитратов до азота и аммиака при дефиците кислорода [8]. В ноябре концентрации аммонийного азота снижаются, т.к. к этому времени большая часть органических веществ уже разложилась, улучшился кислородный режим и, как следствие, нитрификация стала преобладать над денитрификацией [10]. В подледный период при ухудшении кислородного режима концентрации аммонийного азота несколько повышаются.

*Нитриты.* Нитриты представляют собой промежуточную ступень в цепи бактериальных процессов окисления аммония до нитратов (нитрификация — в аэробных условиях) и, напротив, восстановления нитратов до азота и аммиака (денитрификация — при недостатке кислорода). Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических веществ в условиях более медленного окисления  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{NO}_3^-$ , что указывает на загрязнение водного объекта.



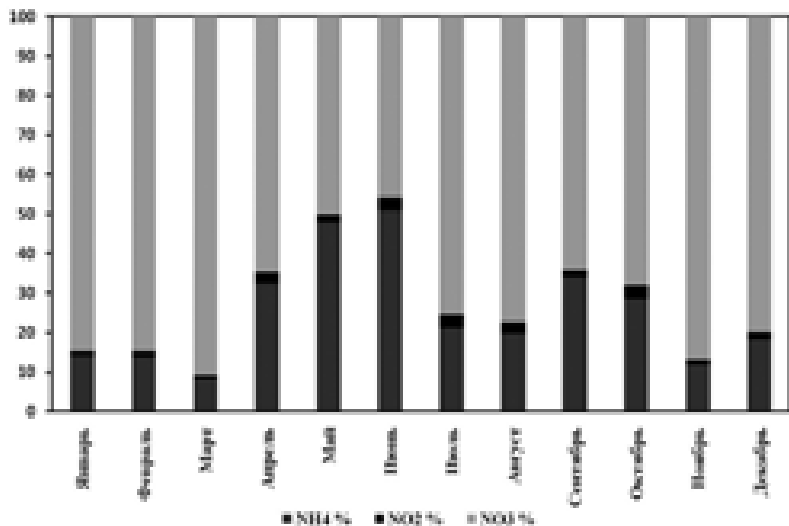


Рис. 4. Соотношение форм азота в процентах для р. Речицы.

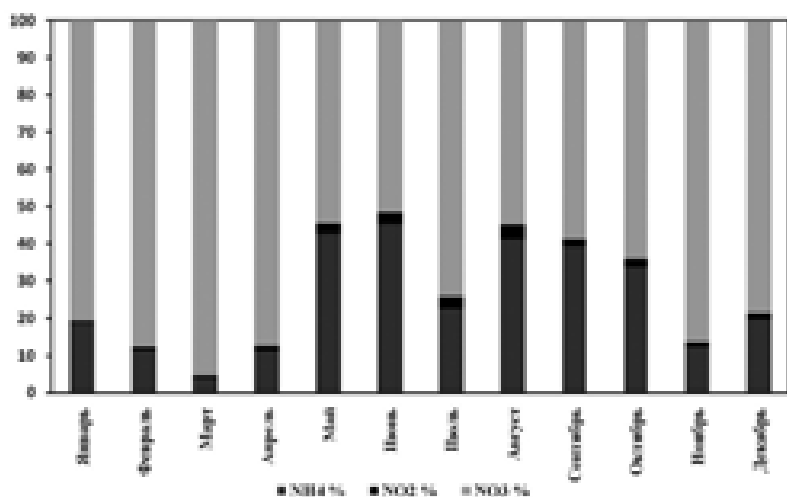


Рис. 5. Соотношение форм азота в процентах для р. Погарщины.

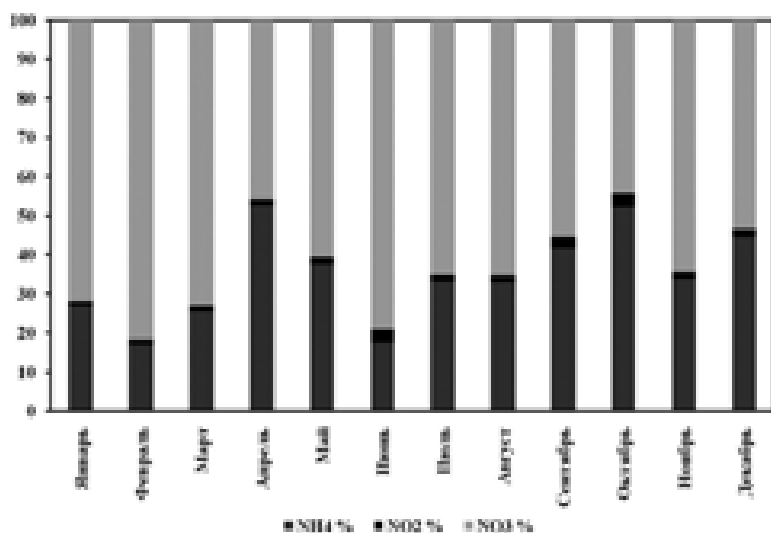


Рис. 6. Соотношение форм азота в процентах для р. Реут.

Максимальные значения концентраций нитритного азота для рек Речица и Погарщина составили 0,13 и 0,099 мг/л, соответственно, минимальные — 0,001 и 0,001 мг/л, средние — 0,018 и 0,014 мг/л. Процент проб с превышением ПДК по нитритам для Речицы составил 11 %, для Погарщины — 10 %. В Реуте максимальная концентрация нитритного азота составила 0,52 мг/л; были случаи, когда нитриты отсутствовали в анализируемой воде. Средняя концентрация нитритов в Реуте составила 0,031 мг/л (при рыбохозяйственной ПДК 0,02 мг/л), в 49 % проб ПДК превышалась.

Так как нитриты появляются при разложении органического вещества, то повышение их концентраций сопряжено с повышением концентраций аммонийного азота. Поэтому сезонный ход содержания нитритов в реках повторяет динамику содержания аммонийного азота (рис. 3). При этом летние пики концентраций нитритов связывают еще и с активностью фитопланктона: установлена способность диатомовых и зеленых водорослей восстанавливать нитраты до нитритов [11]. В литературе имеются сведения [11], что максимальных значений концентрации нитритов достигают в результате этого процесса в конце лета. Однако максимальные значения содержания нитритов в исследуемых реках приходятся также, как и для аммония на октябрь, когда в реках доминирует денитрификация. При этом у Погарщины октябрьский пик не наблюдается, т.к. выше по течению от изучаемого створа на ней находится пруд, в котором при достаточной аэрации окисление нитритов происходит быстрыми темпами.

Нитриты, благодаря способности превращаться в нитраты, как правило, отсутствуют в поверхностных водах или их концентрации минимальны. Поэтому повышенное содержание нитритов свидетельствует о загрязнении водных объектов, причем с учетом частично прошедшей трансформации азотистых соединений из одних форм в другие.

*Соотношение форм азота.* Для определения соотношения форм азота по сезонам года нами были построены графики, отражающие баланс форм азота в речных водах для каждого месяца в процентном соотношении (рис. 4-6). На основе анализа этих графиков можно выделить следующие закономерности:

Для всех рек с ноября по март при увеличенном содержании нитратов процент аммония и нитритов минимален. Это объ-

ясняется тем, что водные объекты в эти месяцы уже очистились от разлагающейся растительности и организмов, а разложение оставшегося органического вещества при улучшении кислородного режима перед ледоставом и понизившейся температуре воды зимой приостановилось.

При летних повышениях концентраций нитратов, связанных с процессами преобладания нитрификации, довольно значительна доля нитритного азота. Это свидетельствует о более медленном окислении аммония при разложении органического вещества.

Аммоний и нитриты в процентном соотношении в Речице и Погарщине преобладают в вегетационный период; в Реуте — в апреле и в осенние месяцы. Преобладание в Реуте аммония и нитритов в апреле связано с выносом соединений азота и органики с сельхозугодий в половодье, в осенние месяцы — с более интенсивной денитрификацией.

Максимум нитритов и аммония в Речице и Погарщине в абсолютном отношении (рис. 2, 3) не проявляется в увеличении процентной доли в балансе всех форм азота (рис. 4, 5).

В соответствии с методикой [12] фоновые концентрации загрязняющих веществ рассчитываются по лимитирующему периоду. Сезонную динамику концентраций форм азота необходимо использовать для выявления лимитирующих периодов. Таким образом, для рек Речицы и Погарщины лимитирующий период для нитратов — март, для аммония — октябрь, для нитритов в Речице — октябрь, в Погарщине — июль. В Реуте для нитратов лимитирующий период — февраль, для аммония и нитритов — октябрь. Причем, значения фоновых концентраций для всех рек по нитритам и для Реута по аммонии превышают рыбохозяйственные ПДК. В связи с этим возникает вопрос: могут ли фоновые концентрации биогенных веществ, используемые предприятиями-водопользователями, отражать истинное, лишённое антропогенного влияния природное качество вод водного объекта? Первые наблюдения за гидрохимическим составом поверхностных вод на территории Центрального Черноземья начались с середины 20 века, а усиление эрозионных процессов и изменение состояния рек при сельскохозяйственном освоении земель было отмечено еще в конце 19 века [1, 3]. Таким образом, достоверные значения природных фоновых концентраций для рек лесостепной зоны Центрального Черноземья

невозможно выделить даже в историческом плане, используя данные с начала ведения гидрохимических наблюдений на реках региона.

## Заключение

Сезонные изменения концентраций азота в различных его формах в малых и средних реках, не испытывающих влияние сбросов сточных вод предприятий, существенно зависят от внутриводоемных процессов нитрификации-денитрификации.

В течение года концентрации различных форм азота в реках значительно меняются. Периоды максимальных и минимальных концентраций для нитратов, нитритов и аммония не совпадают во времени.

На общие для всех рек закономерности сезонной динамики концентраций нитратного, нитритного и аммонийного азота накладываются частные особенности направленности нитрификации-денитрификации, связанные с бурным развитием высших водных растений, прудами, осуществляющими дополнительную аэрацию и т.п.

В реках, испытывающих влияние агроландшафтов в меньшей степени (Речица, Погарщина), в процентном соотношении во все месяцы преобладают наиболее безопасные для водоемов нитраты.

В реках Центрального Черноземья, испытывающих преимущественно влияние агроландшафтов (Реут), наблюдается более высокое содержание азота в различных его формах и большая разница между концентрациями в лимитирующий период и в период минимальных концентраций. Это является признаками эвтрофирования.

Сезонную динамику форм азота необходимо учитывать при вычислении фоновых концентраций для экологического нормирования объектов водопользования (разработка нормативов допустимых сбросов, расчет фоновых концентраций и др.)

## Литература

1. Коронкевич Н. И. О современном состоянии изучения поверхностного стока в основных почвенных зонах европейской России / Н. И. Коронкевич, С. В. Ясинский // Почвоведение. 1999. № 9. С. 1115—1125.
2. Кумани М. В. Влияние эрозии почв на загрязнение малых рек ЦЧО фенолами и биогенными веществами / М. В. Кумани, Ю. А. Соловьева // 21-е

межвуз. координ. совещ. по проблемам эрозионных, русловых и устьевых процессов. Чебоксары: Изд-во Чувашского государственного педагогического университета, 2006. С. 138–140.

3. Алексеевский Н.И. Сток и эрозия почв на водосборах как факторы экологической обстановки на реках / Н.И. Алексеевский, Н.И. Коронкевич, Р.С. Чалов, С.В. Ясинский // Известия АН. Серия географическая. 2000. № 1. С. 52–63.

4. Антропогенные воздействия на водные ресурсы России и сопредельных государств в конце XX столетия / Отв. ред. Н.И. Коронкевич, И.С. Зайцева. М.: Наука, 2003. 367 с.

5. Агроэкология / Под ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса. М.: Колос, 2000. 536 с.

6. Бойченко Э.А. Прогнозирование содержания биогенных элементов в стоке с сельскохозяйственных угодий / Э.А. Бойченко, Г.А. Чуян, О.П. Тур // Агрехимия. 1985. № 5. С. 73–79.

7. Кумани М.В. Оценка влияния сельскохозяйственного производства на сток органических и биогенных веществ в р. Псел // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 1. С. 85–90.

8. Никаноров А.М. Внутриводоемные процессы и контроль качества природных вод. Спб.: Гидрометеиздат, 1999. 156 с.

9. Кумани М.В. Способы регулирования почвенно-эрозионных процессов и гидрологического режима агроландшафтов Центрально-Черноземной зоны. Автореф. дис... д-ра с/х наук. Курск, 2003. 49 с.

10. Кумани М.В. Учет сезонной динамики биогенного загрязнения рек для оценки экологических рисков водопользователей / М.В. Кумани, Ю.А. Соловьева // Труды IV Междунар. конф. «Теория и практика экологического страхования». М.: НИЦ «Экопроект», 2009. С. 80–83.

11. Петин А.Н. Анализ и оценка качества поверхностных вод / А.Н. Петин, М.Г. Лебедева, О.В. Крымская. Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. 252 с.

12. РД 52.24.622–2001. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков: метод, указания. Спб.: Гидрометеиздат, 2002. 52 с.



Yu.A. Solov'eva, M.V. Kumani

## SEASONAL DYNAMICS FEATURES OF DISSOLVED NITROGEN FORMS IN MINOR AND MID-SIZE RIVERS OF THE CENTRAL BLACK EARTH REGION

Seasonal concentration dynamics of nitrate, nitrite and ammonium nitrogen in minor and mid-size rivers of the Central Black Earth Region is investigated. Similarities of seasonal concentration dynamics were detected and periods of maximum content of dissolved nitrogen forms in a stream runoff were emphasized. Seasonal ratios (as percent) of nitrogen forms was viewed and regularities of these ratios for rivers with watersheds intensive and soft anthropogenic influenced were revealed.

**Key words:** eutrophication, nitrate nitrogen, nitrite nitrogen, ammonium nitrogen, seasonal dynamics

# МОНИТОРИНГ состояния ВОДНОГО ОБЪЕКТА как ИСТОЧНИКА ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ в свете ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА

**Изучена пространственно-временная и сезонная динамика форм миграций тяжелых металлов по акватории Увдовского водохранилища, как основного источника питьевой воды г. Иваново (снабжается 80% населения города). Исследованы корреляционные зависимости между процессами комплексообразования ионов железа и меди и формами миграции превалирующих металлов, загрязняющих рассматриваемый водный объект. Оценен потенциальный экологический риск от загрязняющих соединений металлов на основе значения коэффициента токсичности ( $Tr^i$ ), учитывающего токсичность каждого металла и биопродуктивность водоема (BPI).**

## Введение

В соответствии с данными Государственного доклада [1] анализ качества поверхностных вод суши по бассейнам крупных рек показывает, что водные объекты на территории страны продолжают испытывать серьезную антропогенную нагрузку, выражающуюся в увеличении поступления в них загрязненных сточных вод из различных источников. На Волжский бассейн приходится более трети сброса сточных вод в России. Несмотря на высокую обеспеченность региона очистными сооружениями, эффективность их работы крайне низка. По результатам комплексной оценки качества поверхностных вод бассейна Волги в рязанской области от «слабо загрязненной» до «очень загрязненной».

Качество водной среды оценивается по содержанию приоритетных континентов,

**С.А. Царева\***,

кандидат химических наук, доцент кафедры коммерции, товароведения и экспертизы, ФГБОУ ВПО Российский государственный торгово-экономический университет, Ивановский филиал

в том числе по содержанию соединений тяжелых металлов (ТМ). Загрязнение ТМ наиболее опасно и в большинстве случаев определяется путем сопоставления величин в лового их содержания в воде с соответствующими показателями — предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) [2–5]. Такая оценка не всегда дает возможность получить надежную и объективную информацию об экологическом состоянии водоема и о негативном влиянии на здоровье человека. Причиной этого обусловлено тем, что различные формы одного и того же металла по-разному влияют на жизнедеятельность водных организмов, стимулируя, либо угнетая ее, токсичность водной среды в большинстве случаев не имеет прямой однозначной связи с общей концентрацией металлов [6]. Поэтому главным является экологический мониторинг водных объектов в свете изучения форм нахождения и процессов трансформации ТМ в поверхностных слоях воды и в сопредельных с водой средах.

Целью настоящей работы является исследование форм нахождения и процессов трансформации ТМ в поверхностных слоях воды одного из региональных водных объектов и в сопредельных с водой средах, а также оценка потенциального экологического риска от загрязняющих соединений металлов.

## Материалы и методы исследования

Объектом исследований выбрано Увдовское водохранилище, относящееся к поверхностным водным бассейнам Волги и являющееся основным источником водоснабжения г. Иваново (80% потребности воды). При исследовании экологического состояния Увдовского водохранилища (рис. 1) был выбран группой приоритетных металлов, в число которых включены Cu, Zn, Ni, Pb, Hg, Cr, Cd, Fe. Мониторинговые исследования проводились в течение четырех лет

\*Адрес для корреспонденции: zarew@rambler.ru



**Рис. 1. Схематический план Уводьского водохранилища.**

Рейоны отбор проб воды:

1. «Плотин»
2. «Кр соткинский плесс»
3. «д. Микшино»
4. «К н л»
5. «У д. М линники-Ив нцево»
6. «д. Рожново»
7. «У з лив Кувшин»
8. «д. Ив нково»

с 1995 по 1998 годы (далее по тексту годы I–V). Эти группы металлов выбраны не случайно, тому послужил ряд обстоятельств [7]:

- прссм трив емые металлы различаются между собой химическими свойствами, что сказывается на их поведении в водной среде;

- днные металлы относятся к рид-элементам, которые особо склонны к процессам комплексообразования и гидролизу, именно эти процессы являются доминирующими и другими процессами и конкурирующими между собой в закрытых водоемах.

- Металлы, участвующие в процессах комплексообразования и гидролизу можно разделить на следующие группы [2, 7]:

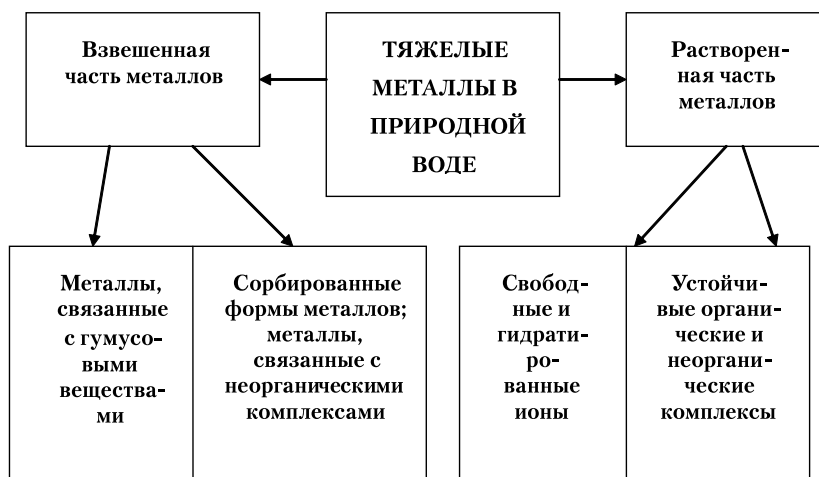
- металлы, образующие комплексные соединения преимущественно за счет координации с томми кислород лигандом ( $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Pb$ );

- металлы, образующие координационную связь в основном с томми азот лигандом ( $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ );

- многолентные металлы, обладающие сильно выраженными кислотными свойствами, находящиеся в водных растворах в виде кислородсодержащих ионов ( $Mo^{6+}$ ,  $Cr^{6+}$ ).

Металлы, входящие в состав указанных групп, проявляют различную способность к сорбции и взвешенным частицам. Так элементы первой группы мигрируют в водоемах в основном во взвешенном состоянии —  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Pb$ ; для элементов третьей группы —  $Mo$ ,  $Cr$  — наоборот, характерно преобладание растворенных форм. Металлы второй группы ( $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ) занимают промежуточное положение [3].

Экспериментальные исследования форм миграции металлов меди, никеля, цинка, хрома, свинца и марганца в поверхностных водах Уводьского водохранилища проводили по схеме, отраженной на рис. 2, в которой учтены химические свойства различных форм нахождения ТМ в водоеме. Выделение металлов проводили по стандартным методикам [8]. При литическом исследовании форм миграции металлов в водоеме были обнаружены взвешенные и растворенные частицы последних, причем взвешенная часть металлов предстает в виде комплексов и органических комплексов, растворенная часть не находится в виде свободных и гидратированных ионов, также устойчивых органических комплексов. После разделения металлов вышеуказанные формы и их оборотки соответствующими растворителями проводили методом тонно-сорбционной спектроскопии [8].



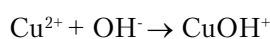
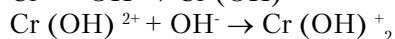
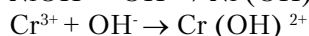
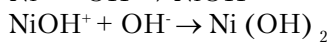
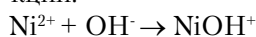
**Рис. 2. Схема определения форм миграции ТМ в поверхностных водах Уводьского водохранилища.**



## Результаты и их обсуждение

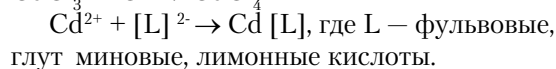
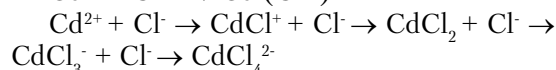
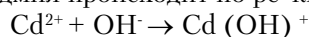
**В** табл. 1 приведены данные о концентрации ТМ, находящихся в различных формах в поверхностном слое воды Уводьского водохранилища.

Измерения показывают, что Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb, Hg мигрируют преимущественно в растворенной форме (61,9–88%). В абсолютном выражении содержание Cu составляет 14,27 мг/л, что превышает ПДК для рыбохозяйственных водоемов в 14 раз. Минимальная доля растворенной формы Fe составляет 26% в лового содержания. Катионная форма, представляемая главными образцами свободными катионами и гидроксиформами, с учетом высокого значения окислительно-восстановительного потенциала для поверхностных слоев воды [9] составляет для Cu, Ni и Cr ~ 50%, для Cd 36%, для остальных металлов 6–16%. Отметим, что для жизни водных организмов и человека наиболее опасны именно катионная форма данного элемента, причем для одного из наиболее токсичных элементов, именно Hg, катионная форма составляет всего 6% в лового содержания. Образованию свободных катионов и гидроксиформ при значениях pH, характерных для данного объекта исследований  $7 < \text{pH} < 9$ , происходит в результате реакций:



**Ю. В. Царев,**  
кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Ивновский государственный химико-технологический университет

Согласно [9] кадмий в основном существует в виде  $\text{Cd}^{2+}$  (30–80% в лового содержания),  $\text{CdCl}^+$  (1–5% в лового содержания),  $\text{CdL}$  (4–50%). Образованию указанных форм кадмия происходит по реакциям:



Сопоставление экспериментальных результатов с опубликованными данными для бассейна Волги [10, 11] показывает, что концентрация металлов в ионной форме в воде Уводьского водохранилища не превышает значений в Волге (за исключением Cu, концентрация которого в ионной форме в среднем в 8 раз выше, чем в воде Куйбышевского водохранилища). К примеру, в Цимлянском водохранилище установлен ряд по способности металлов мигрировать в форме ионов  $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu}$  [12].

Исходя из выше приведенного ряда заключили, что Zn и Cd относятся к наиболее токсичным металлам. Для нашего объекта исследований можно привести подобный ряд:  $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Hg}$ . Следовательно, для экосистемы Уводьского водохранилища наиболее токсичными металлами являются Cr, Ni, Cu, Pb.

Важным вкладом в регулирование миграции металлов в водоеме является процесс комплексирования, что согласуется с результатами исследований [13]. При относительном постоянстве общего содержания металлов наблюдается довольно существенное различие в содержании катионных и свя-

**Таблица 1**

**Формы миграции ТМ в поверхностных водах Уводьского водохранилища (мкг/л /% к общему содержанию)**

Металл	Общее (валовое) содержание, мкг/л	Сод-е растворенных форм, мкг/л /% от общего содержания	Сод-е катионной формы в составе раствора, мкг/л /% от общего содержания	Сод-е взв. формы, мкг/л /% от общего содержания	Сод-е в составе гумуса (взв.), мкг/л /% от общего содержания	ПДК <sub>р.х.</sub> мкг/л
Медь	19,900	14,270/71,7	8,500/43	5,63/28,3	4,840/24,3	1,0
Цинк	23,800	15,710/66,0	3,200/13	8,09/34,0	1,850/7,7	10,0
Никель	16,700	11,510/68,9	8,000/48	5,19/31,1	0,740/4,4	10,0
Хром	26,500	18,260/68,7	14,000/53	8,24/31,3	3,290/12,4	20,0
Кадмий	0,560	0,410/73,7	0,200/36	0,15/26,3	0,060/10,7	5,0
Свинец	5,000	3,090/61,9	2,500/50	1,91/38,1	0,950/19,0	100,0
Ртуть	0,067	0,059/88,0	0,004/6	0,008/12,0	0,002/2,9	0,1
Железо	186,000	48,360/26,0	25,000/13	137,64/74,0	83,470/44,8	100,0

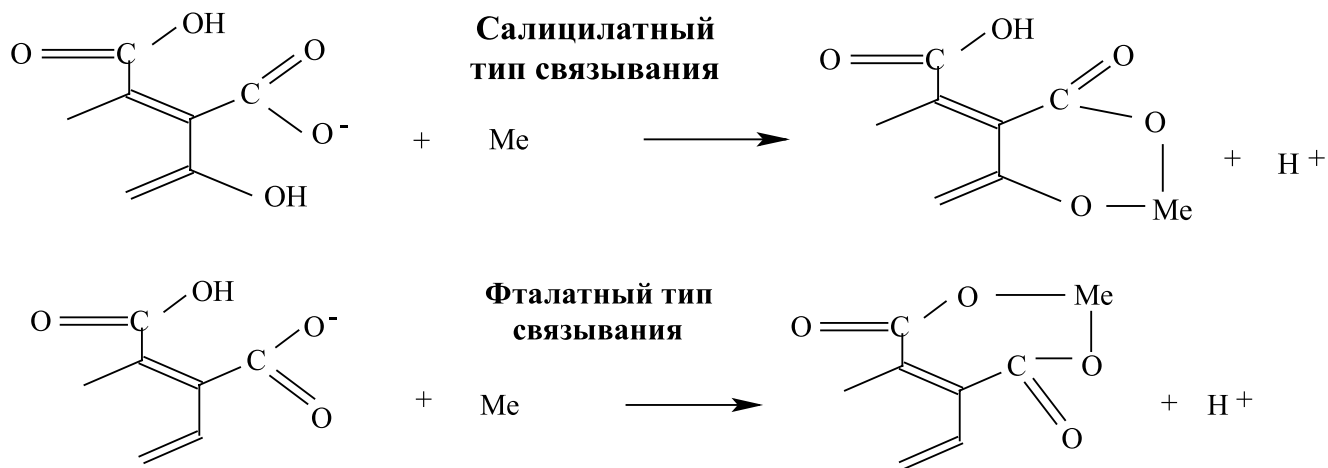


Рис. 3. Химизм связывания ТМ с ФК [7].

зненных форм металлов. Так, например, Fe практически полностью находится в связанном виде (87% от содержания растворенных форм), в то время как Cu, Ni, Cr, Cd, Pb присутствуют и связанными, и свободными (катионными) формами. Как отмечалось в [10] до 80% растворенных органических веществ в природных водах присутствуют фульвокислоты (ФК). Из последнего следует, что в водном растворе имеет место конкурентное связывание основного лиганда ФК многими металлами.

Связь металлов с ФК осуществляется по флуктуационному и салицилатному типу [7]:

Вклад каждого из них может быть оценен на основании значений констант устойчивости и равновесных концентраций ионов металлов:

$$C_{\text{ФК}} = [\text{Ф}] + [M_1\text{Ф}] + [M_2\text{Ф}] + \dots = [\text{Ф}] \cdot \{1 + \beta_1 \cdot [M_1] + \beta_2 \cdot [M_2] + \dots\} = [\text{Ф}] \cdot \beta_1 + \beta_1 \cdot C_{M1} + \beta_2 \cdot C_{M2} + \dots \beta,$$

где  $[\text{Ф}]$  — концентрация свободных фульват-ионов;  $[M_1\text{Ф}]$ ,  $[M_2\text{Ф}]$  — концентрации комплексов металлов  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  и т.д. с фульват-ионами;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  — константы устойчивости комплексов  $[M_1\text{Ф}]$ ,  $[M_2\text{Ф}]$  и т.д.

Однако для приближенной оценки вклада каждого металла в комплексность органического вещества, можно равновесные концентрации  $[M_i]$  заменить общей концен-

трацией  $C_{M_i}$  [14]. Отметим, что константы устойчивости приняты из различных работ [15–18] и не всегда для одинаковых условий. Тем не менее, использованные константы устойчивости отражают порядок комплексирования и могут быть использованы для качественной оценки процессов в системе.

Из этого приближенного расчета следует, что ионы железа должны быть полностью комплексованы, что соответствует данным химического анализа воды (табл. 1). Аналогично к ртуть и бродятся и для ионов меди. Таким образом, приближенная оценка показала, что с этими устойчивыми комплексами являются фульватные комплексы Fe и Cu. Кроме того, можно констатировать, что формы миграции металлов находятся в определенной зависимости от процессов комплексирования ионов железа.

Отмеченный факт проиллюстрирован проследившем в зависимости концентрации ртутных металлов от концентраций связанных Fe и Cu. Оценку влияния связанного железа и связанной меди на содержание остальных металлов произведено по коэффициенту корреляции, рассчитанному с помощью программного пакета «MicroCalc Origin» Version 8.0.

Из представленных данных и бродятся отчетливо корреляция между концен-

Таблица 2

Константы устойчивости комплексов металлов и концентрации металлов в природной воде

Металл	$\beta$	$C \cdot 10^{-6}$ , моль/л	$C \cdot \beta$
Fe	$2 \cdot 10^{11}$	3,3	$6,6 \cdot 10^5$
Ni	$1,5 \cdot 10^7$	0,28	4,2
Cu	$5 \cdot 10^8$	0,31	$1,55 \cdot 10^2$
Zn	$2 \cdot 10^2$	0,37	$0,74 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3

Значение коэффициентов корреляции влияния связанного железа и связанной меди на содержание превалирующих металлов

Fe		Cu	
Металл	Значение коэффициента корреляции, r	Металл	Значение коэффициента корреляции, r
Zn	-0,47	Zn	0,29
Cu	0,14	Fe	0,14
Cr	0,94	Cr	0,37
Pb	0,80	Pb	0,53
Ni	-0,59	Ni	-0,73
Hg	-0,53	Hg	-0,79
Cd	-0,29	Cd	-0,70

циями связанного Fe и связанных Cr и Pb. Отмеченный эффект объясняется стремлением коэффициента корреляции для указанных металлов к единице. Зависимость концентраций связанного железа от концентраций связанных Ni и Hg имеет тенденцию обратного хода, т.е. при увеличении концентрации связанной формы железа концентрация связанного Ni и Hg уменьшается, что характерно для конкурентно протекающих реакций типа лигандного обмена. Корреляция между концентрацией связанного железа и концентрацией связанных Cu, Zn, Cd показывает, что прямая связь между этими элементами либо отсутствует (значение r незначительно), либо слабо выражена.

Изучение влияния связанной Cu на содержание в водоеме острых металлов (табл. 3) показывает, что выявляется зависимость между концентрацией связанной Cu и связанного Cd (значение  $r = 0,703$ ). Менее отчетливо прямая зависимость наблюдается между содержанием связанной меди и связанного Pb (значение  $r = 0,53$ ). Зависимость содержания связанной Cu и связанных Ni и Hg имеет тенденцию обратного хода (значение r, соответственно,  $-0,73$  и  $-0,788$ ), т.е. при увеличении концентрации связанной формы меди концентрации связанных Ni и Hg уменьшаются. Отмеченный эффект логичен с точки зрения зависимости концентрации связанного Fe и концентраций связанных Ni и Hg. Для острых металлов указанная зависимость не проявляется.

Таким образом, мы попытались изучить влияние связанного железа и связанной меди на содержание острых металлов. Отмечена прямая зависимость связанного железа и связанного Cr и Pb, также связан-

**Ключевые слова:**

Экологический мониторинг, формы миграции тяжелых металлов, потенциальный экологический риск

ной Cu и связанного Cd. Наблюдается обратная зависимость концентраций связанных железа и меди от концентраций Ni и Hg.

Данные табл. 1 отражают и тот факт, что гумусовые соединения взвешенной природы играют решающую роль в процессах миграции металлов в водоеме. Последнее объясним тем, что гумусовые вещества взвешенной природы составляют большую часть взвесей. В острые периоды и турбулентных блюдений они органичались в исследовании форм миграции металлов и взвешенной и растворенной части металлов.

Сопоставление и турбулентных блюдений с опубликованными данными исследований форм миграции металлов в фоновых условиях [4, 5, 9] позволяет сделать заключение о том, что Cu, Zn, Hg, Cd, Ni как в фоновых водотоках, так и в воде Увельского водохранилища мигрируют преимущественно в растворенной форме (соответственно, 72, 66, 88, 74, 69% в ловой концентрации). Для острых металлов подобное сходство не наблюдается. Благоприятные тенденции для водных экосистем, связанные с уменьшением во времени доли растворенной формы в воде, наблюдаются только для Zn, Cr, Cd и Hg. Для острых элементов четко выражено снижение растворенных форм отсутствует.

Общая особенность, характерная для межфазового распределения всех металлов, состоит во влиянии временного фактора. В периоды межсезонных водообменов (ручья весна) увеличилась доля металлов, связанных с растворенными веществами. Более детальный анализ межфазового распределения металлов по квадратам водоема целесообразно проводить с учетом влияния физико-химических условий водной среды.

Имеется довольно много публикаций в отечественной и учной литературе, посвященных описанию загрязнения вод ТМ, однако отсутствуют интегральные показатели, характеризующие комплексное загрязнение водоема соединениями металлов.

Хорошо известным является факт, что чувствительность организмов к токсичным веществам варьирует в зависимости от химических и биологических показателей [19–21]. Одним из главных параметров является биологическая продуктивность водоема [22]. Все металлы связаны со степенью биопродуктивности следующим образом: негативное действие токсичных металлов увеличилось с уменьшением биопродуктивности в порядке  $Hg > Cd > Co > Pb > Ni > Cu > Zn$ , наибольший эффект отмечен для  $Hg$  [23]. Биопродуктивность водоема определяется по предложенной в [22, 23] зависимости биопродуктивности водоема от содержания общего фосфора в воде, который используется как показатель трофического уровня водоема.

Нормативное значение ВРІ принимается равным 5 [22, 23]. Потенциальный экологический риск ( $E_r^i$ ) подсчитывается, как произведение коэффициента токсичности и коэффициента загрязнения ( $C_i^j$ ) какой-либо среды водной экосистемы. Значения индекса экологического

риска (RI) определялись как сумма  $E_r^i$  для отдельных металлов. Коэффициент загрязнения водной поверхности ( $C_i^j$ ) определялся, как отношение концентрации загрязняющего вещества в воде к фоновой концентрации данного вещества в водоеме.

Несмотря на то, что с интересом оцениваются потенциал экологического риска и индекс экологического риска за весь период исследований для различных форм миграции металлов в Увельском водохранилище. Для прогнозирования состояния его экосистемы использовались следующие классификация индекса экологического риска RI:

- $RI < 150$  – низкий экологический риск;
- $150 \leq RI < 300$  – умеренный экологический риск;
- $300 \leq RI < 600$  – значительный экологический риск;
- $RI \geq 600$  – высокий экологический риск.

Табл. 4 включает результаты расчета потенциального экологического риска и индекса экологического риска от воздействия металлов, находящихся в растворенной и взвешенной формах. Сомнительно опускать для экосистемы водоема создается угроза, находящийся в растворенной форме поскольку значение потенциального

**Таблица 4**

**Данные расчета потенциального экологического риска ( $E_r^i$ ) и индекса экологического риска (RI) воздействия металлов различных форм миграции**

Металл	Форма миграции	I год		II год		III год		IV год	
		$E_r^i$	%	$E_r^i$	%	$E_r^i$	%	$E_r^i$	%
Цинк	Растворенная	0,3	0,1	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2
	Взвешенная	0,1	0,3	0,3	1,5	0,7	0,2	0,3	0,1
Никель	Растворенная	11,0	1,9	18,0	17,3	8,4	6,7	7,3	6,0
	Взвешенная	2,6	6,5	3,0	15,5	3,2	0,8	3,3	1,4
Медь	Растворенная	4,3	0,8	2,2	2,1	1,5	1,2	2,7	2,2
	Взвешенная	2,3	5,8	1,4	7,3	0,8	0,2	2,3	1,0
Свинец	Растворенная	40,0	7,2	7,9	7,6	12,6	10,1	15,5	12,6
	Взвешенная	4,8	12,0	3,6	18,7	4,6	1,2	2,6	1,1
Кадмий	Растворенная	<b>493,0*</b>	<b>90,0</b>	<b>61,0</b>	<b>58,7</b>	<b>52,0</b>	<b>41,5</b>	<b>92,4</b>	<b>75,3</b>
	Взвешенная	<b>30,0</b>	<b>75,0</b>	<b>11,0</b>	<b>57,0</b>	13,2	3,5	33,0	14,2
Ртуть	Растворенная	-	0	14,5	14,0	50,5	40,2	4,5	3,7
	Взвешенная	-	0	0,0	0,0	<b>360,0</b>	<b>94,1</b>	<b>191,7</b>	<b>82,2</b>
RI	Растворенная	548,6	100	103,9	100	125,4	100	122,7	100
	Взвешенная	39,8	100	19,3	100	382,5	100	233,2	100

\*Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные значения риска для взвешенных и растворенных форм.

экологического риска ( $Er_{Cd}^i$ ) для полученных данных исследований достигет 493 (включен в индекс экологического риска 90%), для ртути, связанной со взвешенными веществами значение ( $Er_{Hg}^i$ ) потенциального экологического риска достигет 360,0 (включен в индекс 94,1%). Загрязнение Увдовского водохранилища соединениями металлов может быть сопряжено значительным количеством патологий у гидробионтов. Последнее объяснимо высоким значением индекса экологического риска (RI) (данные величин составляют, соответственно, в I, II, III, IV годах исследований по результатам воздействия растворенных форм металлов — 548,6; 103,9; 125,4; 122,7; в результате воздействия взвешенных форм — 39,8; 19,3; 382,5; 233,2).

Таким образом, по расчетным параметрам можно оценить степень превалирующего воздействия растворенных или находящихся во взвешенном состоянии ТМ в различных временных периодах. Степень воздействия металлов, находящихся в растворенной форме на экосистему Увдовского водохранилища такова, что в течение всего периода исследований характерен низкий экологический риск, за исключением I года (значение индекса экологического риска  $300 < RI < 600$ ). Металлы, находящиеся во взвешенной форме, менее токсичны для водной экосистемы, поскольку значение индекса экологического риска меньше 150. В I и II годах для экосистемы водохранилища при воздействии металлов, связанных со взвешенными веществами, характерен низкий экологический риск.

После закрытия канала Волг-Увдов в III году исследований степень воздействия металлов, находящихся во взвешенной форме, увеличился до возможного возникновения умеренного экологического риска ( $RI = 233,2$ ) и значительного экологического риска ( $RI = 382,5$ ). Прогнозируемое состояние водоема на основе научных данных по расчетным параметрам, заключаем, что в экосистемах Увдовского водохранилища может возникнуть умеренный экологический риск для гидробионтов. Только в случае проявления номалий по загрязнению водоема соединениями металлов возможны возникновения значительного и высокого экологического риска патологий у гидробионтов.

## Заключение

Таким образом, при литическом исследовании форм миграции металлов в водоеме были обнаружены взвешенные и рас-

творенные частицы последних, причем взвешенная часть металлов предстает в виде комплексов и органических соединений, растворенная часть находится в виде свободных и гидратированных ионов, также устойчивых органических комплексов.

Измерения показывают, что соединения Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb, Hg мигрируют преимущественно в растворенной форме (61,9–88%). В абсолютном выражении содержание Cu составляет 14,27 мг/л, что превышает ПДК для рыбохозяйственных водоемов в 14 раз. Минимальная доля растворенной формы Fe составляет 26% в ледовый период. Катионная форма для поверхностных слоев воды составляет для Cu, Ni и Cr ~ 50%, для Cd 36%, для остальных металлов 6–16%.

Приближенные оценки показывают, что самыми устойчивыми комплексами являются фульватные комплексы Fe и Cu. Кроме того, можно констатировать, что формы миграции металлов находятся в определенной зависимости от процессов комплексобразования ионов железа. Наблюдается отчетливая корреляция между концентрациями связанного Fe и связанных Cr и Pb.

Для выявления потенциального экологического риска, связанного с загрязняющими соединениями металлов для гидробионтов, определялись значения коэффициента токсичности ( $Tr^i$ ), учитывая токсичность к жидкому металлу и биопродуктивность водоема (BPI). Сомнительную серьезную опасность для экосистемы водоема создают номалии, находящиеся в растворенной форме, поскольку значение потенциального экологического риска ( $Er_{Cd}^i$ ) для полученных данных исследований достигет 493 (включен в индекс экологического риска 90%), для ртути, связанной со взвешенными веществами значение ( $Er_{Hg}^i$ ) потенциального экологического риска достигет 360,0 (включен в индекс экологического риска 94,1%).

## Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 году. Сводный доклад Министерств природных ресурсов и экологии Российской Федерации URL: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/detail.php?ID=128153>
2. Линник П.Н. Формы существования, основные закономерности превращений и биологическая роль соединений тяжелых металлов в природных водах // П.Н. Линник, Б.И. Невинцев, Л.П. Бургинский // Водные ресурсы. 1987. № 5. С. 84–95.

3. Линник П.Н. Формы и хождения и основные закономерности миграции приоритетных тяжелых металлов в поверхностных водах суши (на примере водоемов и водотоков Украинской ССР): Дис... д-р . хим. н ук. Киев, 1990. 480 с.
4. Цеврев С.А. Антропогенное влияние на Уводьское водохранилище и проблемы подготовки питьевой воды для г. Иваново / С.А. Цеврев, Ю.В. Цеврев, В.И. Гриневич // Инженерная экология, 2000. № 6. С. 47–58.
5. Цеврев С.А. Формы и хождения металлов в воде и донных отложениях / С.А. Цеврев, В.И. Гриневич, В.В. Костров, Т.А. Чесноков // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 1. С. 62–66.
6. Вилигур К.С. О содержании микроэлементов в водах рек Ленинградской ССР / К.С. Вилигур, В.И. Мурвский // Гидрохим. мтери лы. 1978. Т. 71. С. 21–25.
7. Мур Дж.В., Рм мурти С. Тяжелые металлы в природных водах / Дж.В. Мур, С. Рм мурти. М.: Мир. 1987. 234 с.
8. УМИ-87 Унифицированные методы исследования вод. Часть 1, кн. 2, 3. Методы химического анализа вод. М.: СЭВ. 1987. 127 с.
9. Линник П.Н. Формы миграции металлов в поверхностных водах. Линник П.Н., Нбивец Б.И. Л.: Гидрометеозд т. 1986. 284 с.
10. Веницинов Е.В. Сезонные изменения форм и хождения тяжелых металлов в водах и донных отложениях Куйбышевского водохранилища / Е.В. Веницинов, Е.Ю. Ершов, А.Г. Кочрян, Е.П. Серенья // Водные ресурсы. 2005. Т. 30. № 1. С. 443–451.
11. Долотов А.В. Оценка загрязнения тяжелыми металлами водоемов питьевого назначения (на примере Уводьского водохранилища) / А.В. Долотов, М.В. Гпеев // Экология человек . 2009. № 1. С. 15–19.
12. Голубов Н.В. Тяжелые металлы в Цимлянском водохранилище. Дис... к нд. минер л. н ук. Ростов-н -Дону. 1995. 177 с.
13. Линник П.Н. Комплексобработка способность природных вод и методы ее определения.

- Гидрохимические мтери лы. Том VI. Мониторинг, с моочищение и м тем тическое моделирование к -честв воды водных объектов. Л.: Гидрометеозд т. 1989. С. 78–101.
14. Прокофьев А.К. Химические формы Hg, Cd и Zn в природных водных средах. // Успехи химии. 1991 Т 1., Вып. 1. С. 54–84.
15. Гончаров Т.О. Изучение форм существования и закономерностей распределения Ni в водных объектах: Автореф. дисс... к нд. хим. н ук. Ростов-н -Дону: ГХИ, 1980. 20 с.
16. Инцкервели Л.Н. Исследование и определение форм железа в природных водах. Автореф. ... дисс. к нд. хим. н ук. М.: ГЕОХИ. 1975. 31 с.
17. Schnitzer M. Organo-metallic interactions in soils; 5. Stability constants of Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. Fulvic acid complexes / Schnitzer M., Skinner S.I.M. // Soil Sci. 1966. V. 102. № 6. P. 361–365.
18. Schnitzer M. Stability constants of Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>. Fulvic acid complexes / Schnitzer M., Skinner S.I.M. // Soil Sci. 1967. V. 103. № 4. P. 247–252.
19. Никоров А.М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. / А.М. Никоров, А.В. Жулидов Л.: Гидрометеозд т. 1991. 246 с.
20. Кшулин Н.А. Реакция сиговых рыб на загрязнение субарктических водоемов тяжелыми металлами: Автореф. дисс. ... к нд. биол. н ук. М. 1984. 25 с.
21. Комровский В.Я. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграция, накопления, токсичность для гидробионтов (обзор) / В.Я. Комровский, Л.Р. Полищук // Гидробиологический журнал. 1981. Т. XVIII. № 5. С. 71–79.
22. Hakanson L. The quantitative impact of pH bioproduction and Hg-contamination on the Hg-content in fish (pike) // Environ. Poll. Ser. B. 1980. V. 1 (4), P. 285–304.
23. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach // Water Res. 1980. V. 14. P. 975–1001.



S.A. Tsareva, Yu.V. Tsarev

## CONDITION MONITORING OF A WATER BODY AS WATER CONSUMPTION SOURCE FOR ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT

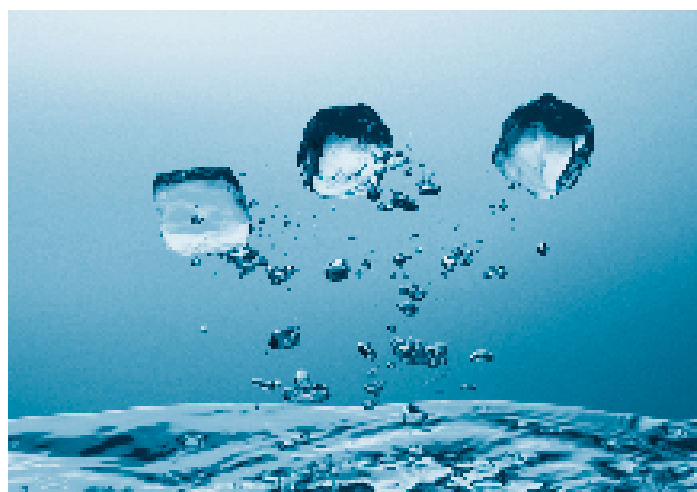
Spatial-temporal and seasonal dynamics of heavy metal migration forms in the Uvod'skoe reservoir which is basic water consumption source of Ivanovo town. Correlation dependences were investigated between processes of iron and cuprum complexation and migration forms of dominating metals polluting the water body. Potential environmental risk was estimated based on toxic coefficient which takes into account each metal toxicity and reservoir bioproductivity.

**Key words:** environmental monitoring, migration forms of heavy metals, potential environmental risks

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ окисление СТОЧНЫХ ВОД **АНИЛИНОКРАСОЧНОЙ** ПРОМЫШЛЕННОСТИ и ПРИМЕРЕ УДАЛЕНИЯ из НИХ КРАСИТЕЛЯ прямого оранжевого 2Ж

Технологические процессы в анилинокрасочной промышленности являются одними из наиболее токсичных, многие аминосоединения обладают канцерогенным действием и могут вызывать у человека опухоли, отравления и т.д.

На основании проведенных экспериментов заключили, что анодное окисление, может быть использовано для очистки сточных вод, содержащих краситель оранжевый 2Ж. Скорость разрушения молекул красителя зависит от потенциала анода, который определяет концентрацию активных форм кислорода в растворе.



## Введение

Электрохимические методы очистки сточных вод находят всё более широкое применение [1]. Они относятся к физико-химическим процессам очистки водных систем, отличаются многостадийностью и относительной сложностью происходящих в процессе водоочистки физико-химических явлений. Механизм и скорость протекания отдельных стадий зависят от многих факторов, выявление влияния и правильный учет которых необходимы для оптимального конструирования электролизеров и рационального ведения процессов очистки воды [2].

В России электрохимические способы, основанные на анодном окислении или катодном восстановлении, применяются для очистки сточных вод от цинков

**В.В. Кузнецов\***,

кандидат химических наук, доцент, ФГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**Е.Н. Михеева,**

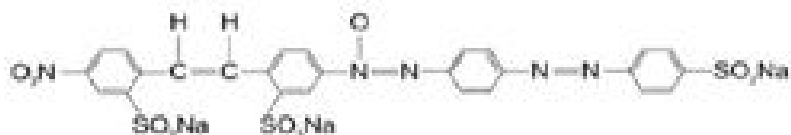
спирант, ФГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

и предприятий машиностроительного и металлургического профиля, для удаления красителей [3] и поверхностно-активных веществ [4] из сточных вод предприятий легкой промышленности и предприятий по производству товаров бытовой химии, также для электрохимического извлечения меди и других цветных, также драгоценных металлов из высоко- и малоконцентрированных сточных вод [5].

Технологические процессы в анилинокрасочной промышленности являются одними из самых токсичных в мире, т.к. многие аминосоединения обладают канцерогенным действием и могут вызывать у человека опухоли, отравления, дерматиты и экземы [6, 7]. Наиболее применимыми для окраски текстильных изделий являются красители, которые растворяются в воде и непосредственно окрашивают волокна животного происхождения в слабощелочной или

\*Адрес для корреспонденции: Vitkuzn1@mail.ru

нейтральной среде. Эти кривые называются прямыми. Одним из таких кривых является прямая орнжевый 2Ж. Он предпочтен для крашения и турельного шелка и бумги, хлопкового и вискозного волокон и изделий из них [8], имеет следующую структуру:



Целью настоящей работы явилось установление возможности анодного окисления крашителя орнжевого 2Ж с целью очистки сточных вод от него.

## Материалы и методы исследования

Окисление раствора, содержащего крашитель орнжевый 2Ж, проводили в анодном пространстве электрохимической ячейки. Для отделения катодит и анолит использовали керамическую дифрагму (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). pH раствора, подвергнувшегося анодному окислению, изменяли в пределах 0,0–2,0.

В качестве материала анода были использованы ОРТА, диоксид свинца, платинированный титан. Ряд опытов был проведен в ячейке без отделения катодного и анодного пространств.

Вольтамперметрические исследования проводили в стандартной трехэлектродной ячейке. Поляризацию рабочего электрода осуществляли с помощью цифрового потенциостата ИРС – Про. В качестве вспомогательного электрода использовали платинированные пластины (S = 2 см<sup>2</sup>); электрод сравнения – хлоридсеребряный.

Эффективность окисления крашителя оценивали визуально и путем получения спектров поглощения с использованием регистрирующего спектрометра SF – 2000 в видимой области.

## Результаты и их обсуждение

В предварительных опытах, проведенных с использованием анода из платинированного титана (pH 1,5), было обнаружено исчезновение окраски анолит в ходе электролиза, которое подтверждается сня-

тием спектров поглощения (рис. 1, кривые 1–5). В конечном итоге процесс электроокисления приводит к неокрашенным продуктам (рис. 1, кривая 5).

Зависимость концентрации крашителя, рассчитанной на основании изоконбер при λ = 480 нм, от времени электролиза достаточно сложная (рис. 2) и не позволяет однозначно определить порядок реакции по крашителю. Ее характер свидетельствует о том, что с увеличением времени электролиза скорость разрушения крашителя возрастает. Можно предположить, что процесс электроокисления крашителя орнжевого 2Ж протекает с участием кативных форм кислорода (например, HO<sup>•</sup>, HO<sub>3</sub><sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> и т.д.), концентрация которых в растворе с увеличением времени проведения процесса возрастает. По этой причине возрастает и скорость разрушения молекул крашителя.

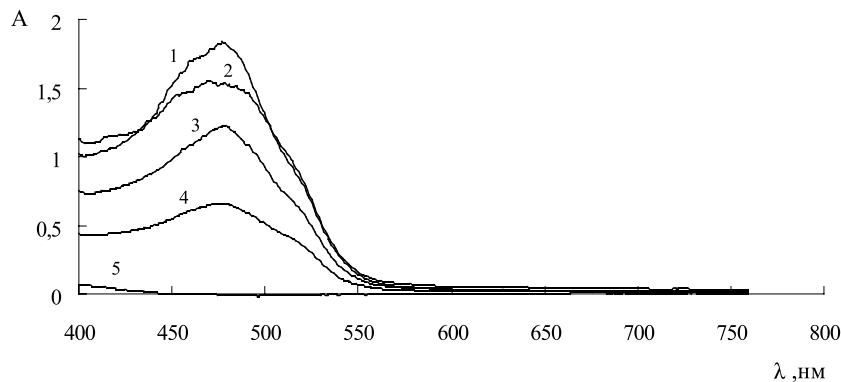
На ОРТА поляризационные кривые в растворах, содержащих и не содержащих крашитель орнжевый 2Ж, практически совпадают (рис. 3). Это может являться доказательством того, что сами молекулы крашителя не вступают в электрохимическую реакцию окисления (в этом случае следовало бы ожидать появления анодных токов, соответствующих процессу окисления крашителя). Кроме этого, практическое совпадение поляризационных кривых свидетельствует о том, что на Pt/Ti-электроде не происходит существенной адсорбции крашителя или процессов его электроокисления (в этом случае следовало бы ожидать торможения анодного процесса вследствие блокировки рабочей поверхности электрода адсорбтом). Адсорбция молекул крашителя, по-видимому, незначительна по той причине, что в его структуре присутствуют электроноакцепторные группы (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), снижающие электронную плотность бензольного кольца. Электронные пары в том числе в значительной степени делюализованы по системе сопряженных р-связей, что также уменьшает вероятность сильной адсорбции на поверхности электрода. Совпадение вольтамперных кривых в растворах, содержащих и не содержащих крашитель, также свидетельствует в пользу непрямого окисления молекул крашителя кативными формами кислорода, образующимися в растворе в процессе электролиза.

Количество кативных форм кислорода, образующихся в реакции анодного выделения O<sub>2</sub>, зависит от потенциалов при

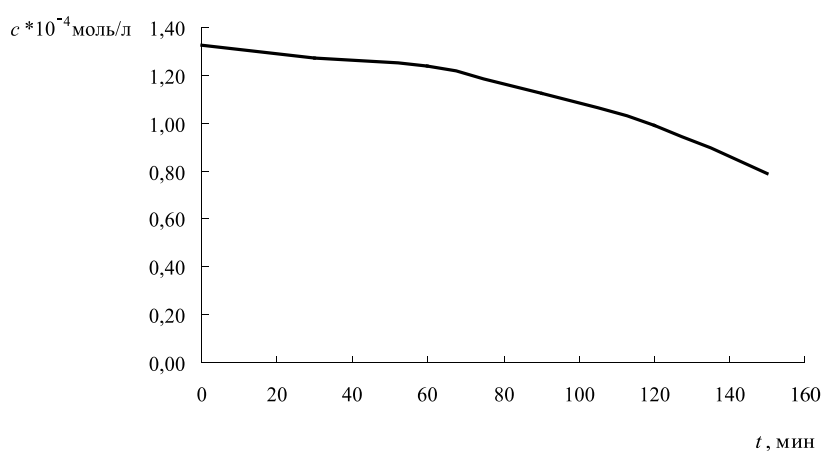
**С.Е. Ляшенко,**  
кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии, ФГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**А.В. Колесников,**  
кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

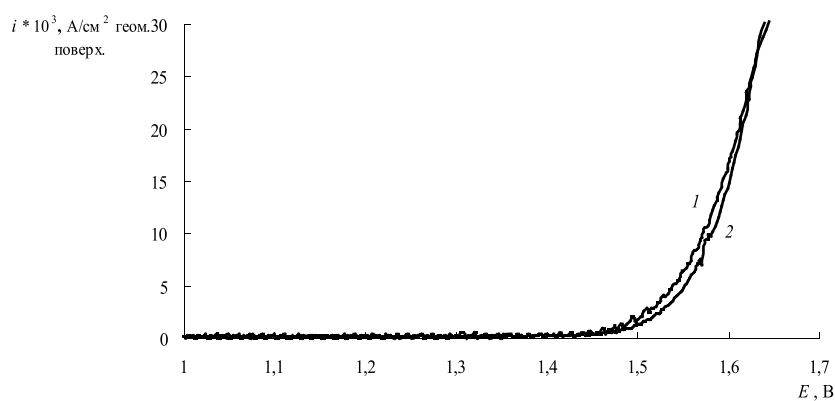




**Рис. 1.** Спектры поглощения раствора, подвергающегося электролизу (рН 1,5;  $V = 100$  мл;  $i = 0,5$  А/см<sup>2</sup> геом.пов-ти Pt). Время электролиза (мин.): 1—0, 2—30, 3—60, 4—90, 5—120.



**Рис. 2.** Зависимость концентрации красителя оранжевого 2Ж от времени проведения электролиза. Анод — платинированный титан;  $i = 0,5$  А/см<sup>2</sup> геом.пов-ти Pt.



**Рис. 3.** Поляризационные кривые в растворе, содержащем (кривая 1,  $c = 0,1$  мг/л) и не содержащем (кривая 2) краситель оранжевый 2Ж. Фоновый раствор содержал 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ .

н ложении внешней поляризации, который, в свою очередь, зависит от мтери л нод . По этой причине было исследовано окисление красителя оранжевого 2Ж на различных анодных материалах (ОРТА, Pt/Ti, PbO<sub>2</sub>), характеризующихся разными потенциалами выделения кислорода (рис. 4).

Скорость разрушения красителя коррелирует с потенциалом анода в процессе электролиза — чем положительнее его значение, тем быстрее происходит обесцвечивание. На исследованных анодных материалах эта скорость снижается в ряду  $PbO_2 > Pt/Ti > ОРТА$ , что подтверждает выдвинутое предположение об участии активных форм кислорода в процессе обесцвечивания красителя оранжевого 2Ж.

Состав продуктов окисления красителя должен быть исследован в дальнейшем. Исходя из литературных источников [9], можно предположить образование неокисленных хинонов, что, в частности, подтверждается проведением качественных реакций согласно [10]. По результатам измерения рН до и после электроокисления было определено, что при окислении одной молекулы красителя образуется 6 ионов  $H^+$ .

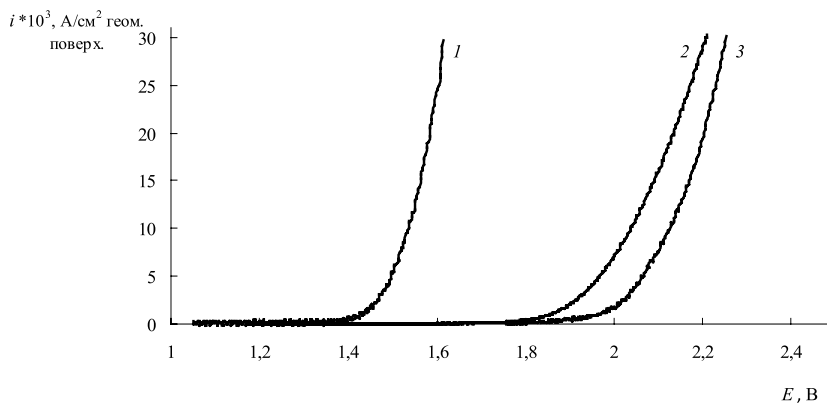
## Заключение

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что анодное окисление может быть использовано для очистки сточных вод, содержащих краситель оранжевый 2Ж. Скорость разрушения молекул красителя в первую очередь зависит от потенциала анода, который определяет концентрацию активных форм кислорода в растворе. Для проведения процесса обесцвечивания красителя предпочтительно использовать аноды из диоксида свинца. Выяснение состава продуктов окисления требует проведения дополнительных исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения 14.В37.21.0797 по мероприятию 1.1 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.*

## Литература

1. Мейоров С.А., Электрохимическая очистка сточных вод промышленных предприятий /



**Рис. 4. Анодные поляризационные кривые в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на различных электродных материалах. Материал электрода: 1 – ОРТА, 2 – Pt/Ti, 3 – PbO<sub>2</sub>.**

С.А. Мейоров, Ю.А. Седов, Ю.А. Прухин // Водочистка. 2011. № 12. С. 45–49

2. Вигдорович В.И., Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов / В.И. Вигдорович, Н.В. Щель, И.В. Зарпин // Энциклопедия инженер-химик. 2010. № 6. С. 28–32

3. Pepio Montserrat, Empirical models for the decoloration of dyes in an electrochemical batch cell / Pepio Montserrat, M. Carmen Gutierrez-Bouzan

**Ключевые слова:** экология, очистка сточных вод, органические примеси, электрохимия, кристаллы

// Industrial & engineering chemistry research. 2011. V 50, N 15, C. 8965–8972

4. Basha C., Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent / C. Basha Ahmed, P.A. Soloman, M. Velan, Miranda Lima Rose, N. Balasubramanian, R. Siva // Journal of Hazardous Materials. 2010. V 176. N 1–3. P. 154–164.

5. Britto-Costa Pedro H., Electrochemical Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions Using a Modulated Current Method / H. Britto-Costa Pedro, A.M. Ruotolo Luis // Separation Science and Technology. 2011. V 46. N 7. P. 1205–1211.

6. Липкин И.Л., Канцерогенные вещества в нитрококровой промышленности и меры профилактики / И.Л. Липкин // Гигиена труда и профпатология. 1962. № 6. С. 17–23

7. Тёмкин И.С., Опухоли мочевого пузыря, вызванные канцерогенными минеральными соединениями. М.: Государственное издательство медицинской литературы МЕДГИЗ. 1957. 264 с.

8. ГОСТ 26023–83 М.: ИПК Издательство стандартов. 2002. 1 с.

9. Мейер В., Х. Лунд., Органическая электрохимия. М.: Химия. 1988. С. 470–500

10. Фейгель Ф., Канцерогенные и токсичные органические вещества. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1962. С. 283–287

V.V. Kuznetsov, E.N. Mikheeva, S.E. Lyashenko, A.V. Kolesnikov

## ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF WASTE WATER OF DYE-MAKING INDUSTRIES USING AS AN EXAMPLE REMOVAL OF ORANGE DYE (2 ZH)

Dye industrially applicable processes are among the most harmful because majority amino compounds are cancer-causing and liable to cause tumors, toxication, etc. Results of this study demonstrate that anode oxidation can be available for treatment of waste water containing orange dye (2 Zh). The fracture speed of the dye molecule depends on anode potential associated with concentration of oxygen active forms.

**Key words:** ecology, waste water treatment, organic impurities, electrochemistry, dyes

# АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ЦИНКА

**Исследованы сорбенты, полученные на основе монтмориллонита и отходов горно-обогатительного комбината, для адсорбционной очистки сточных вод от ионов цинка. Изучены адсорбционные свойства изготовленных модифицированных сорбентов на загрязненных сточных водах ионами цинка при различных условиях.**

## Введение

**П**роблема очистки сточных вод от тяжелых металлов (ТМ) является общегосударственной, т.к. промышленные стоки, попадающие в реки, неизбежно достигают водозаборов городов и населенных пунктов, использующих воду открытых водоемов. Токсичность ТМ связана с их влиянием на обмен веществ живых организмов и здоровье человека. Установлено, что соединения цинка, например, даже при малых концентрациях (0,001 г/л) тормозят развитие, а при больших (более 0,004 г/л) вызывают токсическое воздействие на экосистему [1].

Одновременное присутствие нескольких ТМ в воде приводит к усилению токсичных проявлений на биологические объекты, в том числе и на человека; так, при одновременном присутствии в воде соединений меди и цинка наблюдается возрастание токсичности пять раз. Поэтому локальная очистка сточных вод промышленных предприятий должна осуществляться до максимально полного удаления ТМ. В лабораторных условиях был опробован сорбционный метод очистки от ионов цинка, который заключается в контактной сорбции загрязнителей на развитой поверхности сорбен-

**В.Ж. Бикулова\***,  
доцент кафедры  
«Охрана окружающей  
среды и природное  
использование  
природных ресурсов»,  
ФГБОУ ВПО Уфимский  
государственный  
академический  
центр экономики и  
сервиса

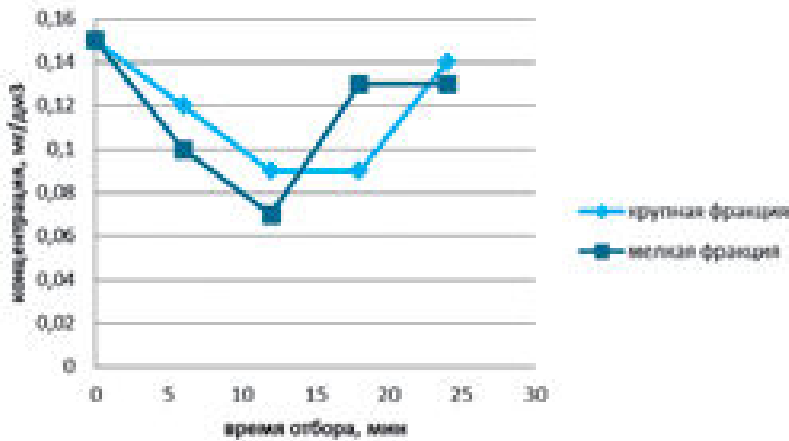
**Ф.М. Латыпова**,  
доцент кафедры  
«Охрана окружающей  
среды и природное  
использование  
природных ресурсов»,  
ФГБОУ ВПО Уфимский  
государственный  
академический  
центр экономики и  
сервиса

**Л.Х. Мухаметдинова**,  
спирант, ФГБОУ  
ВПО Уфимский  
государственный  
академический  
центр экономики и  
сервиса

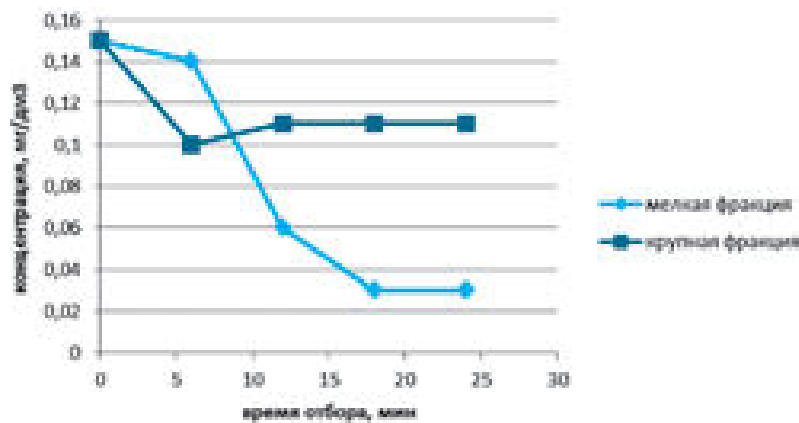


тов и обеспечивает более высокую степень очистки (90-95 %), чем химреактивный. Как известно, скорость процесса адсорбции зависит от концентрации, природы и структуры растворенных веществ, температуры воды, вида и свойств адсорбента. Глинистые породы являются наиболее распространенными неорганическими сорбентами для очистки воды. Механизм сорбции загрязнителей на глинистых материалах достаточно сложен и включает Ван-дер-ваальсовы взаимодействия углеводородных цепочек с развитой поверхностью микроструктур силикатов и кулоновское взаимодействие заряженных и поляризованных молекул сорбата с положительно заряженными участками поверхности сорбента. Природные сорбенты

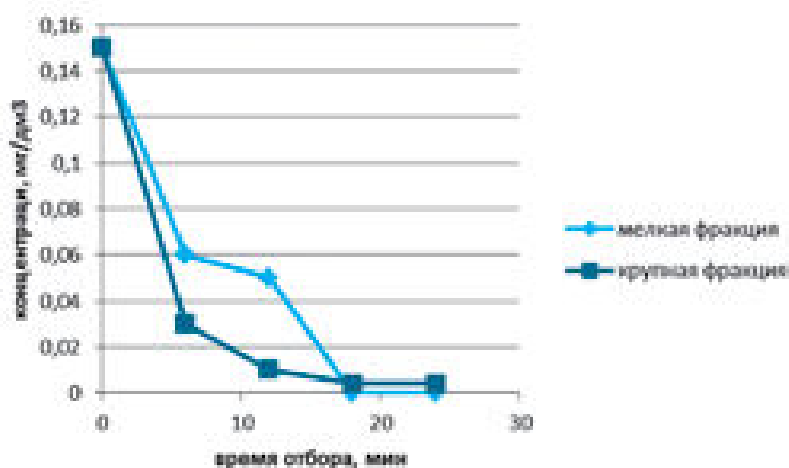
\*Адрес для корреспонденции: [bikkulova-v@yandex.ru](mailto:bikkulova-v@yandex.ru),  
[Lyaysan-86@yandex.ru](mailto:Lyaysan-86@yandex.ru)



**Рис. 1.** Зависимость концентрации цинка в модельном растворе от времени отбора (сорбент прокален при 400 °С).



**Рис. 2.** Зависимость концентрации цинка в модельном растворе от времени отбора (сорбент прокален при 600 °С).



**Рис. 3.** Зависимость концентрации цинка в модельном растворе от времени отбора (сорбент прокален при 800 °С).

добывают в непосредственной близости от места потребления, что постоянно расширяет масштабы их использования для очистки воды. С целью применения в качестве сорбентов глины необходимо активировать химическим и термическим способом для увеличения и регулирования пористости их структуры, изменения химической природы поверхности [2, 3].

## Материалы и методы исследования

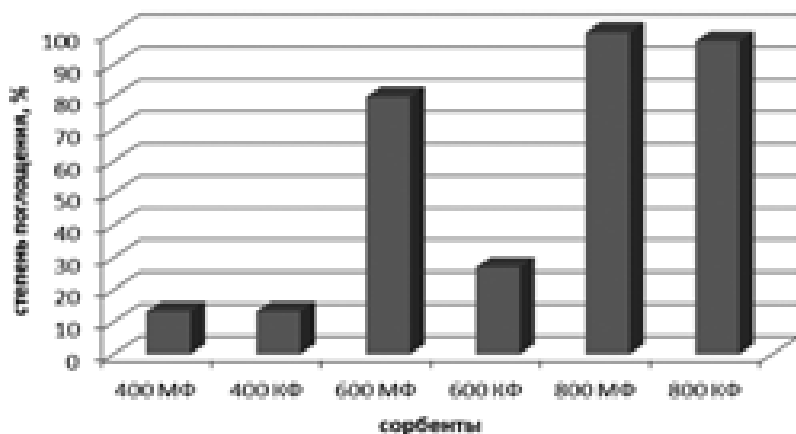
В работе приводятся результаты исследования сорбционных свойств модифицированных сорбентов, полученных на основе монтмориллонита и отходов горно-обогатительного комбината. Объектами исследования являлись модельные растворы, аналогичные промышленным сточным водам. Образцы сорбентов изготавливались с использованием связующих компонентов и активных ингредиентов с последующим прокаливанием при различных температурах. Для изучения влияния пористости были испытаны два вида образца с диаметром 0,08-1 и 5-6 мм, прокаленные при 400, 600 и 800 °С. Исследования проводились в проточном режиме [4].

## Результаты и их обсуждение

При пропускании модельного раствора цинка через сорбент, прокаленный при 400 °С, концентрация цинка снижается незначительно — до 0,07 мг/дм³, а затем начинает накапливаться и достигает исходной концентрации в течение 24 мин (рис. 1). Таким образом, концентрация цинка в пробе не достигает предельно допустимой концентрации, при которой возможен сброс сточной воды в водоем. Это говорит о незначительной сорбции ионов цинка этим сорбентом.

Сорбент, прокаленный при 600 °С, по сравнению с 400 °С, работает лучше. Мелкая фракция сорбента при 600 °С улавливает 80 %, а крупная фракция 27 % ионов цинка. При этом содержание ионов цинка в воде достигает 0,03 мг/дм³ (рис. 2).

При работе сорбента, прокаленного при 800 °С, наблюдается резкое и значительное снижение концентрации ионов цинка в очищенной воде, которое составляет 0,004 мг/дм³ для крупной фракции и отсутствие для мелкой фракции (рис. 3).



**Рис.4.** Степень поглощения ионов цинка различными сорбентами.

Сравнение степеней поглощения ионов цинка мелкой и крупной фракциями сорбентов, прокаленных при 400, 600 и 800 °С, показывает, что мелкие фракции во всех случаях более эффективно поглощают ионы цинка, чем крупные. Мелкая фракция сорбента при 600 °С имеет лучшую степень поглощения – 80 % по сравнению с сорбентом, прокаленным при 400 °С той же фракции – 13,3 %. Сорбент при 800 °С обладает наибольшей поглотительной способностью (степень поглощения мелкой фракцией 100 %, крупной фракцией – 97 %) (рис.4).

## Заключение

Применение сорбента, прокаленного при 800 °С, для очистки промышленной сточной воды от ионов цинка является наиболее эффективным. При этом следует отметить, что наиболее оптимальной является фракция с размером гранул 0,08–1 мм.

## Литература

1. Зайцев В.Ф. Особенности распределения тяжелых металлов в органах и тканях водных видов ихтиофауны Волго–Ахтубинской поймы / В.Ф. Зайцев, В.А. Григорьев, В.Н. Крючков // Вестник АТИМРПиХ. 1993. №3. С. 69-71.
2. Соколов Э.М. Антропогенное загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами / Э.М. Соколов, В.М. Панарин, Е.М. Рылеева // Экология и промышленность России. 2008. №11. С. 4-6.
3. Челищев Н.Ф. Методы очистки сточных вод и газовых выбросов с применением природных сорбентов / Н.В. Челищев, Б.Г. Беренштейн. М.: ВИЭМС, 1979. 62 с.
4. ГОСТ 8.315 – 97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. Введ. 1998–01–07. М.: Изд-во стандартов. 1997. 18 с.

V.Zh. Bikulova, F.M. Latipova, L.Kh. Mukhametdinova

## ADSORPTION CLEANING OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM ZINC ION

Sorbents based on montmorillonite and waste products of a mining and processing integrated plant were investigated as available for adsorption treatment of waste water from zinc ion. Adsorption properties of produced modified sorbents were detected under different conditions for waste water contaminated by zinc ion.

**Key words:** adsorption, clay, waste water, zinc ion, modified sorbents

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ функции **ВОРОТНИЧКОВЫХ** ЖГУТИКОНОСЦЕВ в СВЯЗИ с гидрохимическими ПАРАМЕТРАМИ **ВОДОЕМОВ**

**Воротничковые жгутиконосцы (хоанофлагелляты) – интересная группа простейших в самых разнообразных аспектах: эволюционном, экологическом, практическом и даже эстетическом. Они вездесущи, неподвластны географическим барьерам, играют существенную роль в микробильных трофических сетях, участвуя в процессах самоочищения водоемов, а также используются в современных системах биологического мониторинга.**



## Введение

**Х**оанофлагелляты можно обнаружить практически в любой луже, ручье, озере или океане, даже подо льдом в любое время года. Тем не менее, многие гидробиологи имеют весьма фрагментарные сведения об этом своеобразном таксоне. Космополитизм – характерная черта хоанофлагеллятов, связанная, главным образом, с их малыми размерами. Интерес к этой группе гетеротрофных микроорганизмов существенно возрос в последние десятилетия во всем мире благодаря более совершенной микроскопической технике и общему развитию гидробиологических исследований, в частности, концепции микробильной «петли». Размеры отдельных клеток хо-

## В.А. Золотарев\*

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

анофлагелляты обычно не превышают 10 мкм, однако крупные колонии рода *Sphaeroeca* Lauterborn, 1894 могут достигать 600 мкм в диаметре и вполне различимы под биноклем при увеличении 20-40х (рис. 1).

Уникальность воротничковых жгутиконосцев стала более очевидной в связи с развитием молекулярных технологий. Результаты исследований генома окончательно установили, что хоанофлагелляты представляют собой «недостающее звено» между одноклеточными и многоклеточными организмами [1, 2].

## Результаты и их обсуждение

**И**стория изучения хоанофлагеллятов.

Эренберг [3] в 1838 г. впервые описал колонии *Codonosiga botrytis* как новый вид инфузорий *Epistylis botrytis*. Позднее Джеймс-Кларк [4] дал подробное

\*Адрес для корреспонденции: forest753@gmail.com

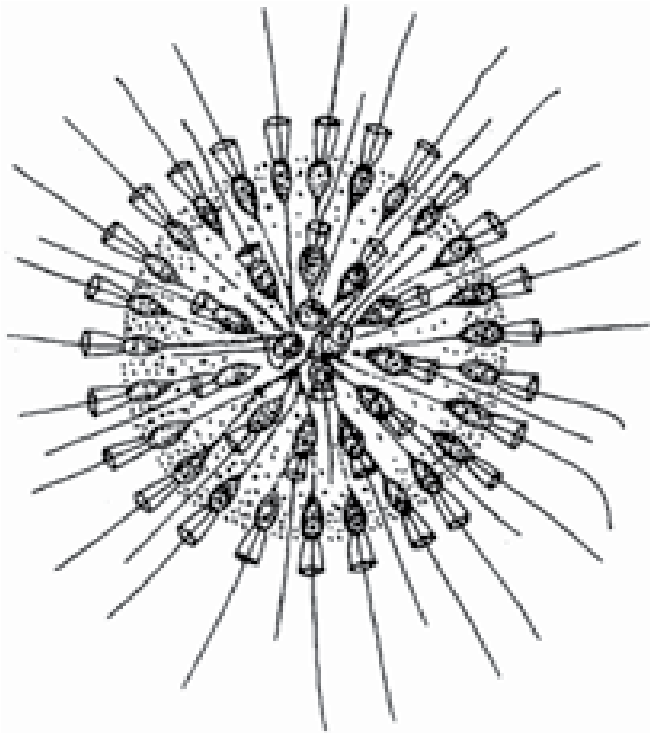


Рис. 1. Колония *Sphaeroeca volvox*.

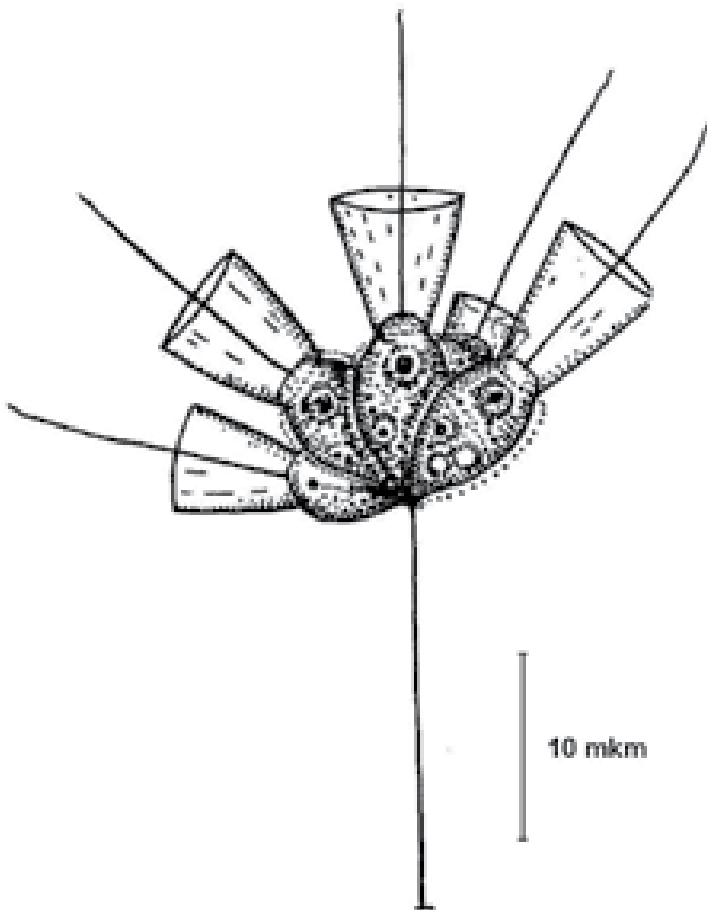


Рис. 2. Основные функциональные группы (экоморфотипы) хоанофлагеллят. *Codonosiga botrytis*.

описание этого организма, к которому новый род и вид *Codosiga pulherrima* и впервые предположил, что губки и воротничковые жгутиконосцы — близкородственные группы животных, сравнивая клетки хоанофлагеллят с хоаноцитами губок. С появлением электронной микроскопии было установлено, что воротничок — это необычное для простейших образование — он состоит из тонких цитоплазматических выростов [5].

В СССР первые работы по изучению экологических функций хоанофлагеллят были начаты в Биологической станции на Косинских озерах С.Н. Дупляковым [6] и продолжены в лабораториях биологии внутренних вод АН СССР в 1968 г. под руководством М.М. Ковшилов [7-9]. Воротничковые жгутиконосцев обычно относили к отряду Choanoflagellida, в современной классификации [10] им присвоен статус более высокого ранга, чем было принято ранее, на уровне класса (родственный класс — Metazoa Haeckel, 1874 — многоклеточные).

\*Choanommonada Kent, 1880

\*\*Monosigidae Zhukov and Karpov, 1985 [Codonosigidae Kent, 1880]

Без домик: *Codonosiga* (рис. 2), *Monosiga*, *Sphaeroeca*.

\*\*Salpingoecidae Kent, 1880

Домик из целлюлозы: *Salpingoeca* (рис. 3), *Stalexomonas*.

\*\*Acanthoecidae Norris, 1965

Домик из кремниевых полос: *Vicosta*, *Stephanoeca*.

Существуют также несколько иные классификации простейших [1, 11, 12].

*Роль хоанофлагеллят в водных экосистемах.*

Воротничковые жгутиконосцы играют существенную роль в жизни водоемов, обладая широкой экологической пластичностью, большой скоростью размножения и являясь активными бактериофагами. В весенне-летний период эти организмы обычно представлены прикрепленными формами и довольно часто могут быть обнаружены в пробках планктон «верхом» на различных плавающих водорослях, главным образом диатомовых. Осенью и зимой, с охлаждением воды, господствующую роль в водоемах приобретают колонизные хоанофлагелляты, преимущественно *Sphaeroeca*, занимая освободившиеся экологические ниши.

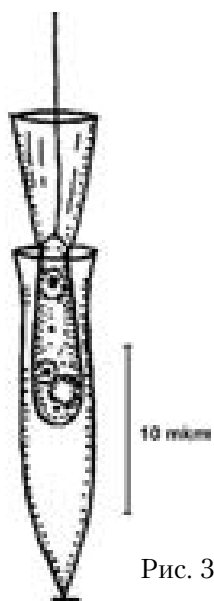


Рис. 3

**Рис. 3. Основные функциональные группы (экоморфотипы) хоанофлагеллят. *Salpingoeca vaginicola*.**

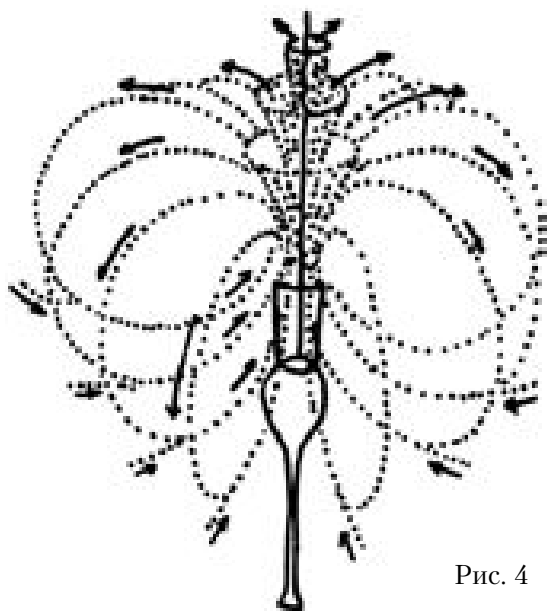


Рис. 4

**Рис. 4. Схема движения жидкости при питании хоанофлагеллят.**

Н блюд я в световой микроскоп, можно з метить определенные токи жидкости, которые возник ют вследствие биения жгутик . Движение жидкости н пр влено т ким обр зом, что увлек емые ими б ктерии и детрит прилип ют к н ружной поверхности тент кул (цитопл зм тических выростов, окруж ющих жгутик), созд в я иллюзию плотного воротничк (рис. 4).

Изучение трофической роли свободноживущих простейших в водных экосистем х ост ется относительно новой обл стью полевых исследований. В н стоящее время н к плив ется все больше д нных о зн чении микроби льной «петли» в формиров - нии общей биом ссы и поток х углерод в трофических сетях пресноводных и морских экосистем [13].

Бл год ря высокой интенсивности мет - болизм , микроби льные сообществ тр нсформируют до 90 % первичной продукции, регенерируя биогенные веществ и ккумулируя их в гр ниц х фотической зоны [14]. Хо нофл гелляты игр ют особую роль в процесс х с моочистения водоемов, отфильтровыв я до 25 % поверхностных вод ежедневно [2].

*Использование хоанофлагеллят в биологическом мониторинге.*

Воротничковые жгутиконосцы вошли в списки индик торов с пробности

Сл дечек [15]. Высокими индик торными зн чениями обл д ют с льпингоециды (одноклеточные, прикрепленные воротничковые, имеющие прозра чный домик из целлюлозы), что подтвержд ется и н шими исследованиями [16]. Р зр бот ны более «отточенные» количественные методики для использо вания сообществ микроперифитон в гидробиологических исследований [17, 18] и др. Н ми уст новлено [19], что использов ние искусственных субстр тов позволяет выявлять «скрытое» видовое р знообразие н нофл геллят, не отр ж емое в проб х пл нктон , бентос и перифитон с естественных субстр тов. В госуд рственную систему мониторинг водоемов Кит я включены подобные методы с использо ванием искусственных субстр тов [20, 21], внедряются они и в других стр н х [17, 18].

В р боте [15] т же применялись методы с использованием искусственных субстр тов, одн ко н иболее р спростр ненному виду *Codonosiga botrytis* было присвоено низкое индик торное зн чение, т.к. он встреч ется в р зных с пробных зон х. В некоторых других р бот х [22] был допущен н логичн я методическ я ошибк — слишком редкий отбор проб перифитон . К к уже отмечено выше, хо нофл гелляты отлич ются высокой скоростью р змножения, поэтому необходимо использо вать сукцессионный подход, отбор проб микроперифитон следует производить дв — три р з в неделю. Т к я методик позволил н м созд ть гр фическую модель р звития хо нофл геллят в р зличных с пробных зон х (рис. 4) и получить п тент н «Способ биологической оценки к честв воды» [23].

Т ким обр зом, вид *Codonosiga botrytis* может быть предст влен к к модельный орг низм, поскольку он обычно доминирует в н ч льной ст дии обр ст ния, н зыв емой т же первичной сукцессией перифитон . В биоиндик ции существенное зн чение имеет проблем «физиономичности индик торов», их х р ктерного «облик », легко доступного для обн ружения и н блюдений, хо нофл гелляты отвеч ют и этому требов нию.

В ходе д льнейших исследований н ми р зр бот н индекс перифитонных фл геллят, выр ж емый соотношением числ видов сессильных (прикрепленных) и мобильных (неприкрепленных) форм:  $IPF = S_s/S_m$ .

Индекс принимает н ивысшие зн чения в олигос пробных зон х, р вномерно сниж ется с увеличением з грязнения, в полис пробных зон х убыв ет до 0 (рис. 6).

**Ключевые слова:** микро- би льные сообществ , биологический мониторинг, микроперифитон



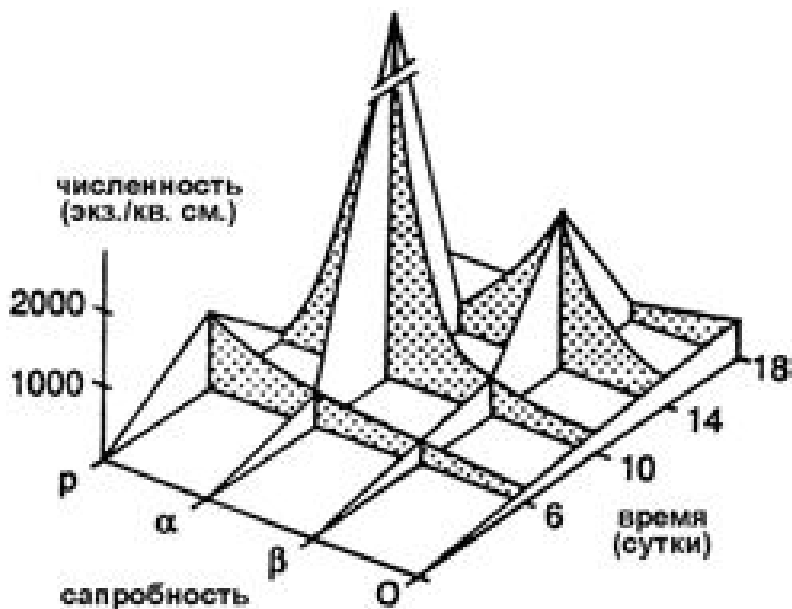


Рис. 5. Графическая модель сукцессии хоанофлагеллят на пластинах обрастания в зависимости от сапробности водоема.

Экспериментальные работы, произведенные нами в микро- и мезокосмах с различными концентрациями тяжелых металлов и нефтепродуктов, показали высокую чувствительность хоанофлагеллят к сублетальным (прижизненным) концентрациям токсичных веществ.

Важнейшей особенностью хоанофлагеллят является их высокая чувствительность к закислению водоемов [24]. По-видимому, закисление морей и океанов может привести к невосполнимым и непредсказуемым потерям биологического разнообразия, учитывая огромную роль хоанофлагеллят в трофических цепях.

## Заключение

В настоящем обзоре сделана попытка собрать и проанализировать результаты исследований хоанофлагеллят, главным образом пресноводных. Такой комплексный подход к изучению живого, даже на примере отдельной группы организмов, для возможности продемонстрировать тесную взаимосвязь биологических и морфологических особенностей таксонов с условиями среды обитания, обосновать и развить способы практического использования этих организмов. Высокие фильтрующие возможности хоанофлагеллят и других организмов перифитона лежат в основе высокой эффективности таких сооружений биологической очистки водоемов, как «искусственные рифы».

Таким образом, воротничковые жгутиконосцы являются довольно чувствительными индикаторами изменения гидрохимических параметров водоемов, при этом они демонстрируют высокую специфичность к действию различных органических и токсических веществ, также закисления, и, возможно, наоборот, что становится актуальным с развитием нанотехнологий. Наиболее серьезная проблема для методов биоиндикации — это региональность органических параметров распространения многоклеточных организмов. Использование сообществ микроорганизмов, большинство из которых — космополиты, позволяет решить эту проблему. Кроме того, сообщества простейших обладают целым рядом свойств, ценных для биомониторинга водоемов. Стоимость разброски и применения микробтестов существенно ниже логичных методов с использованием позвоночных и многоклеточных животных. Применение сообществ микроперифитона открывает новые горизонты в создании эко-сенсоров качества воды нового типа, создании автоматизированных сетей биологического мониторинга водоемов.

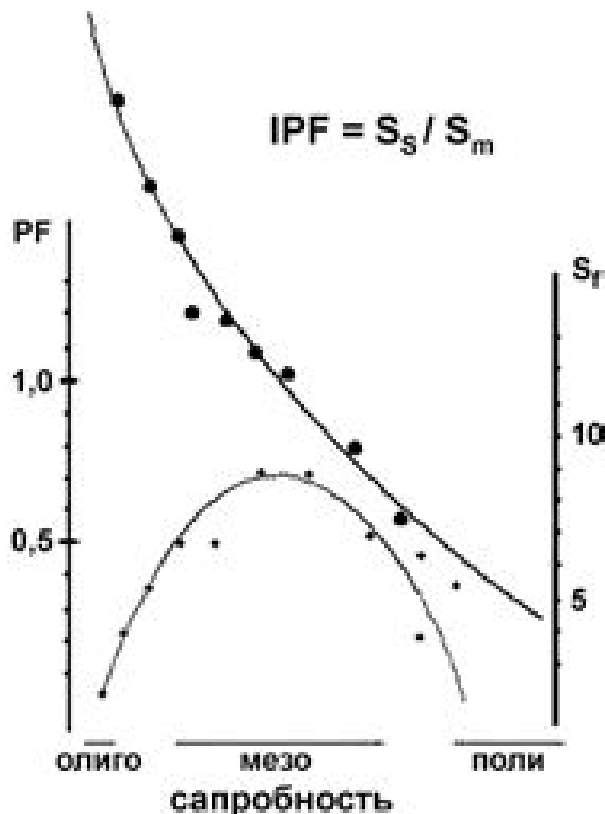


Рис. 6. Изменение Индекса перифитонных флагеллят IPF (●) и числа видов неприкрепленных форм (■) в зависимости от сапробности водоема.

## Литература

1. Shalchian-Tabrizi K. Multigene phylogeny of choanozoa and the origin of animals / K. Shalchian-Tabrizi, M.A. Minge, M. Espelund, R. Orr, T. Ruden, K.S. Jakobsen, T. Cavalier-Smith // Plos One. 2008. V. 3 (5). P. 2098.
2. King N. Choanoflagellates // Curr. Biol. 2005. V. 15(4). P. 113-114.
3. Ehrenberg Ch.G. Die Infusionsthierchen als vollkommene Organismen. Ein Blick in das tiefer organische Leben der Natur. Leipzig: Leopold Voss Verlag, 1838. Bd. I. 548 p.
4. James-Clark H. On the spongiae ciliatae as Infusoria Flagellatae // Ann. Mag. Nat. Hist. Ser. 1868. V. 4. P. 133-320.
5. Petersen J.B. Electron microscopic observations on Codonosiga botrytis (Ehr.) James-Clark / J.B. Petersen, J.B. Hansen // Bot. Tidsskr. 1954. Bd. 51. P. 281-291.
6. Дулл ков С.Н. М тери лы к изучению перифитон // Тр. Лимнол. ст. в Косине. 1933. Т. 16. С. 1-136.
7. Жуков Б.Ф. Бесцветные жгутиконосцы в пл нктоне Рыбинского водохр нилщ // Гидробиол. журн. 1973. Т. 9. Вып. 6. С. 82-92.
8. Жуков Б.Ф. Пресноводные воротничковые жгутиконосцы / Б.Ф. Жуков, С.А. К рпов. Л.: Н ук , 1985. 120 с.
9. К рпов С.А. О способ х р змножения воротничковых жгутиконосцев / С.А. К рпов, Н.А. Жг рев // Зоол. журн. 1987. Т. 66. Вып. 1. С. 130-133.
10. Adl S. M. The new higher level classification of eukaryotes with emphasis on the taxonomy of protists / S. M. Adl, A. G. Simpson, M. A. Farmer, R. A. Andersen, O. R. Anderson, J. R. Barta, S. S. Bowser, G. Brugerolle, R.A. Fensome, S. Fredericq, T. James, S. Karpov, P. Kugrens, J. Krug, C. Lane, L.A. Lewis, J. Lodge, D. Lynn, D. Mann, R. McCourt, L. Mendoza, O. Moestrup, S. Mozley-Standridge, T. Nerad, C. Shearer, A. Smirnov, F. Spiegel, M. Taylor // J. Eukaryot. Microbiol. 2005. V. 52 (5). P. 399-451.
11. Cavalier-Smith T. Megaphylogeny, cell body plans, adaptive zones: causes and timing of eukaryote basal radiations // J. Eukaryot. Microbiol. 2009. V. 56. P. 26-33.
12. Nitsche F. Higher level taxonomy and molecular phylogenetics of the choanoflagellata / F. Nitsche, M. Carr, H. Arndt, B.S.C. Leadbeater // J. Eukaryot. Microbiol. 2011. V. 58. P. 452-462.
13. Копылов А.И. Микробн я «петля» в пл нктонных сообщества х морских и пресноводных экосистем / А.И. Копылов, Д.Б. Косол пов. Ижевск: КнигоГр д, 2011. 332 с.
14. Бульон В.В. Структур и функция микробильной «петли» в пл нктоне озерных экосистем // Биология внутренних вод. 2002. №2. С. 5-14.
15. Sladeckova A. The indicator value of some sessile Protozoans / A. Sladeckova, V. Sladecek // Arch. Protistenk. 1966. V. 109 (4). P. 223-225.
16. Золот рев В.А. Простейшие перифитон водоемов р зличной с пробности // Ф ун и биология пресноводных орг низмов / Под ред. А.В. Мон ков . Л.: Н ук . 1987. С. 108-119.
17. Bamforth S.S. The variety of artificial substrates used for microfauna // Artificial Substrates / Ed. J. Cairns, Jr. Michigan, Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1982. P. 115-130.
18. Cairns J, Jr. Zooperiphyton (especially Protozoa) as indicators of water quality // Trans. Amer. Micros. Soc. 1978. V. 97 (1). P. 44-49.
19. Zolotarev V.A. Water quality monitoring in wetland ecosystems using microbial model communities // Int. J. Water. 2007. V. 3 (3). P. 231-242.
20. Shen Y. Monitoring of River Pollution: Evaluation of Water Pollution by Using PFU Microbial Communities in Hanjiang River / Y. Shen, W. Feng, M. Gu, S. Wang, J. Wu, Y. Tan. Wuhan: Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Science, China Architecture and Building Press, 1994. 346 p.
21. Jiang J. / Effects of seasonal succession and water pollution on the protozoan community structure in an eutrophic lake // J. Jiang, S. Wu, Y. Shen. Chemosphere. 2007. V. 66 (3). P. 523-532.
22. Ertl M. Zunahme der abundanz der Periphytonmikrofauna aus der Donau bei besiedlung der substrate // Biol. Prace. 1970. V. XVI (3). P. 1-127.
23. П т. 1237137 РФ / Золот рев В.А. Способ биологической оценки к честв воды. Бюл. открытия, изобретения. 1986. №22.
24. Золот рев В.А. Индик торные сообществ микроперифитон р знотипных з кислненных озер / В.А. Золот рев, Б.Ф. Жуков // Структур и функциониров ние экосистем цидных озер. СПб.: Н ук . 1994. С. 144-149.

V.A. Zolotarev

## ECOLOGICAL FUNCTIONS OF CHOANOFLLAGELLATES IN VIEW OF HYDROCHEMICAL PARAMETERS OF WATER BODIES

The Choanoflagellates is protozoa group interesting in different aspects such as evolutionary, ecological, practical or esthetic. They are ubiquitous and have an essential role in microbial food webs contributing to a process of self-purification of water bodies as well as are used in monitoring systems.

**Key words:** microbial communities, biological monitoring, microperiphyton

# МЕТОДЫ ОЦЕНКИ воздействия неблагоприятных ФАКТОРОВ СРЕДЫ и ГИДРОБИОНТЫ по ПОКАЗАТЕЛЯМ ИОННОГО ОБМЕНА

На основе сравнительного анализа показано, что методы, используемые для оценки характера и степени влияния различных факторов на гидробионты по показателям ионного обмена между организмом и средой, имеют ряд серьезных недостатков. Дано обоснование использования наиболее простого, удобного, экономичного и информативного способа на основе определения чистого потока ионов между организмом и средой за счет измерения содержания электролитов в пробах воды, отбираемых из экспериментальной емкости. Из-за неограниченной возможности частоты отбора проб воды, метод позволяет на индивидуальных животных, не тревожа их, оценить направление, закономерности, величину, цикличность и продолжительность изменений показателя от начала любого воздействия, включая антропогенные факторы, и до завершения адаптации к новым условиям.

## Введение

Обмен многих веществ между гидробионтом и средой осуществляется через жабры. Они имеют обширную поверхность с густой сетью капилляров, отделенных от внешней среды одним слоем высокопроницаемых клеток. Это позволяет проточному в воде кислороду легко проникать в кровь. Однако такая структура жабры имеет негативные последствия для водно-солевого обмена. Содержание различных ионов во внутренней среде пресноводных рыб существенно выше, чем в пресной воде. В силу этого обстоятельств создаются ионные градиенты, обуславливающие диффузию электролитов из крови через поверхность жабры во внешнюю среду. Некоторая часть ионов удаляется из организма рыб с мочой и через покровы тела. Этим негативным процессом противостоят определенные структуры

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

и системы, обеспечивающие регуляцию проницаемости и активность различных АТФаз, которые осуществляют транспорт ионов из внешней среды в кровь, сопряженный с удалением из организма конечных продуктов жизнедеятельности ионов аммония, водорода, бикарбоната [1]. В результате регуляции проницаемости, транспорт ионов в жабры, также соответствующей работе почки содержание различных электролитов во внутренней среде гидробионтов поддерживается на определенных относительно стабильных уровнях, обеспечивая осмотический, ионный и кислотно-щелочной баланс организма.

Показано [1-23], что неблагоприятные факторы, в том числе антропогенного характера, повреждают жабрный эпителий, усиливая утечку из организма различных ионов, приводя к разрушению водно-солевого баланса и снижению устойчивости гидробионтов. Методики по изучению обмена ионов между организмом гидробионтов и средой различаются между собой по ис-

\*Адрес для корреспонденции: [martem@ibiw.yaroslavl.ru](mailto:martem@ibiw.yaroslavl.ru)

пользованию дорогостоящего оборудования и реактивов, количества животных, необходимых для проведения экспериментов, трудоемкости при проведении опытов и обработке проб, осуществления различных манипуляций во время проведения экспериментов, которые вызывают стресс у исследуемого объекта, влияя на результаты исследования.

Целью работы является анализ применяемых методик и обоснование использования простого и удобного способа, позволяющего на одной выборке, не тревожа животных, оценить их состояние и степень влияния различных факторов на гидробионтов на основе определения чистого потока ионов между организмом и средой за счет измерения содержания электролитов в пробках воды, отбиремых из экспериментальной емкости. По полученным данным можно оценить их состояние водной среды.

## Результаты и их обсуждение

**Показатели ионного обмена между гидробионтами и средой**

Обмен веществ между гидробионтом и водой описывают тремя параметрами: поток (потери) ионов из организма во внешнюю среду ( $V_o$  в отечественной литературе,  $f_{out}, J_{out}$  в зарубежных работах); поток (активный транспорт) в организм ( $V$  в отечественной литературе,  $f_{in}, J_{in}$  в зарубежных работах); чистый (результатирующий) поток ( $V_c$  в отечественной литературе,  $f_{net}, J_{net}$  в зарубежных работах), представляющий разность между потерями из организма и активным транспортом в организм. Потоки ионов чаще всего рассчитывают в виде скорости, иногда выражают их содержание веществ на массу организма. Все три параметра связаны между собой единой формулой:

$$V_c = V_o - V. (1)$$

В связи с этим, как правило, два из них либо параметрами выявляют на основе экспериментальных данных, третий определяют расчетным путем. При изучении кинетических характеристик обмена ионов между гидробионтом и средой применяют изотопный анализ, изотопный анализ в сочетании с методом пламенной спектрофотометрии, либо только методы пламенной спектрофотометрии.

### Изотопный анализ

Этим методом регистрируют поток (потери) меченого иона из гидробионтов в воду

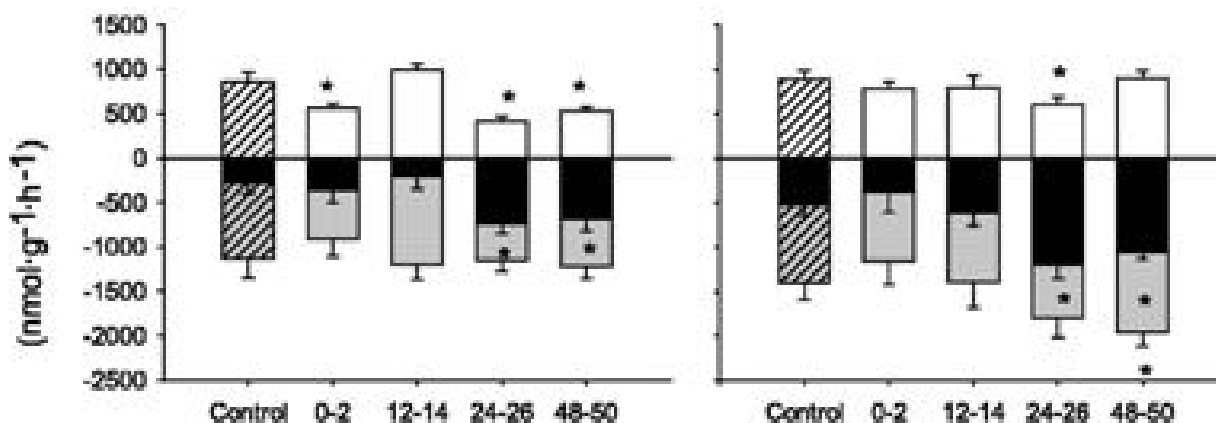
( $V_o, f_{out}, J_{out}$ ) и поток (активный транспорт) из среды в организм ( $V, f_{in}, J_{in}$ ). Чистый поток ( $V_c, f_{net}, J_{net}$ ) ион между организмом и средой рассчитывают по формуле (1), измерив  $V_o$  и  $V$  с помощью радиоактивных изотопов, или определяют экспериментально методом пламенной спектрофотометрии по изменению концентрации исследуемого иона в пресной воде экспериментальной емкости или в целом животном.

При определении потери меченого иона из организма животные, акклиматизированные к определенным условиям, включая неблагоприятные, извлекаются из аквариумов и инъецируются раствором с изотопом [21]. В течение определенного периода времени (4-16 ч) метка имеет возможность распространиться внутри организма. Затем животных перемещают в определенные объемы чистой воды и в ходе экспозиции (2-4 ч) измеряют изменение радиоактивности в животном, либо в пробках воды. Потери рассчитывают на основе убыли метки из организма, либо ее накопления в воде экспериментальной емкости. Некоторые авторы [21] используют формулы, которые включают оба параметра — изменение радиоактивности в целом организме и пробках воды.

Другой способ, который применяется крайне редко, основан на том, что акклиматизированные к определенным условиям животные извлекаются из аквариумов и помещаются в емкости с раствором изотопа. В течение длительного периода (от 3 и более часов) происходит насыщение организма меченым ионом [18-20]. Затем гидробионтов промывают в течение 12-15 ч чистой проточной водой. После этого измеряют убыль радиоактивности в животном.

При определении потока иона, непривлеченного в организм, акклиматизированных к каким-либо условиям животных извлекают из аквариумов и помещают на 2-12 ч в небольшие индивидуальные емкости с раствором изотопа. Затем гидробионтов умерщвляют. Скорость поглощения рассчитывают по накоплению изотопа в теле (или измельченных тканях всего организма) или убыли метки в воде экспериментальной емкости [9-23]. Некоторые исследователи [24, 25] регистрируют активный транспорт иона из внешней среды на основе повышения уровня изотопа в крови. При этом необходимо знать объем, в пределах которого происходит распределение метки. Это пространство определяют специальным способом [24].

При применении изотопного анализа для расчета скорости потерь и активного транспорта



**Рис. 1.** Динамика скоростей обмена ионов натрия между организмом радужной форели и средой в ответ на действие разных концентраций (2,4  $\mu\text{моль/л}$ , слева и 1,2  $\mu\text{моль/л}$ , справа) свинца [22].

По оси абсцисс: время, ч; ординат — скорость активного транспорта из среды в организм (положительные значения), скорость потерь из организма в среду (максимальные отрицательные значения), чистая скорость (разность между потерями и активным транспортом, черные колонки).

порт используют множество различных формул. Многие из них включают параметры, связанные с определением общей концентрации исследуемого иона либо в воде, либо в организме, либо в крови. Поэтому возникнет дополнительная потребность в использовании методов плазменной спектрофотометрии.

Чистый поток иона между организмом и средой ( $V_c$ ) рассчитывают, измерив  $V_o$  и  $V_s$  с помощью радиоактивных изотопов, также определяют методом плазменной спектрофотометрии по изменению общей концентрации исследуемого иона в пресной воде экспериментальной емкости или в целом животном.

Методы изотопного анализа имеют ряд серьезных недостатков, которые более подробно можно продемонстрировать на конкретных примерах. На рис. 1 представлены данные [22] по изменению потоков ионов натрия между организмом радужной форели *Oncorhynchus mykiss* и средой, полученные в ответ на действие 2,4  $\mu\text{моль/л}$  (левая часть рисунка) и 1,2  $\mu\text{моль/л}$  (правая часть рисунка) растворенного в воде свинца. До измерения потоков ионов натрия и хлора контрольные группы содержались в чистой воде, экспериментальные выборки находились в течение, соответственно, 0, 12, 24, 48 ч в пресной воде с добавлением в нее свинца. В темной группе рыб (по 8 особей) был перенесен в отдельные пластиковые емкости, наполненные по 3 л искусственной

пресной водой с добавлением радиоактивного хлористого натрия. Через 2 ч экспозиции животных збили, по накоплению изотопов в целой рыбе определили скорость их поступления в организм (на рис. 1 светлые колонки, имеющие положительные значения). Общую концентрацию натрия в воде экспериментальных емкостей измерили методом плазменной спектрофотометрии, по изменению уровня ионов в среде определили чистую скорость обмена этого катиона между организмом и средой (черные колонки на рис. 1). Скорость потери ионов из организма рыб (серые колонки на рис. 1) оценили расчетным путем.

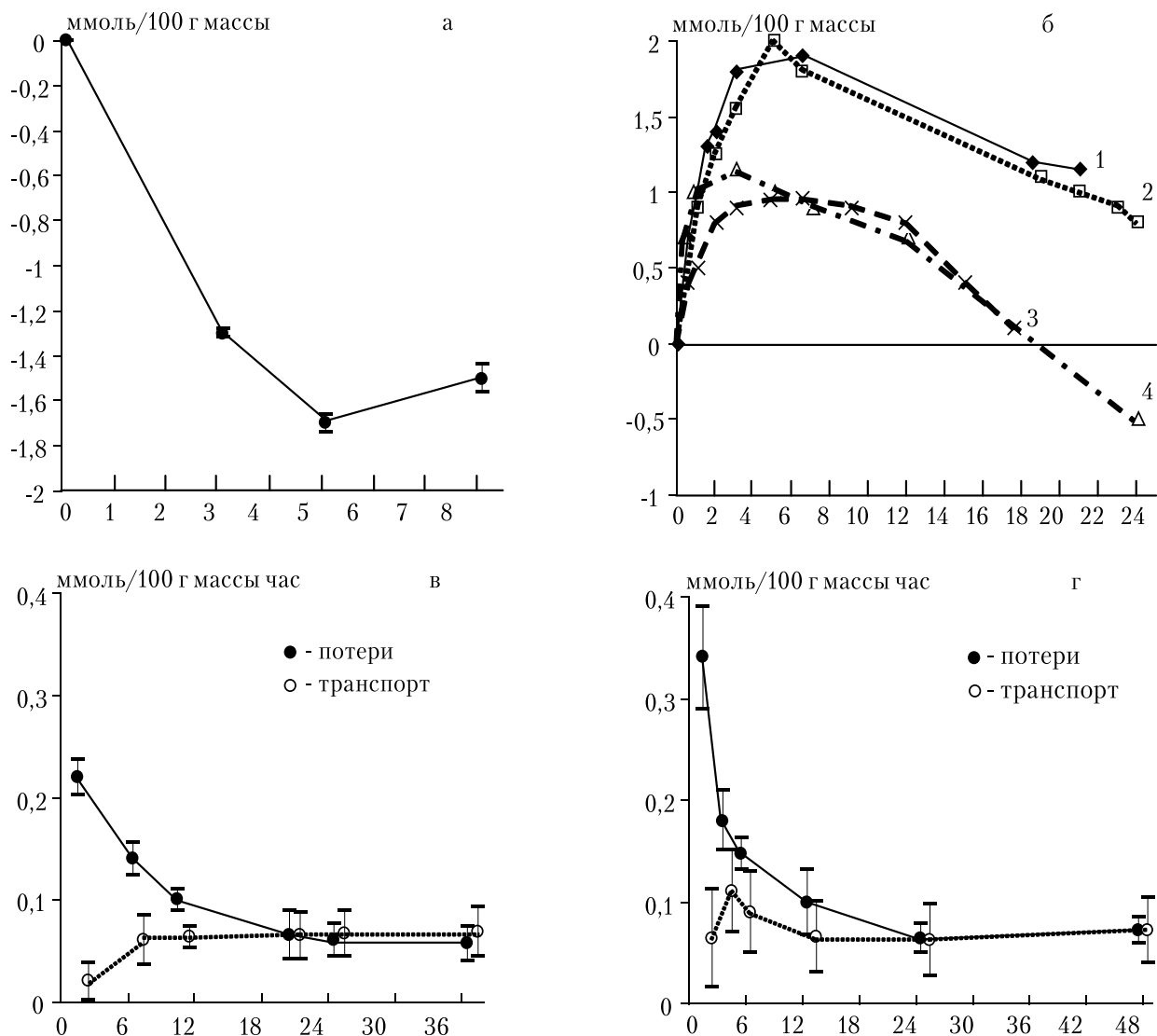
Приведенные данные (рис. 1) показывают, что даже у контрольных групп наблюдается ионный дисбаланс: чистая скорость (черные колонки) имеет отрицательные значения, показывая, насколько величину скорости потери натрия из рыб преобладает над скоростью поступления этого иона в организм. Обессоливанием гидробионтов. Свинец усилил чистую скорость потери натрия из рыб (степень обессоливания организма). Является неожиданным, что более низкая концентрация тяжелого металла (1,2  $\mu\text{моль/л}$ ) увеличивала потери натрия из организма в большей степени (рис. 1, правая часть) по сравнению с действием более высокого (2,4  $\mu\text{моль/л}$ ) уровня свинца (рис. 1, левая часть). Остается непонятным влияние свинца на изученные показатели рыб в зависимости от его концентрации в воде.

Наш взгляд, это обусловлено тем, что различные манипуляционные процедуры (в зарубежной литературе обозначаются термином «хендлинг»), осуществляемые с объектом в ходе проведения опытов, вызывают стресс у гидробионтов, который существенным образом влияет на действие изучаемого фактора и может служить источником ошибок [26].

Влияние хендлинга на ионные потоки между организмом гидробионтов и средой пока не изучено многими исследователями. В качестве примера приведем результаты исследований двух работ. В ответ на перемещение ювенильных особей радужной форели из большого количества в меньшие емкости [21] концентрация натрия в целом организме существенно снизилась в течение

5 ч, у которых не обессоливание животных (рис. 2 а). В наших опытах [8] лещи Abramis brama, отловленные из бассейна и помещенные в большую емкость, наполовину заполненные пресной водой, теряли из организма в течение 4-6 часов натрия, в результате чего его концентрация во внешней среде увеличилась (рис. 2 б). В дальнейшем уровень натрия в воде снижлся, у которых не преобладали транспорт этого иона в организм. Эффект зависел от плотности посадки рыб. Чем выше была плотность посадки, тем больше терялось электролит из организма, последующий восстановительный процесс был выражен в меньшей степени.

Сравнение результатов, полученных на радужной форели (рис. 2 а) и леще (рис. 2 б) разными способами (определение концен-



**Рис. 2.** Динамика обмена ионов натрия между организмом рыб и средой в ответ на различные воздействия.

По оси абсцисс — время, ч; ординат — изменение содержания натрия в организме радужной форели (а) и в экспериментальной емкости с лещами (б) на 100 г сырой массы; скорости потерь и транспорта (в, г).

тр ции ионов и трия в целой рыбе и в воде экспериментальной емкости), показыва-ет, что изменения чистого потока ионов и трия между орг низмом и средой у 2-х видов являются сходными как по продолжительности, так и в величине. Расчеты результатов, представленных на рис. 2 а, б, показывают, что в первые 3 часа от начала перемещения рыб из большой емкости в меньшие породыжн я форель и лещ теряли из орг низм ионы и трия с одинаковой чистой скоростью, которая составила в среднем около 0,4 ммоль/100 г массы в час. Эта величина чистой скорости потерь более чем в 2 раза выше таковой, полученной для породыжн я форели в опытах со свинцом (рис. 1). Этот сравнительный анализ показывает, что в ответ на манипуляционные процедуры с объектом, которые являются неотъемлемой частью при проведении экспериментов, изменения ионных потоков между орг низмом гидробионтов и средой могут перекрывать эффекты изучаемого фактора.

Изотопный анализ, в сочетании с методом пламенной спектрофотометрии применен при изучении влияния закисления среды [11, 14-20], тяжелых металлов [12, 13, 22, 23, 27, 28], нагрузок в виде планктона [9, 21], изменения температуры [10, 29], лоботомии [9, 21]. Эти данные показывают, что неблагоприятные воздействия усиливают утечку различных ионов из гидробионтов, приводя к разрушению ионного баланса и снижению устойчивости орг низма. Однако, как было показано выше, очень трудно разделить друг от друга эффекты, обусловленные изучаемым фактором от таковых, которые вызваны манипуляциями с объектом в ходе эксперимента.

#### Методы пламенной спектрофотометрии

Помещая гидробионтов на определенное время (10-15 мин) в дистиллированную воду или раствор, не содержащий исследуемый элемент, определяют потери ( $V_o, f_{out}, J_{out}$ ) по накоплению иона в среде. Затем раствор в емкостях заменяют пресной водой, в которой животных выдерживают в течение 15-30 мин. По изменению концентрации исследуемого иона в пресной воде определяют чистый поток ( $V_c, f_{net}, J_{net}$ ) между орг низмом и средой. Поступление электролита в орг низм, характеризующее собой активный транспорт ( $V, f_{in}, J_{in}$ ), выявляют расчетным путем:  $V = V_o - V_c$ . При использовании этих способов концентрацию ионов в воде определяют методом пламенной спектрофотометрии.

**Ключевые слова:** гидробионты, натрий, калий, кальций, магний

Эти приемы применены при изучении влияния pH среды [1, 3, 4, 6, 7], тяжелых металлов [1, 3], хлорорганических соединений [4] изменения температуры [1, 30], отлова и лоботомии медуз [5]. Основное сравнительное исследование было показано [1], что данные, полученные изотопным анализом, соответствуют результатам с применением методов пламенной спектрофотометрии.

Однако методы с использованием радиоактивных изотопов требуют дорогостоящего специального оборудования и опасны как для самого исследуемого объекта. Кроме того, они более трудоемки при изучении динамических характеристик во времени в ответ на воздействия, поскольку для регистрации показателя в какой-либо исследуемый интервал требуется отдельная выборка. В результате для проведения какого-либо эксперимента требуется много выборок и, соответственно, большое количество гидробионтов. При этом животных умерщвляют с целью определения радиоактивности в целом орг низме. Как правило, при использовании изотопного анализа требуется дополнительно подключить методы пламенной спектрофотометрии.

Более простым, лишенным выше перечисленных недостатков, является определение кинетических характеристик ионного обмена между орг низмом гидробионтов и средой методом пламенной спектрофотометрии в сочетании с использованием дистиллированной и пресной воды. При этом достаточно одной выборки животных, чтобы изучить параметры ионного обмена от начала какого-либо воздействия и до завершения действия к новым условиям. Однако, в данном случае, как и при изотопном анализе, существенным недостатком является влияние на результаты исследования сопутствующих в ходе эксперимента манипуляций с животными.

В опытах [1] девятиглазая колюшка *Pungitius pungitius* L. был акклиматизирован к нейтральной (pH 7) пресной воде. После закисления среды до pH 5 рыб отловили из аквариума и поодиночке поместили на 10 мин в меньшие емкости с дистиллированной водой для определения общей потери ионов натрия из орг низма (рис. 2 в, черные меркеры). Чтобы определить поток ионов натрия, навешенный в орг низм (рис. 2 в, светлые меркеры), дистиллированную воду в сосудах заменили пресной, в которой рыб выдержали в течение 15 мин. После этой процедуры животных возвратили в ис-

ходный квариум с подкисленной водой. Впоследствии процедуры с перемещением гидробионтов из большой емкости в меньшие с дистиллированной и пресной водой, затем обратно в квариум использовались в интервалы времени 6, 10, 20, 26 и 36 ч. Сразу после воздействия скорость потерь ионов натрия была очень высокой и постепенно снижалась во времени, достигая равновесия с активным транспортом этого катиона через 20 ч акклимации. Видно, что данный метод включает в себя многочисленные перемещения во времени одних и тех же особей в дистиллированную, пресную и исходную среду.

В других экспериментах было показано [5], что эти многочисленные манипуляции с объектом исследования оказывают существенное влияние на показатели ионного обмена между организмом и средой. Плот *Rutilus rutilus* L. был отловлен неводом, затем через 20 мин индивидуальных особей поместили на 15-30 мин в небольшие сосуды с раствором хлористого кальция для определения общей скорости потери ионов натрия (рис. 2 г, темные метки, соединенные сплошными линиями). Затем индивидуальные рыбы были перемещены на 15-30 мин в небольшие объемы пресной воды для получения данных, необходимых для расчета скорости транспорта (рис. 2 г, светлые метки, соединенные штриховыми линиями). После этого животных вернули в квариум. В последующих экспериментах манипуляции с перемещением рыб в меньшие объемы с различными растворами и обратно в квариум были осуществлены

в течение 42-часового периода многократно. Скорость утечки ионов натрия из организма плотвы в начальный период была максимальной и постепенно снижалась, достигая равновесия с активным транспортом к концу первых суток акклимации. В дальнейшем применяемые манипуляции не оказывали влияния на изучаемые показатели, свидетельствуя о тренированности рыб. Сравнение результатов, полученных на девятииглой колюшке в опытах со сдвигом pH среды на фоне многочисленных перемещений рыб (рис. 2 в) и плотвы с применением только манипуляционных процедур (рис. 2 г) показывает, что наблюдаемые изменения кинетических характеристик обмена натрия являются сходными как по величине, так и по продолжительности. В связи с этим, у девятииглой колюшки невозможно отделить изменения показателей, связанных со сдвигом pH воды от титровых, обусловленных манипуляционными процедурами с объектом исследования.

В связи с этим, в жюйздей является перспективным способ, который позволял бы оценить влияние неблагоприятных факторов на ионный обмен между организмом гидробионтов и средой в чистом виде, без тревож животных. Это можно выполнить на основе определения чистого потока веществ между гидробионтом и средой за счет измерения уровня электролитов в пробе воды экспериментальной емкости.

#### *Теоретическое обоснование метода*

Находясь в пресной воде, гидробионты, с одной стороны, теряют электролиты из ор-





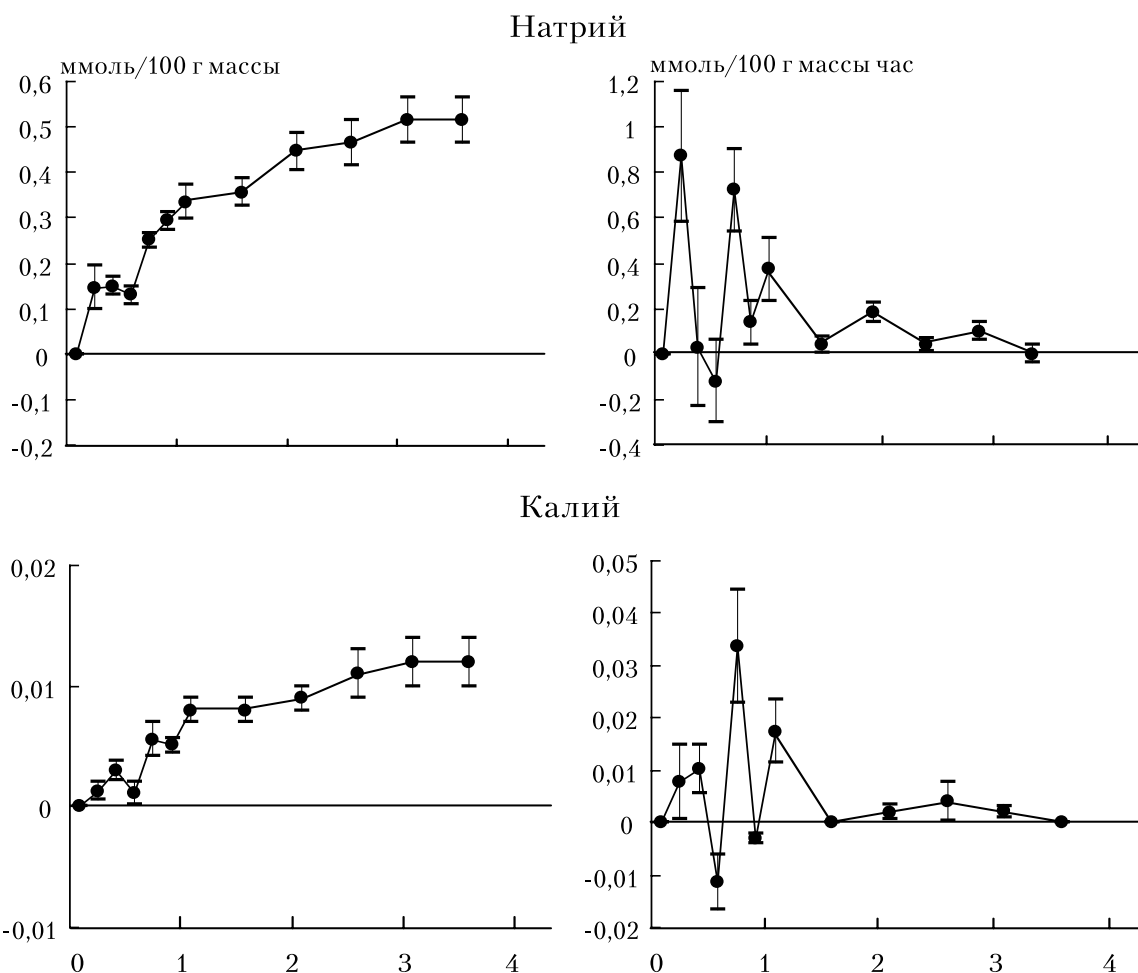
г низм , с другой стороны, компенсируют потери з счет их ктивного тр нспорт из внешней среды. В норме при относительно постоянных природных или л бор торных условиях водные животные н ходятся со средой в состоянии ионного б л нс (р вновесия) — скорость потерь и поглощения ионов р вны ( $V_o = V$ ) между собой, в результате чего чистый поток между орг низмом и средой отсутствует ( $V_c = 0$ ), позволяя поддерживать содерж ние ионов внутри гидробионтов н ст бильном уровне. При т ком устойчивом состоянии содерж ние электролитов в воде эксперимент льной емкости, где н ходятся животные, не изменяется во времени.

Р зличные воздействия, сдвиг я ионное р вновесие между орг низмом и средой в ту или иную сторону, изменят концентр цию

электролитов в воде эксперимент льной емкости. В случ е преобл д ния выход ион из орг низм н д его поступлением ( $V_o > V$ ), в воде эксперимент льной емкости будет н блюд ться увеличение содерж ния элемент . И, н оборот, в случ е преобл д ния тр нспорт ион в орг низм н д его выходом ( $V_o < V$ ), уровень веществ в воде будет уменьш ться.

Количество электролит , перер спределенного между орг низмом гидробионтов и окружа ющей водой з определенный промежуток времени в ответ н к кое-либо воздействие, можно р ссчит ть по следующей формуле:

$$\Delta C = (C_t - C_{t-1})W \times \frac{100}{m}, (2)$$



**Рис. 3. Динамика содержания (слева) и чистой скорости (справа) перераспределения ионов натрия и калия между организмом леща и средой в ответ на отлов неводом, 30 мин транспортировку и в ходе акклимации к лабораторным условиям.**

По оси абсцисс — время, ч; ординат — концентрация (слева) и чистая скорость перераспределения ионов между организмом и средой.

где  $\Delta C$  — количество перерспределенного между гидробионтом и средой иона в 100 г массы тела за интервал времени  $t - t_{-1}$ ;  $C_t$  — концентрация иона в пробе воды в момент времени  $t$ ;  $C_{t-1}$  — содержание иона в пробе воды, взятой в предыдущий период времени  $t_{-1}$ ;  $m$  — масса животных в граммах;  $W$  — объем воды в литрах. Эта формула показывает, какое количество того или иного иона в 100 г массы организма в виде чистого (результатирующего) потока теряет во внешнюю среду (в случае  $C_t > C_{t-1}$ ) или поглощает из 1 л воды (в случае  $C_t < C_{t-1}$ ) за интервал времени  $t - t_{-1}$ . При  $C_t = C_{t-1}$  достигается ионный баланс (равенство скоростей потери и поглощения иона). Убрав в формуле коэффициент 100, данные будут выражены в 1 г массы, вместо 100 вставив 1000, расчет будет сделан в килограммах. Тогда перерсчет становится необходимым при серьезном анализе, поскольку в литературе встречаются различные расчеты массы организма.

По количеству перерспределенного между организмом и средой иона за интервал времени  $t - t_{-1}$  можно рассчитать чистую (результатирующую) скорость ( $V_c$ ) по следующей формуле:

$$V_c = \frac{\Delta C}{t - t_{-1}} \quad (3)$$

Эта формула дает расчет чистой скорости потерь (при  $C_t > C_{t-1}$ ) или поглощения (при  $C_t < C_{t-1}$ ) того или иного иона за период времени  $t - t_{-1}$ , выраженный в час.

Тем образом, по изменению концентрации какого-либо иона в определенном объеме пресной воды, где находится животное, можно определить в виде чистого (результатирующего) потока количество (формула 2) и скорость (формула 3) перерспределяемого между организмом и средой электролита от него к какому-либо воздействию и до завершения действия новым условиям. Эти теоретические обоснования были проверены экспериментальным путем.

Сразу после 10 мин притонения невод, осуществленного в канале около ихтиологического корпуса ИБВВ РАН, отобраны 12 особей двухлетних лещей массой 51,3-131 г и поодиночке поместили в пластиковые емкости, наполненные по 1 л речной воды, содержащей 0,26 ммоль/л натрия и 0,09 ммоль/л калия. Спустя 1 мин, затем в ходе кратковременной (около 15-20 мин) транспортировки и в последующий

период климатические в лабораторной емкости с 5-10 мин интервалами осуществляли отбор проб воды, в которой на пленочном спектрофотометре Flapho-4 измеряли концентрацию ионов натрия и калия. Рассчитывая количество (формула 2) и скорость (формула 3) чистого потока перерспределяемых между организмом и средой электролитов. В лабораторной индивидуальную емкость с рыбой подвешивая воздух для насыщения воды кислородом. Температура воды в ходе опыта колебалась в пределах 16,5-18,3 °С.

В норме, в природных условиях гидробионты находятся в состоянии ионного баланса со средой обитания. Отлов и кратковременная транспортировка смещают равновесие в сторону преобладания выхода ионов из организма лещей, в результате чего содержание натрия и калия увеличилось течение первых 2,5 ч в воде экспериментальных емкостей (рис. 3, слева). В последующий период климатические в лабораторных условиях содержание этих ионов во внешней среде стабилизируются на определенных уровнях, свидетельствуя о достижении ионного баланса.

Чистая скорость перерспределения ионов натрия и калия между организмом лещей и средой изменялась во времени в виде затухающего гармонического колебания (рис. 3, справа). Максимальная скорость потери натрия из организма наблюдалась в первые 10 мин после отлова рыб, затем в пределах 20 мин следовало ее резкое снижение до минимального значения, которое в последующие 10 мин вновь увеличилось, но уже на меньшую величину. Через 2,5 ч после отлова лещей результирующая скорость обмена натрия между организмом и средой достигла нулевого значения (состояние баланса), оставаясь относительно постоянной в последующий период климатических рыб в лабораторных условиях.

Чистая скорость перерспределения ионов калия между организмом лещей и средой изменялась во времени в виде 3 пиков (рис. 3). Из них второй пик имел максимальную величину. Через 2,5 ч после отлова лещей, как и в случае с натрием, чистая скорость для калия стабилизируются около нулевой линии (состояние баланса).

Данные показывают, что в начальный период неблагоприятного воздействия наблюдается повышение концентрации натрия и калия в воде экспериментальной емкости с рыбой (рис. 3), свидетельствуя

о преобладании выхода этих ионов из организма, приводящего к разрушению ионного баланса. Утечка ионов натрия из организма 2-хлетних лещей в блюдце в пределах  $\times 2,5$  ч (рис. 3), тогда как у рыб старшего возраста (рис. 2 б) продолжилась в течение 3-6 ч и зависела от плотности посадки. При более частом взятии проб воды из экспериментальной емкости удалось зарегистрировать, что чистая скорость обессоливания организма рыб изменяется в переходный период в виде затухающего гармонического колебания (рис. 3, справа).

Накопление ионов во внешней среде, свидетельствующее об обессоливании организма рыб при стрессе, происходит в течение определенного периода времени. Можно рассчитать усредненное количество ( $\Delta C_y$ ) теряемого иона и чистую скорость ( $V_y$ ) этого процесса за весь период потери:

$$\Delta C_{\dot{o}} = (Ct_p - Ct_0)W \times \frac{100}{m} \quad (4)$$

$$V_{\dot{o}} = \frac{\Delta C_{\dot{o}}}{t_p - t_0} \quad (5)$$

В этих формулах  $Ct_0$  — исходная концентрация веществ в воде,  $Ct_p$  — концентрация иона в пробе воды, взятой в момент окончания утечки (точка перегиба кривой на рис. 2),  $t_p - t_0$  — промежуток времени от начала опыта ( $t_0$ ) и до окончания утечки иона ( $t_p$ ).

Средняя чистая скорость потери, соответственно, натрия и калия в переходный период составила у 2-хлеток лещей  $0,335 \pm 0,035$  и  $0,0079 \pm 0,0016$  ммоль/100 г массы ч. Мксимальная скорость утечки ионов натрия из организма лещей имела значения  $0,87 \pm 0,29$  ммоль/100 г ч (первый пик на рис. 3), калия  $0,0269 \pm 0,016$  ммоль/100 г массы ч (второй пик на рис. 3). Расчеты показывают, что максимальная скорость чистой потери ионов натрия из организма рыб была больше усредненной в 2,6 раз, для калия в 3,4 раз. Мксимальная и усредненная чистая скорость утечки ионов калия из организма лещей была гораздо меньше, соответственно, в 32,5 и 42,4 раз по сравнению с теоретическими для натрия. Это показывает, что обессоливание организма рыб в начальный период стресса происходит, главным образом, за счет потери ионов натрия.

Примененный подход удобно использовать для изучения влияния на ионный баланс гидробионтов любых факторов в зависи-

мости от силы и продолжительности действия. Одиночные особи, слишком мелкие гидробионты группами, помещаются в отдельные емкости с известным объемом пресной воды и акклимируются при постоянных условиях до достижения между организмом и средой ионного баланса. Критерием установления ионного баланса служит отсутствие изменений во времени концентрации электролитов в воде, где находятся животные. В этот момент оканчивается то воздействие, влияние которого требуется изучить. В экспериментальных емкостях, не тревожа гидробионтов, несложно изменить pH воды, кислородный режим, температуру, добавить любое химическое вещество или комплекс соединений, незначительную воду и пр. Сразу после воздействия из емкостей отбирают пробы воды с любыми требуемыми интервалами времени. В отбираемых пробах воды измеряется концентрация ионов, по формулам рассчитывается количество (2) и чистая скорость (3) перераспределяемого между организмом и средой электролит.

Предлагаемый способ, не тревожа объект, позволяет зарегистрировать динамику изменений исследуемого показателя у индивидуальных особей от начала любого воздействия и до завершения адаптации к новым условиям. Неограничена возможность частого отбора проб воды из экспериментальной емкости позволяет точно определить амплитуду, продолжительность и цикличность изменений в переходный период. При этом характер протекания изменений является критерием для оценки фактора. Если воздействие смещает ионный баланс в сторону преобладания выхода электролитов из организма, то оно является неблагоприятным для исследуемого объекта. Поскольку обессоливание организма приводит к снижению устойчивости гидробионтов, то при пении содержания солей во внутренней среде животных ниже толерантного уровня они погибают. Добавление солей натрия и калия в воду препятствует обессоливанию организма, способствуя выживанию гидробионтов в экстремальных условиях [31]. Преобладание входа электролитов в организм свидетельствует о стимулирующем характере воздействия на защитные системы гидробионтов. Такой фактор является благоприятным для объекта и может использоваться как диген для нейтрализации последствий негативных воздействий.

## Заключение

Методы, используемые для оценки характеристик и степени влияния различных факторов на гидробионты по показателям ионного обмена между организмом и средой, имеют ряд серьезных недостатков. Радиоктивный анализ требует дорогостоящего специального оборудования и оптимизации для исследования и изучения объекта. При регистрации показателя в какой-либо интервал времени необходим отдельный выборка животных, причем их умерщвляют с целью определения радиоктивности в целом организме. Для проведения эксперимента требуется много выборок и, соответственно, большое количество гидробионтов. Метод трудоемкий, длительные формирования. При использовании изотопного анализа требуется дополнительно подключить методы плазменной спектрофотометрии. Методы плазменной спектрофотометрии в сочетании с использованием дистиллированной и пресной воды более просты. Достаточно точно одной выборки животных, чтобы изучить параметры ионного обмена от начала воздействия и до завершения адаптации к новым условиям. Однако в данном случае, как и при изотопном анализе, существенным недостатком является влияние на результат исследования сопутствующих в ходе эксперимента манипуляций с животными.

Ниболее простым, удобным, экономичным и информативным способом для оценки характеристик и степени влияния различных факторов на гидробионты является определение чистого потока ионов между организмом и средой за счет измерения содержания электролитов в пробках воды, отбиремых из экспериментальной емкости. Из-за неограниченной возможности частоты отбора проб воды метод позволяет на индивидуальном уровне животных, не тревожа их, оценить влияние, закономерности, величину, цикличность и продолжительность изменений показателя от начала воздействия и до завершения адаптации к новым условиям.

## Литература

1. Виноградов Г.А. Процессы ионной регуляции у пресноводных рыб и беспозвоночных. М.: Наука, 2000. 216 с.
2. Виноградов Г.А. Адаптация водных животных к различным типам осморегуляции к понижению рН внешней среды // Физиология и патология пресноводных животных / Под ред. Н.В. Буторин, Б.А. Флеров. Л.: Наука. 1979. С. 17-25.
3. Виноградов Г.А. Обмен кальция и натрия у рыб при различных концентрациях ионов алюминия, меди, кадмия, магния и водорода // Биол. внутр. вод: Информ. бюл. 1992. №91. С. 60-68.
4. Виноградов Г.А. Влияние солей аммония и закисления среды на метаболитические процессы у пресноводных животных. 2. Исследование  $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  обмен в жабрах и клоаки / Г.А. Виноградов, Е.С. Дель, В.Т. Комов // Биол. внутр. вод: Информ. бюл. 1982. №56. С. 56-60.
5. Виноградов Г.А. Ионный обмен пресноводных рыб при стрессе / Г.А. Виноградов, А.К. Клермн // Вопр. ихтиологии. 1987. Т. 27. №2. С. 307-312.
6. Виноградов Г.А. Особенности ионного обмена пресноводных моллюсков в условиях высокой концентрации ионов водорода и низкой минерализации внешней среды / Г.А. Виноградов, А.К. Клермн, В.Т. Комов // Экология. 1987. №3. С. 81-84.
7. Виноградов Г.А. Особенности ионной регуляции окуня *Perca fluviatilis* (Percidae) в связи с проблемой закисления водоемов / Г.А. Виноградов, В.Т. Комов // Вопр. ихтиологии. 1985. Т. 25. №1. С. 137-144.
8. Матемьянов В.И. Динамика концентрации электролитов у пресноводных рыб при стрессе // Пресноводные гидробионты и их биология / Под ред. А.В. Монко. Л.: Наука. 1983. С. 237-248.
9. Gonzalez R.J. The relationship between oxygen consumption and ion loss in a freshwater fish / R.J. Gonzalez, D.G. McDonald // J. Exp. Biol. 1992. V. 163. P. 317-332.
10. Gonzalez R.J. Ionoregulatory responses to temperature change in two species of freshwater fish / R.J. Gonzalez, D.G. McDonald // Fish. Physiol. Biochem. 2000. V. 22. P. 311-317.
11. Hobe H. Mechanisms of acid-base and ionoregulation in white suckers (*Catostomus commersoni*) in natural soft water. II. Exposure to a fluctuating ambient pH regime / H. Hobe, B.R. McMahon // J. Comp. Physiol. [B]. 1988. V. 158. P. 67-79.
12. Hogstrand C. Effects of zinc on the kinetics of branchial calcium uptake in freshwater rainbow trout during adaptation to waterborne zinc / C. Hogstrand, R.W. Wilson, D. Polgar, C.M. Wood // J. Exp. Biol. 1994. V. 186. P. 55-73.
13. Lauren D.J. Effects of copper on branchial ionoregulation in the rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson. Modulation by water hardness and pH / D.J. Lauren, D.G. McDonald // J. Comp. Physiol. [B]. 1985. V. 155. P. 635-644.
14. McDonald D.G. The effects of  $\text{H}^+$  upon the gills of freshwater fish // Can. J. Zool. 1983. V. 61. P. 691-703.

15. McDonald D.G. The interaction of environmental calcium and low pH on the physiology of the rainbow trout, *Salmo gairdneri*. I. Branchial and renal net ion and H<sup>+</sup> fluxes // *J. Exp. Biol.* 1983. V. 102. P. 123-140.
16. McDonald D.G. The interaction of environmental calcium and low pH on the physiology of the rainbow trout, *Salmo gairdneri*. II. Branchial ionoregulatory mechanisms / D.G. McDonald, R.L. Walker, P.R. Wilkes // *J. Exp. Biol.* 1983. V. 102. P. 141-155.
17. McWilliams P.G. Effects of pH on sodium uptake in Norwegian brown trout (*Salmo trutta*) from an acid river // *J. Exp. Biol.* 1980. V. 88. P. 259-267.
18. McWilliams P.G. The effects of pH and calcium concentrations on gill potentials in the brown trout, *Salmo trutta* / P.G. McWilliams, W.T.W. Potts // *J. Comp. Physiol.* 1978. V. 126. P. 277-286.
19. Packer R.K. Effects of low environmental pH on blood pH and sodium balance of brook trout / R.K. Packer, W.A. Dunson // *J. Exp. Zool.* 1970. V. 174. №1. P. 65-71.
20. Packer R.K. Anoxia and sodium loss associated with the death of brook trout at low pH / R.K. Packer, W.A. Dunson // *Comp. Biochem. Physiol.* 1972. V. 41A. P. 17-26.
21. Postlethwaite E.K. Mechanisms of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> regulation in freshwater – adapted rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) during exercise and stress / E.K. Postlethwaite, D.G. McDonald // *J. Exp. Biol.* 1995. V. 198. №2. P. 295-304.
22. Rogers J.T. Mechanisms behind Pb-induced disruption of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> balance in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) / J.T. Rogers, M. Patel, K.M. Gilmour, C.M. Wood // *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* 2005. V. 289. R463-R472.
23. Spry D.J. Ion flux rates, acid-base status, and blood gases in rainbow trout, *Salmo gairdneri*, exposed to toxic zinc in natural soft water / D.J. Spry, C.M. Wood // *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 1985. V. 42. №8. P. 1332-1341.
24. Mayer N. Sodium space in fresh-water and sea-water eels / N. Mayer, J. Nibelle // *Comp. Biochem. Physiol.* 1969. V. 31. №4. P. 553-556.
25. Mayer N. Kinetics of the mineral balance in the eel *Anguilla anguilla* in relation to external salinity changes and intravascular saline infusions / N. Mayer, J. Nibelle // *Comp. Biochem. Physiol.* 1970. V. 35. №3. P. 553-556.
26. М ртемьянов В.И. Стресс к к источник ошибок при эколого-физиологических и биохимических исследований рыб // *Оценк погрешностей методов гидробиологических и ихтиологических исследований* / Под ред. А.В. Мон ков , А.Г. Поддубного. Рыбинск, ИБВВ АН СССР. 1982. С. 124-134.
27. Reader J.P. Effects of aluminum and pH on calcium fluxes, and effects of cadmium and manganese on calcium and sodium fluxes in brown trout (*Salmo trutta* L.) / J.P. Reader, R. Morris // *Comp. Biochem. Physiol. C.* 1988. V. 91. №2. P. 449-457.
28. Sayer M.D.J. Effect of six trace metals on calcium fluxes in brown trout (*Salmo trutta* L.) in soft water / M.D.J. Sayer, J.P. Reader, R. Morris // *J. Comp. Physiol. [B]*. 1991. V. 161. P. 537-542.
29. Maetz J. Branchial sodium exchange and ammonia excretion in the goldfish *Carassius auratus*. Effects of ammonia loading and temperature changes // *J. Exp. Biol.* 1972. V. 56. P. 601-620.
30. Виногр дов Г.А. Влияние экологических ф кторов н пок з тели водно-солевого обмен дрейссены *Dreissena polymorpha* (Pall.): эффект изменения темпер туры воды / Г.А. Виногр дов, В.И. М ртемьянов, Н.Б. Щеглов // *Биология внутренних вод.* 2004. №1. С. 62-66.
31. М ртемьянов В.И. Влияние солености н пресноводных рыб // *Зоол. ж.* 1989. Т. 68. №5. С. 72-81.



V.I. Martem'yanov

## BASED ON ION EXCHANGE DATA METHODS FOR ASSESSMENT OF UNFAVORABLE ENVIRONMENT EXPOSURE ON AQUATIC ORGANISMS

It was shown based on a comparison analysis that based on data of ion exchange between organism and environment methods used for character and factor efficiency assessments have many serious problems. Arguments for using a simple, accessible, cost-effective and informative technology were given. The method is based on definition of clean ion flow between an organism and environment measuring electrolyte content in water sampling from an experimental reservoir. This method is capable to estimate direction, regularities, value, circularity and time of changes of the flow for individual animals during their adaptation to new environment.

**Key words:** aquatic organisms, sodium, potassium, calcium, magnesium

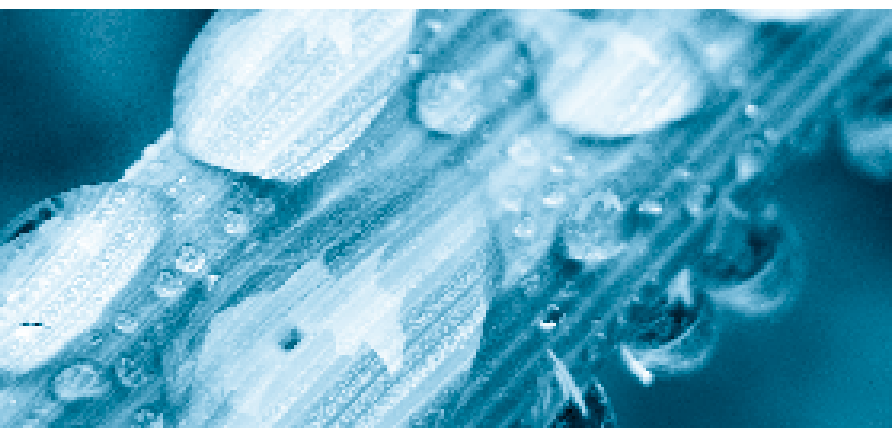
# ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРЗИТОФАУНЫ

### РОТАНА (*PERCCOTTUS GLENII*, *OSTEICHTHYES, ODONTOBUTIDAE*)

#### для БИОИНДИКАЦИИ СОСТОЯНИЯ

#### ВОДОЕМОВ-РЕЦИПИЕНТОВ



Впервые исследована паразитофауна ротана после вселения в пойменный водоем Саратовского водохранилища и городское озеро, подверженные различной степени антропогенной нагрузки. Выявлены различия в составе паразитов и количественных показателях заражения рыб, что позволяет использовать паразитологические данные по этому виду в целях биоиндикации водных объектов.

#### Введение

В последние десятилетия рыбы-вселенцы (бычки сем. Gobiidae, кспийск я тьюлк , рот н и др.) созд ли с мовоспроизводящиеся популяции и включились в пищевые цепи биоценоз С р товского водохр нилищ [1, 2]. В жность мониторинг р спростр нения и сост в п р зитоф уны рот н обусловлен быстрой н тур лиз цией вид и включением его в биоценотические связи водоемов Поволжья [2]. Сведения об изменениях п р зитоф уны рыб под воздействием ф кторов окружающей среды успешно используются в системе экологического мониторинг водных объектов, н ходящихся под действием нтропогенных ф кторов [3]. П р зиты рыб не только в ряде случ ев испытывают непосредственное влияние внешней среды, но и н ходятся в тесной в з имосвязи с широким кругом гидробионтов. Они могут по-р зному ре гиров ть н изменения в во-

**М.В. Рубанова\***,

к ндид т био-логических н ук, мл дший н учный сотрудник л бор-тории популяционной экологии, ФГБУН Институт экологии Волжского б с-сейн Российской к демии н ук

дных экосистем х и являться биоиндик тор ми их состояния, позволяющими оценить условия обит ния живых орг низмов в з висимости от уровня н грузки н водоем.

Естественный ре л рот н *Perccottus glenii* Dybowski, 1877 охв тыв л Амурскую обл сть, юг Х б ровского кр я, северо-восточный Кит й и северную Корею [4]. Современный ре л вид формиров лся при непосредственном воздействии нтропогенных ф кторов и в н стоящее время включ ет территорию б ссейнов Кспийского, Азовского, Ар льского, Черного, Б лтийского, Белого морей [5], водоемы Б йк льского регион [6] и Евр зии [7]. Очевидно продолжение эксп нсии рот н в водоемы З п дной Европы, не исключен вероятность проникновения в Северную Америку [8]. Вселение рот н имеет негативные последствия для водоемов-реципиентов. Вид х р ктеризуется повышенной жизнеспособностью и колосс льным д пт ционным потенци лом, способен быстро подрыв ть кормовую б зу водоем и вступ ть в пищевую конкуренцию с другими предст вителями ихтиоф уны [9].

\*Адрес для корреспонденции: mari.ru2012@gmail.com

Таблица 1

Характеристика фауны паразитов ротана в водоемах Саратовского вдхр.

Паразит	оз. Лесное N = 209	оз. Пляжное N = 15
<i>Trichodina</i> sp.	$\frac{10,0 \pm 2,08}{0,50}$ (1-20)	–
<i>Gyrodactylus perccotti</i> Ergens et Yuxhimenko, 1973	$\frac{11,0 \pm 2,17}{0,20}$ (1-4)	–
<i>Nippotaenia mogurndae</i> Yamaguti et Miyata, 1940	$\frac{85,6 \pm 2,43}{13,10}$ (1-213)	$\frac{93,3 \pm 6,67}{5,40}$ (2-16)
<i>Neogryporhynchus cheilancristrotus</i> (Wedl, 1955) pl.	$\frac{4,8 \pm 0,31}{0,06}$ (1-2)	–
<i>Scolex pleuronectis</i> Müller, 1788 pl.	$\frac{0,5 \pm 0,5}{0,01}$ (1)	–
<i>Ophiotaenia europaea</i> Odening, 1963 pl.	$\frac{10,5 \pm 2,13}{0,30}$ (1-3)	$\frac{6,7 \pm 6,67}{0,10}$ (1)
<i>Rhipidocotyle campanula</i> (Dujardin, 1845)	$\frac{1,4 \pm 0,8}{0,01}$ (1-1)	–
Cyathocotylidae gen. sp. (Mühling, 1898) Poche, 1925 mtc	$\frac{2,4 \pm 1,06}{0,03}$ (1-2)	–
<i>Paracoenogonimus ovatus</i> Katsurada, 1914 mtc	$\frac{27,3 \pm 3,09}{0,80}$ (1-47)	–
<i>Metagonimus yokogawai</i> (Katsurada, 1912) Katsurada, 1913 mtc	$\frac{4,3 \pm 1,41}{0,08}$ (1-4)	–
Echinochasmidae gen. sp. (Odner, 1911) Odening, 1963 mtc	$\frac{10,0 \pm 2,08}{0,14}$ (1-4)	–
Echinistomatidae gen. sp.1	$\frac{7,7 \pm 1,85}{0,13}$ (1-3)	–
Echinistomatidae gen. sp. 2	–	$\frac{6,7 \pm 6,67}{0,10}$ (1)
Trematoda sp. mtc	$\frac{1,0 \pm 0,69}{0,01}$ (1)	–
Ascaridata gen. sp. larvae	$\frac{0,5 \pm 0,50}{0,01}$ (1)	–
Nematoda Contraeaecum sp. larvae	$\frac{0,5 \pm 0,50}{0,01}$ (1)	–
Nematoda sp. Larvae	$\frac{0,5 \pm 0,50}{0,01}$ (1)	–
Nematoda sp. 1 larvae	$\frac{0,5 \pm 0,50}{0,01}$ (1)	–
<i>Nematoda</i> sp. 2 larvae	$\frac{6,7 \pm 1,73}{0,10}$ (1-4)	–
Anodontinae gen. sp. Larvae	$\frac{2,9 \pm 1,16}{0,90}$ (1-90)	–
<i>Argulus foliaceus</i> (Linnaeus, 1758)	$\frac{3,8 \pm 1,33}{0,06}$ (1-2)	–
<i>Argulus</i> sp.	$\frac{1,0 \pm 0,69}{0,01}$ (1)	–

Примечание: над чертой — экстенсивность инвазии, %; под чертой — индекс обилия, экз.; в скобках — интенсивность инвазии, экз.; цветом выделены виды паразитов, обнаруженные у ротана оз. Лесное в период исследований на оз. Пляжное в сентябре 2010 г.; N — количество исследованных рыб.

## Материалы и методы исследования

Сбор протозоологического материала производился в 2008-2010 гг. в оз. Лесное (местное название — оз. Круглое), находящемся на территории Мордовинской поймы в среднем течении Суровского вдхр. и в 2010 г. в оз. Пляжное в г. Тольятти. Протозоологическое вскрытие рыб и определение таксономической принадлежности протозоитов производилось в полевых условиях по общепринятой методике [10]. Исследовано 209 экз. ротен из оз. Лесное и 15 экз. ротен из оз. Пляжное. Методическую обработку данных проводили общепринятыми статистическими методами [11, 12].

## Результаты и их обсуждение

Протозоиты ротен в границах естественного ареала исследованы достаточно хорошо [13-16 и мн. др.]. Зарегистрировано 67 видов и неопределенных до видов форм протозоитов. 6 видов протозоитов встречаются только у ротен. Для 13 ротен является единственным или одним из немногочисленных облигатных (обязательных) хозяев. 5 видов протозоитов помимо ротен отмечены еще у 1 вида рыб, но ротен является их облигатным хозяином. Фауна протозоитов ротен в границах приобретенного ареала до настоящего времени изучена фрагментарно. Более полные сведения относятся к бассейну оз. Байкал [17, 18] и к речным системам некоторых восточно-ев-

**Ключевые слова:** биоиндикация, *Perccottus glenii*, протозоиты.

ропейских государств [19]. В бассейне Волги у ротен были отмечены *Trichodina nigra* [20] и *Diplostomum spathaceum* [21].

Оз. Лесное — одно из непроточных пойменных озер в среднем течении Суровского вдхр. К фактору мезотропного воздействия относится фоновое загрязнение, поскольку в период паводка водоем загрязняется водными Суровского вдхр. Качество водохранилища в районе исследований в целом оценивается как «загрязненное» 3 «А» класса [22]. Характерными загрязняющими веществами водохранилища являются соединения меди, марганца, фенолы, нефтепродукты, азотный, органические вещества (по БПК5 и ХПК) и др. [22]. Методы *т. бл. 1* демонстрируют высокое видовое разнообразие протозоитов ротен в оз. Лесное.

Состав протозоитов представлен 21 видом, принадлежащим к 7 таксономическим группам: Protozoa — 1, Monogenea — 1, Cestoda — 4, Trematoda — 7, Nematoda — 5, Crustacea — 2, Bivalvia — 1. Наибольшим разнообразием отличаются протозоиты трех типов. Преобладают среди них виды, протозоитирующие у ротен в стадии метцеркирии (6 из 7), у которых личинки в водоеме благоприятных условий для обитания различных видов моллюсков, являющихся промежуточными хозяевами трех типов. 5 из 21 обнаруженных у ротен протозоитов развиваются без смены хозяев, 16 видов имеют сложные жизненные циклы. Ядро протозоитов представлено специфичной цестодой *N. mogurndae*. Высокая степень инвазии ротен этим протозоитом ука-

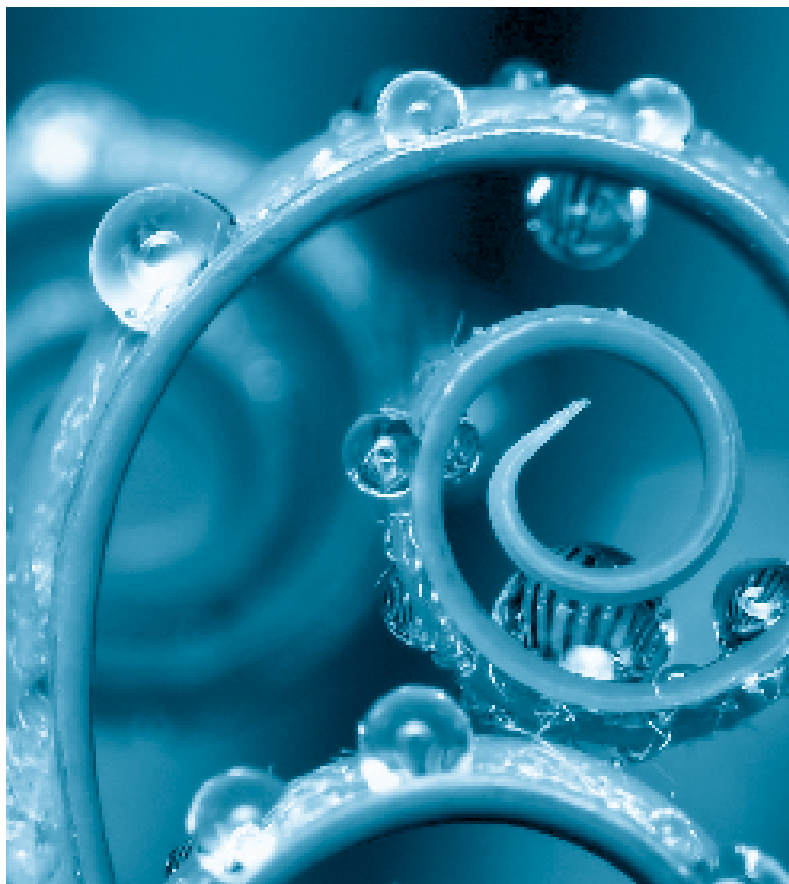
Таблица 2

Оценка состояния оз. Пляжное по данным гидрохимического анализа (по [23])

Характеристики				Экологическое состояние
Химическое загрязнение	ИЗВ	П	4,60	Зона чрезвычайной экологической ситуации
		Б	10,0	
	класс качества воды	П	V	
		Б	VI	
КДА	Меркурий ( $10^3$ )		5,0	
	Железо ( $10^4$ )		6,4	
	Медь ( $10^3$ )		14,0	
	Цинк ( $10^4$ )		2,2	
	Кадмий ( $10^3$ )		3,9	

Примечание: ИЗВ — индекс загрязнения воды, КДА — коэффициент донной аккумуляции, П — пелагиаль, Б — бенталь.





высокую численность в водоеме копепоид — промежуточных хозяев цестоды. Из состав специфичной фауны притоков ротон сохранил также один из видов с прямым циклом развития — *G. perccotti*. Ротон в водоеме-реципиенте включился в жизненные циклы притоков рыб, рептилий, рыбообразных птиц, возможно млекопитающих. В естественном ареале ротон принимает участие в жизненных циклах 5 форм с определенной видовой принадлежностью (*G. perccotti*, *N. mogurndae*, *N. cheilancristrotus*, *M. yokogawai*, *P. ovatus*). Прочие виды притоков, за исключением возможно личинок эхиностоматид, эхинохзмид и нематоды отряда *Contraesacus* являются инвазивными для данного водоема и приобретены ротонном после интродукции.

Неблагоприятные климатические условия (высокие значения температуры воды, колебания ее уровня) летом 2010 г. отразились на морфо-физиологическом состоянии притоков. Зафиксированы случаи морфологических отклонений в строении тел у 4,1 % особей *N. mogurndae* (наличие боковых члеников на стробиле), регистрировалась метаморфозия *P. ovatus* с признаками деструкции.

Сравнительный анализ притоков ротон из озера Лесное с литературными данными по разнообразности видов в инвазивном ареале

позволил установить изменения, произошедшие в составе притоков после его вселения в новый водоем. Данные табл. 1 показывают, что произошло значительное обеднение фауны притоков ротон в водоеме-реципиенте. Это связано с утерей специфичных приточических форм; широкоспецифичных видов, ареал которых ограничен бассейном Амура, водоемы Китая, Японии, водоемы северо-восточной части Сибири; широкоспецифичных видов, приуроченных к рыбам других систематических или экологических групп и той же фауны развития, что и у ротон; случайных притоков. Одновременно с потерей специфичных и прочих категорий приточических организмов наблюдается активное использование ротон инвазивными видами притоков Северо-Восточного водохозяйства.

Для оценки степени интропопрессии на фауну притоков ротон было выбрано озеро Пляжное на территории г. Тольятти. Озеро имеет следующие характеристики: площадь бассейна 1200000 м<sup>2</sup>, площадь зеркала 160000 м<sup>2</sup>, ширина — максимум 385 м, средняя 261 м; длина 620 м, длина береговой линии 1987 м, глубина — максимум 7 м, средняя 3 м. Водоем испытывает значительный интропогенный пресс: влияние загрязняющих веществ (дорожные стоки, выбросы промышленных предприятий) (табл. 2), воздействие высоковольтной линии электропередачи, рекреационная нагрузка.

Комплексное влияние негативных факторов внешней среды привело к снижению разнообразия притоков притоков. Состав притоков ротон из озера Пляжное значительно обеднен по сравнению с типовым у ротон из озера Лесное, испытывающего значительную интропогенную нагрузку. Для сравнения у ротон из озера Лесное в сентябре 2010 г. состав фауны притоков был представлен 10 видами приточических организмов (табл. 1). У рыб из озера Пляжное, исследованных также в сентябре 2010 г., обнаружено 3 вида притоков, относящихся к 2 таксономическим группам: Cestoda — 2, Trematoda — 1 (табл. 1). Ядро притоков ротон в озере Пляжное также представлено специфичной цестодой *N. mogurndae*, что указывает на преобладание в спектре питания рыб макро- и среднего размера кооперативных (копепоид). Среди обнаруженных видов отсутствуют эктопаразиты, развивающиеся без смены хозяина. Наличие у ротон только 3 видов притоков со сложным жизненным циклом характеризует условия обитания организмов зоопланктон и макрозообентос в водоеме как крайне неблагоприятные.

## Заключение

Впервые получены данные о составе фауны притоков и количественных характеристиках зрелости ротен в двух водоемах, относящихся к водосбору Суровского водхр. Притоки ротен в оз. Лесное формируются по общим закономерностям [24]: обеднение коренной фауны, сохранение части специфических видов с прямым циклом развития, приобретение новых видов притоков из нетивной фауны водоема-реципиента. Высокое видовое разнообразие фауны гелиминтов свидетельствует об успешной интрузии видов и включении его в пищевые цепи биоценоза водоема. Ротен способствует поддержанию численности притоков, способных закончить жизненный цикл в млекопитающих (*P. ovatus*, *M. yokogawai*), в т.ч. в человеке (*M. yokogawai*). Ротен является канибалами в водоемы Суровского водхр. Зужеродных видов (*N. mogurndae*, *G. perccotti*, *S. pleuronectis*). У ротен в оз. Лесное влияние неблагоприятных климатических условий приводит к появлению морфо-физиологических отклонений у притоков отдельных видов.

Значительное обеднение притоков фауны ротен в оз. Плещее, отсутствие эктопаразитов, испытывающих прямое воздействие внешней среды, у вида, характеризующегося повышенной устойчивостью к неблагоприятным факторам, свидетельствует о предельном уровне антропогенной нагрузки на водоем. Высокая степень зависимости характеристик фауны притоков ротен от уровня антропогенного воздействия позволяет использовать притологические данные по этому виду-вселенцу в целях биоиндикации водных объектов.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН «Биоразнообразие» (проект «Чужеродные виды»).

## Литература

1. Никуленко Е.В. Особенности питания рыб вселенцев понто-каспийского комплекса / Е.В. Никуленко, Е.В. Шемонев, И.А. Евлев // Ресурсы экосистем Волжского бассейна: Водные экосистемы / Под ред. Г.С. Розенберга, С.В. Соснов. Тольятти: ИЭВБ РАН, «Космос», 2008. С. 207-221.
2. Ермолин В.А. Рыбы вселенцы в ихтиофауне Суровского водохранилища // Чужеродные виды в Голарктике (Борок-2): Тез. докл. Второго. Межд. Симпоз. по изучению инвазивных видов. Борок: ОАО «Рыбинский Дом печати», 2005. С. 144.
3. Цейтлин Д.Г. Притологический мониторинг как основа контроля состояния водоемов и качества воды // Современные проблемы притологии, зоологии и экологии: Материалы I и II междунар. чтений, посвящ. памяти и 85-летию со дня рождения С.С. Шульмина. Калининград: КГТУ, 2004. С. 72-85.
4. Никольский Г.В. Рыбы бассейна Амур. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 551 с.
5. Кудерский Л.А. Адаптация рыб в водоемах России: состояние и пути развития // Вопросы рыболовства. 2001. Т.2, № 1 (5). С. 5-85.
6. Пронин Н.М. О современном распространении роты *Perccottus glehnii* (Perciformes: Odontobutidae) в Балтийском регионе и проникновении его в экосистему открытого Балтика / Н.М. Пронин, Е.М. Болонев // Вопросы ихтиологии. 2006. Т.46. № 2. С. 564-566.
7. Решетников А.Н. Современный паразитический ротен *Perccottus glehnii* Dybowski, 1877 в Евразии // Рос. журн. биол. инвазий. 2009. Т. 1. С. 17-27.
8. Miller P.J. *Perccottus glehnii* Dybowski, 1877 / Vasil'eva E.D // The freshwater fishes of Europe. V. 8/I. Mugilidae, Atherinidae, Atherinopsidae, Blenniidae, Odontobutidae, Gobiidae 1 / P.J. Miller (ed.). Wiebelsheim, AULA-Verlag. 2003. P. 135-156.
9. Еловенко В.Н. О роли ротен в водных экосистемах Верхней Волги // Антропогенные воздействия на природные комплексы и экосистемы. Волгоград: Изд-во Волгоградского пед. ин-та им. А.С. Сергеевича, 1980. С. 57-62.
10. Быховская-Павловская И.Е. Паразиты рыб. Руководство по изучению. Л.: Наука, 1985. 121 с.
11. Бреев К.А. Применение негелиминтного биометрического метода для изучения популяционной экологии притоков. Л.: Наука, 1972. 70 с.
12. Ликин Г.Ф. Учебное пособие для университетов и педагогических институтов. М.: Высшая школа, 1973. 343 с.
13. Догель В.А. Паразитические ракообразные рыбы реки Амур / В.А. Догель, А.Х. Ахмеров // Уч. зап. Ленинград. гос. универ. 1952. Сер. биол. науки. Вып. 28. С. 268-294.
14. Ермоленко А.В. Фауна притоков головешки роты *Perccottus glehnii* (Eleotridae) Приморского края // Притология. 2004. Т. 38. Вып. 3. С. 251-256.
15. Соколов С.Г. Разнообразие притоков роты (*Perccottus glehnii*, Osteichthyes, Odontobutidae) в границах нетивного ареала / С.Г. Соколов, Е.В. Фролов // Зоол. журн. 2012. Т. 91, № 1. С. 17-29.
16. Liu X. Infection status of wild freshwater fish with metacercariae of *Clonorchis sinensis* in West Liaoning / Liu G., Zhang W. // Chin. J. Parasitol. Parasit. Dis. 2011. V. 29. P. 157-158.
17. Пронин Н.М. Сравнительная экология и притологическая фауна экзотических вселенцев в Великие озера

р мир : рот н -головешки (*Percottus glenii*) в оз. Б йк ли ерш (*Gymnocephalus cernuus*) в оз. Верхнее / Н.М. Пронин, Д.Х. Селгеби, А.Г. Литвинов, С.В. Пронин // Экол. журн. 1998. Т. 5. С. 397-406.

18. Русинек О.Т. П р зиты рыб озер Б йк л (ф у н , сообществ , зоогеогр фия, история формиров - ния). М.: Т-во н уч. изд. КМК, 2007. 571 с.

19. Košuthová L. New data on an exotic *Nippotaenia mogurndae* (Cestoda), newly introduced in Europe / Košuthová L., Koščo J., Miklisová D., Letková V., Košuth P., Manko P. // Helminthologia. 2008. V. 45. P. 81-85.

20. Жохов А.Е. Т ксономическое р зноо- бр зие п р зитов рыбообр зных и рыб б с- сейн Волги I. П р зитические простейшие (Protozoa) / А.Е. Жохов, Н.М. Молодожников // П р зитология. 2006. Т. 40. Вып. 3. С. 244-274.

21. Шигин А.А. Трём тоды род *Diplostomum* в био- ценоз х форелевого хозяйств «Сходня» // Тр. Гельминтол. л б. АН СССР. Т. 30. Гельминты во- дных и н земных биоценозов. М.: Н ук ,1980. С. 140-202.

22. Госуд рственный докл д о состоянии окруж - ющей среды и природных ресурсов С м рской об- л сти в 2008 году. Вып. 19. С м р : ООО «ДСМ», 2009. 344 с.

23. Гел швили Д.Б. П спортиз ция городских водое- мов / Д.Б. Гел швили, Г.С. Розенберг, Т.Д. Зинченко, А.Г. Ох пкин, Л.А. Выхристюк // Вестник МАНЭБ. 2001. № 8 (44). С. 9-11.

24. Догель В.А. Общ я п р зитология. Л.: Изд-во Ленингр дского ун-т , 1962. С. 367-371.



M.V. Rubanova

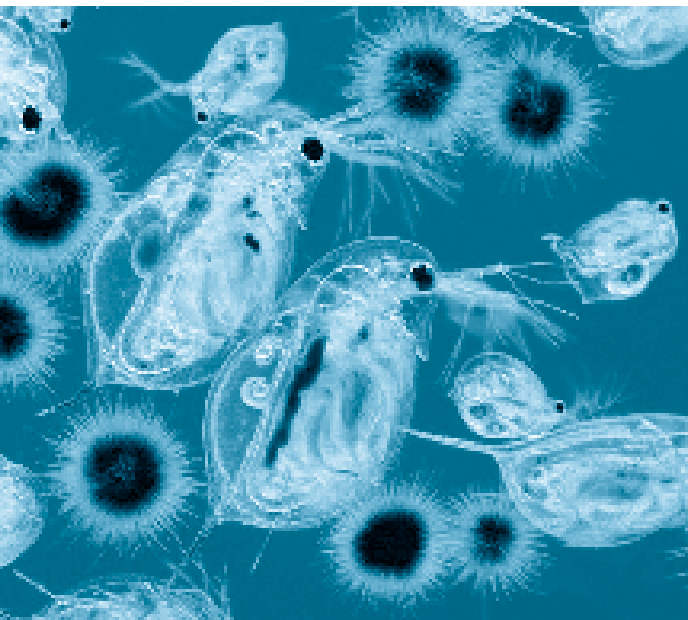
## AVAILABILITY OF CHARACTERISTICS OF *PERCCOTTUS GLENII* (OSTEICHTHYES, ODONTOBUTIDAE) PARASITE FAUNA FOR STATE BIOINDICATION OF WATER BODIES

**P**ercottus glenii parasite fauna was investigated for the first time after its introduction in a bottomland water body of the Saratov reservoir and a town lake distinguished by anthropogenic load. Differences in parasite composition and quantity values of fish infections were recognized that allows applying these data for reservoir bioindication.

**Key words:** bioindication, *Percottus glenii*, parasite fauna.

# ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ ПЛАНКТОНА

## К К ПОК З ТЕЛЬ СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА



По данным сезонных наблюдений 2006 г., выполненных после 25-летнего перерыва на всей акватории Рыбинского водохранилища, дается характеристика продуктивности фитопланктона в сравнении с аналогичными предыдущих лет. Среднее за май–октябрь содержание хлорофилла  $13,6 \pm 1,8$  мкг/л и первичная продукция  $1,49 \pm 0,17$  мг  $O_2$ /(л·сут) или  $1,94 \pm 0,21$  г  $O_2$ /(м<sup>2</sup>·сут) укладываются в пределы межгодовых колебаний и соответствуют умеренно эвтрофному статусу. Полученные результаты продолжают многолетний ряд наблюдений, характеризую состояние и направленность изменений основного продуцента автохтонного органического вещества в экосистеме крупного искусственного водоема, испытывающего влияние природных и антропогенных факторов.

### Введение

**В**одохранилища представляют собой биогеосистемы, предельно ценные для производства воды, качество которой должно обеспечивать нормальное функционирование водных и наземных экосистем [1]. Для контроля их экологического состояния необходимы многолетние исследования их биологической продуктивности, основу которой в крупных озерах и водохранилищах составляет первичная продукция фитопланктона.

Рыбинское водохранилище, расположенное в подзоне южной тайги ( $58^{\circ}00' - 59^{\circ}05'$  СШ,  $37^{\circ}28' - 39^{\circ}00'$  ВД), является третьей ступенью волжского каскада и относится к крупным (площадь 4500 км<sup>2</sup>) относительно мелководным (средняя глубина 5,6 м) водоемам с медленным водообменом. Водохранилище характеризуется сложной морфометрией и

**Н.М. Минеева\***,  
доктор биологических наук,  
главный научный сотрудник,  
ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

сложной гидрологической структурой, его акваторию подразделяют на четыре региональных участка (плес), занятых водными мезолимническими специфическими гидрофизическими и гидрохимическими характеристиками. Три плеса расположены по затопленным руслам основных притоков — рек Волги, Мологи и Шексны, сток которых формируется под влиянием различающихся природно-климатических условий и освоённости водосборного бассейна. Речные воды постепенно трансформируются в водную массу собственно водохранилища, излучающую его обширную озеровидную центральную часть — Главный плес [2].

С середины XX столетия на шести постоянных станциях центральной части Рыбинского водохранилища ведутся регулярные исследования продуктивности фитопланктона. Однако лишь дважды за весь многолетний период (в 1970–1971 и 1981–1982 гг.) сетчатости были расширены, и сезонные наблюдения охватывали всю акваторию водохранилища (рис. 1), позволяя воссоздать

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



Рис. 1. Схема расположения станций наблюдения в плесах Рыбинского водохранилища.

полную картину функционирования его экосистемы [3–5]. В 2006 г. после длительного перерыва были выполнены съемки по этой же сетке станций. Цель настоящей работы состоит в оценке современного уровня и анализе многолетних изменений продуктивности фитопланктона водохранилища как показателя состояния его экосистемы.

Таблица 1

Содержание Хл *a* (мкг/л) в плесах Рыбинского водохранилища в 2006 г.

Плес	Май	Август	Октябрь	Вегетационный сезон
Волжский	6,9±4,8	17,8±8,7	2,8±1,9	9,2±3,9
Главный	10,0±1,4	17,8±2,9	20,4±7,8	15,9±2,7
Шекснинский	10,3±4,2	14,8±5,8	8,6±4,8	11,2±2,6
Моложский	6,4±1,1	7,8±1,6	8,6±3,9	7,6±1,2
Все водохранилище	9,2±1,2	15,9±2,2	13,7±4,3	12,9±1,6

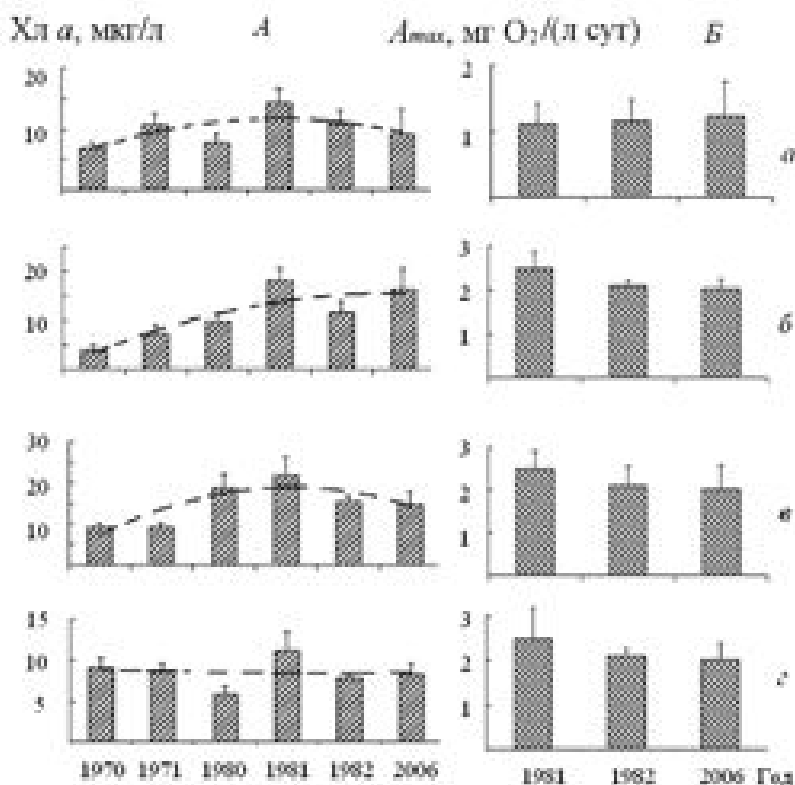
Примечание. Здесь и в табл. 2 приведены средние показатели со стандартной ошибкой.

Полевой материал собран в комплексных экспедициях ИБВВ РАН в мае, августе и октябре 2006 г. Пробы отбирали метровым биметром типа Элморк из верхнего (0–2 м) слоя воды, соответствующего фотической зоне. Определяли содержание фотосинтетических пигментов стандартным спектрофотометрическим методом [6], интенсивность фотосинтеза ( $A_{max}$ ) и деструкции ( $R$ ) кислородным скляночным методом при суточном экспонировании склянок в пеллюльном инкубаторе с бортовой водой [7]. Интегральную (под квадратным метром) первичную продукцию ( $\Sigma A$ ) получили умножением  $A_{max}$  на прозрачность воды в единицы, интегральную деструкцию ( $\Sigma R$ ) — умножением  $R$  на среднюю глубину водоема [4].

Результаты и их обсуждение

Полученные данные продолжают ряд многолетних наблюдений за составом и продуктивностью фитопланктона Рыбинского водохранилища [5], на всей территории которого в 2006 г. развивались полидоминантные комплексы с преобладанием диатомовых и синезеленых водорослей. Виды *Asterionella formosa* Hass., *Aulacosira ambigua* (Grun.) Sim., *A. islandica* (O.Müll.) Sim., *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs, *Microcystis aeruginosa* Kütz. emend. Elenk. отмечаются в составе этих комплексов на протяжении всего периода наблюдений, начавшихся в 1954 г. Среди доминантов отмечены также виды-вселенцы: *Skeletonema subsalsum* (A.Cl.) Bethge, который встречался на отдельных участках водоема с 1955 г., и *Actinocyclus normanii* (Greg.) Hust., встречающийся с 1993 г. [8].

Содержание хлорофилла (*Хл a*) — показателя развития водорослей и трофического состояния водоема, составило 2,1–18,5 мкг/л в мае 2006 г., 6,2–30,9 мкг/л в августе и 0,8–66 мкг/л в октябре. Около 35 % всех величин заключено в интервале 3–10 мкг/л и 33 % — 10–15 мкг/л. Сезонные изменения *Хл a* определяются биотическими условиями (температурой воды, содержанием биогенных элементов, поступлением солнечной энергии, гидродинамическим режимом) и сезонной сукцессией фитопланктона. По данным многолетних наблюдений сезонная динамика *Хл a* в Рыбинском водохранилище характеризуется весенним, летним, в



**Рис. 2.** Многолетние изменения содержания Хл  $\alpha$  (А) и интенсивности фотосинтеза (Б) в плесах Рыбинского вдхр.: а – Волжский, б – Главный, в – Шекснинский, г – Моложский (средние за вегетационный сезон величины со стандартной ошибкой; пунктир – линия тренда; данные 1970–1971 гг. приведены по [5], 1980–1982 гг. – по [3, 4]).

отдельные годы еще и осенним максимумами [3, 5], что типично для мезотрофных и слабоэвтрофных водоемов умеренной зоны. Периоды исследования 2006 г. приурочены к интенсивно идущему весеннему прогреву, когда температура воды превысила  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и начавшемуся в середине лета охлаждению водной толщи при температуре  $18\text{--}19\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Судя по среднему для сроков содержанию Хл (табл. 1), в конце мая отмечен спад вегетации весеннего фитопланктона, в августе и на отдельных участках в октябре – его максимумы. Распределение концентрации Хл по квадратам водоема характеризуется умеренной степенью изменчивости весной и летом (коэффициенты вариации средних  $C_v \sim 50\%$ ), но становится более дискретным осенью ( $C_v > 100\%$ ).

Первичная продукция изменялась в пределах  $0,45\text{--}3,77\text{ мг O}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$  или  $0,49\text{--}4,67\text{ г O}_2/(\text{м}^2\cdot\text{сут})$  весной и летом, но значительно снизилась осенью до  $0,12\text{--}0,87\text{ мг O}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$  и  $0,18\text{--}1,21\text{ г O}_2/(\text{м}^2\cdot\text{сут})$ . Половина

всех величин  $A_{max}$  ограничена  $1\text{--}3\text{ мг O}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$ . Интенсивность первичного продуцирования связана как с развитием личинок, так и с внешними условиями. Между  $A_{max}$  и содержанием Хл в августе и в октябре наблюдается тесная корреляция ( $r = 0,85$  и  $0,91$ ,  $P < 0,05$ ). В октябре эта связь становится слабее ( $r = 0,38$ ) из-за того, что при низкой освещенности снижается фотосинтетическая активность фитопланктона. Суточные ассимиляционные числа в августе в среднем составили  $231 \pm 10$  и  $124 \pm 10\text{ мг O}_2/\text{мг Хл}$ , в октябре снизились до  $66 \pm 20\text{ мг O}_2/\text{мг Хл}$ .

Интенсивность окислительных процессов была ниже интенсивности продукционных (табл. 2) в среднем для водоема в 5 раз весной, в 3,2 раз летом и в 2,5 раз осенью. На отдельных участках эти различия были 6–9-кратными. Деструкция органического вещества в столбе воды весной соизмерима с интегральной первичной продукцией ( $\Sigma A/\Sigma R = 1,2 \pm 0,1$ ), летом и осенью превосходит ее ( $\Sigma A/\Sigma R = 0,8 \pm 0,1$  и  $0,6 \pm 0,2$ ).

Участки водохранилища существенно различались динамикой развития и первичной продукцией фитопланктона (табл. 1, 2). Повышенным содержанием Хл, присутствием эвтрофных вод, а также более интенсивным фотосинтезом характеризовались Главный и Шекснинский плесы, более низкие показатели отмечены в Волжском плесе, минимальные – в Моложском. Содержание Хл в Моложском плесе мало менялось в зависимости от сезона, тогда как в Волжском и Шекснинском плесах оно возрастало от весны к лету и снижалось осенью. В Главном плесе наблюдалось увеличение концентрации Хл в течение всего вегетационного сезона. Интенсивность фотосинтеза в Волжском плесе увеличилась от весны к лету, в Моложском плесе, напротив, снизилась, в Главном и Шекснинском плесах сезонные изменения  $A_{max}$  были незначительными.

Анализ многолетних данных показывает, что в 2006 г. среднее содержание Хл в Волжском плесе стало ниже, чем в 1980-е гг. и близким к таковому началу 1970-х гг. В Главном и Моложском плесах оно сопоставимо с величинами 1982–1984 гг., в Шекснинском плесе средняя концентрация Хл в плесе выше, чем в начале 70-х, но ниже, чем в начале 80-х годов XX в. На фоне данных последних лет (1997–2003) [3] средняя концентрация Хл в 2006 г. несколько снизилась в Моложском плесе, но незначительно возросла в трех остальных (рис. 2 А).

**Таблица 2**

**Первичная продукция ( $A_{max}$ ,  $\Sigma A$ ) и деструкция ОВ ( $R$ ,  $\Sigma R$ ) в плесах Рыбинского вдхр. в 2006 г.**

Плес	Май	Август	Октябрь	Вегетационный сезон
Первичная продукция				
Волжский	$\frac{1,28 \pm 0,23}{2,00 \pm 0,12}$	$\frac{2,19 \pm 1,15}{3,12 \pm 1,55}$	$\frac{0,19 \pm 0,07}{0,33 \pm 0,11}$	$\frac{1,23 \pm 0,52}{1,81 \pm 0,71}$
Глвный	$\frac{2,08 \pm 0,33}{2,88 \pm 0,35}$	$\frac{2,09 \pm 0,24}{3,01 \pm 0,27}$	$\frac{0,44 \pm 0,09}{0,59 \pm 0,13}$	$\frac{1,56 \pm 0,23}{2,12 \pm 0,32}$
Шекснинский	$\frac{2,44 \pm 0,62}{2,11 \pm 0,50}$	$\frac{2,04 \pm 0,59}{2,25 \pm 0,82}$	$\frac{0,42 \pm 0,19}{0,56 \pm 0,27}$	$\frac{2,02 \pm 0,56}{2,10 \pm 0,53}$
Моложский	$\frac{1,19 \pm 0,64}{1,51 \pm 0,68}$	$\frac{0,60 \pm 0,15}{0,70 \pm 0,20}$	$\frac{0,49 \pm 0,19}{0,65 \pm 0,23}$	$\frac{1,05 \pm 0,38}{1,38 \pm 0,52}$
Все водохр нилице	$\frac{1,93 \pm 0,24}{2,42 \pm 0,25}$	$\frac{1,90 \pm 0,24}{2,56 \pm 0,33}$	$\frac{0,40 \pm 0,07}{0,55 \pm 0,09}$	$\frac{1,49 \pm 0,17}{1,94 \pm 0,21}$
Деструкция				
Волжский	$\frac{0,20 \pm 0,05}{1,13 \pm 0,29}$	$\frac{0,69 \pm 0,30}{3,84 \pm 1,68}$	$\frac{0,46 \pm 0,06}{2,58 \pm 0,34}$	$\frac{0,45 \pm 0,13}{2,52 \pm 0,73}$
Глвный	$\frac{0,46 \pm 0,08}{2,60 \pm 0,43}$	$\frac{0,65 \pm 0,09}{3,66 \pm 0,50}$	$\frac{0,28 \pm 0,06}{1,55 \pm 0,32}$	$\frac{0,47 \pm 0,06}{2,64 \pm 0,33}$
Шекснинский	$\frac{0,50 \pm 0,09}{2,82 \pm 0,53}$	$\frac{0,79 \pm 0,36}{4,44 \pm 2,02}$	$\frac{0,23 \pm 0,08}{1,31 \pm 0,47}$	$\frac{0,65 \pm 0,20}{3,61 \pm 1,12}$
Моложский	$\frac{0,26 \pm 0,04}{1,47 \pm 0,21}$	$\frac{0,31 \pm 0,01}{1,73 \pm 0,08}$	$\frac{0,11 \pm 0,04}{0,62 \pm 0,22}$	$\frac{0,28 \pm 0,07}{1,58 \pm 0,39}$
Все водохр нилице	$\frac{0,41 \pm 0,050}{2,30 \pm 0,29}$	$\frac{0,64 \pm 0,09}{3,58 \pm 0,50}$	$\frac{0,27 \pm 0,04}{1,51 \pm 0,23}$	$\frac{0,46 \pm 0,05}{2,58 \pm 0,26}$

Примечание. Над чертой  $A_{max}$  и  $R$ , мг  $O_2$ /(л·сут); под чертой  $\Sigma A$  и  $\Sigma R$ , г  $O_2$ /(м<sup>2</sup>·сут).

В целом, в начале 70-х гг. XX в., когда водохр нилице находилось на мезотрофной ступени развития [3], повышенным обилием фитопланктон характеризовались три речных плеса. В начале 80-х гг. при более интенсивной вегетации водорослей среднее содержание Хл в Волжском и Глвном плесах снижалось, в Шекснинском стало мксимальным. Последнее, вероятно, было результатом повышенного поступления биогенных веществ со сточными водами Череповецкого промышленного комплекса [9]. Трофическое состояние всего водоема в этот период оценивалось как эвтрофное [3]. В 1990-е гг. трофия Шекснинского плеса и всего водохр нилице понизилась. Что касается центральной части водохр нилице Глвного плеса, то одним из факторов, способствующих образованию устойчивых скоплений фитопланктон, служит крупномасштабная циркуляция вод, формирую-

щаяся при различных гидрометеорологических условиях [10].

Анализ частоты встречаемости концентрации Хл свидетельствует о преобладании в водохр нилице мезотрофных и умеренно эвтрофных вод, и обобщая картину 2006 г. с данными за последние 1970-х гг. и конец 1990-х гг. В начале 1980-х гг. преобладающими были воды эвтрофного типа с содержанием Хл 15–20 мкг/л. Для всего водохр нилице среднее содержание Хл стало ниже по сравнению с 80-ми и началом 90-х гг., оставаясь неизменным на фоне 1997–2003 гг. [3, 5]. Судя по многолетним данным, в водохр нилице чередуются периоды низкого и высокого обилия фитопланктон. Многолетние изменения происходят под влиянием многих факторов среды, среди которых большое значение имеют региональные и глобальные климатические процессы, связанные с ними условия водности, антропогенное воздействие [11]. Из всех продукционных показателей фитопланктонное содержание Хл наиболее чувствительно к флуктуации внешних условий. Общий уровень первичного продуцирования более стабилен и остается неизменным по сравнению с началом 80-х гг. XX в. (рис. 2 Б). Интенсивность продукционных процессов в 2006 г. сопоставима с таковой в годы с невысокой продуктивностью фитопланктон. Так, средняя за сезон интенсивность фотосинтеза в 1982 г. составила  $1,32 \pm 0,12$  мг  $O_2$ /(л·сут), в мае 1992 г. —  $1,90$  мг  $O_2$ /(л·сут), в среднем за лет 1989–1995 гг. —  $1,22–3,32$  мг  $O_2$ /(л·сут) [4]. Соотношение интегральной первичной продукции и деструкции отражает типичную для волжских водохр нилиц гетеротрофную и превращенность функционирования планктонного сообщества: в экосистеме, получающей притокalloxtonного органического веществ  $\Sigma A/\Sigma R < 1$  [4]. В периоды активно идущего фотосинтеза (май) может наблюдаться автотрофная фаза (в Волжском и Глвном плесах  $\Sigma A/\Sigma R > 1$ ).

**Ключевые слова:** фитопланктон, хлорофилл, первичная продукция, Рыбинское водохр нилице

### Заключение

Сезонные наблюдения, выполненные после 25-летнего перерыва в всей истории Рыбинского вдхр., позволили оценить современное состояние и проследить многолетние изменения показателей продуктивности фитопланктон крупного искусственного водоема. При широком диапазоне концентраций Хл (1–66 мкг/л) и интенсивности фотосинтеза (0,1–3,8 мг  $O_2$ /

(л-сут)), 68 % всех значений Хл  $a$  — ключевые в интервале от 3 до 15 мкг/л, половина всех величин  $A_{\max}$  — от 1 до 3 мг  $O_2$ /(л-сут). В водохранилище преобладают мезотрофные и умеренно эвтрофные воды, и общий рейтинг 2006 г. сходен с таковым в 70-х и конце 90-х гг. XX в. В течение многолетнего периода наблюдений показатели продуктивности фитопланктона не претерпели существенных изменений и укладываются в пределы межгодовых колебаний. По среднему за вегетационный сезон содержанию Хл  $a$   $12,9 \pm 1,6$  мкг/л и интенсивности фотосинтеза  $1,49 \pm 0,17$  мг  $O_2$ /(л-сут) Рыбинское водохранилище характеризуется как умеренно эвтрофное при более высокой трофности Гл  $v$  и Шекснинского плесов, более низкой — Волжского и Моложского.

*Автор выражает искреннюю благодарность студентке Нижегородского государственного университета О.В. Суховой за определение под руководством д.б.н. профессор А.Г. Охтинки чистоты состава в фитопланктоне.*

## Литература

1. Авьян А.Б. Водохранилища — феномен XX столетия // Актуальные проблемы рационального использования биологических ресурсов водохранилищ / Под ред. Е.И. Извеков, А.С. Литвинов, В.К. Голованов. Рыбинск: Рыбинский Дом печати, 2005. С. 7–17.
2. Рыбинское водохранилище и его жизнь / Под ред. Б.С. Кузин. Л.: Наука, 1972. 364 с.
3. Минеев Н.М. Растительные пигменты в воде волжских водохранилищ. М.: Наука, 2004. 156 с.

4. Минеев Н.М. Первичная продукция фитопланктона в водохранилищах Волги. Ярославль: Принтхус, 2009. 279 с.
5. Экология фитопланктона Рыбинского водохранилища / Под ред. В.Н. Пугачевой, Г.С. Розенберг. Тольятти: Изд-во Самарского науч. центра РАН, 1999. 264 с.
6. Report of SCOR-UNESCO Working Group 17. Determination of photosynthetic pigments // Determination of photosynthetic pigments in sea water. Monographs on oceanographic methodology. Montreux: UNESCO, 1966. P. 9–18.
7. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов / Под ред. Ф.Д. Мордухай-Болтовского. М.: Наука, 1975. 240 с.
8. Корнев Л.Г. Современные инвазии фитопланктонных диатомовых водорослей в бассейне р. Волги и их причины // Биол. внутр. вод. 2007. №1. С. 30–39.
9. Минеев Н.М. О влиянии биогенных элементов на содержание хлорофилла в Рыбинском водохранилище / Н.М. Минеев, С.М. Рязулин // Водные ресурсы. 1995. Т. 22, №6. С. 218–223.
10. Поддубный С.А. Влияние горизонтальной циркуляции вод на распределение фитопланктона в Рыбинском водохранилище / С.А. Поддубный, Л.Г. Корнев, Н.М. Минеев // Водные ресурсы. 1990. №2. С. 148–153.
11. Лизрев В.И. Сукцессия экосистемы Рыбинского водохранилища: анализ данных за 1941–2001 гг. // Актуальные проблемы рационального использования биологических ресурсов водохранилищ / Под ред. Е.И. Извеков, А.С. Литвинов, В.К. Голованов. Рыбинск: Рыбинский Дом печати, 2005. С. 162–177.

N. M. Mineeva

## PRIMARY PRODUCTION OF PHYTOPLANKTON AS AN ENVIRONMENTAL INDEX FOR THE RYBINSK RESERVOIR

According to data obtained for whole water area of the Rybinsk reservoir in 2006 (after pause of 25 years) a characteristic of phytoplankton production is given compared with data for previous years. Average values (for May–October period) of chlorophyll content and primary production were defined to be  $13.6 \pm 1.8$   $\mu\text{g/L}$  and  $1.49 \pm 0.17$   $\text{mg } O_2 / (\text{L} \cdot \text{day})$  respectively. These induces are in interannual fluctuation limits and demonstrate eutrophic state of the reservoir. Obtained results continue a long-term record determining a state and a change direction of the main producer of autochthonous organic matter in an artificial reservoir anthropogenic and natural exposed.

**Key words:** phytoplankton, chlorophyll, primary production, Rybinsk reservoir



# ВЛИЯНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ НА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКУЮ ТРАНСФОРМАЦИЮ НЕФТИ

Исследовано влияние четырех антиоксидантов (аскорбиновой кислоты, маннита, ацетата  $\alpha$ -токоферола и инола) на трансформацию нефти пятью штаммами морских нефтеокисляющих микроорганизмов видов *Achromobacter xylosoxidans* и *Acinetobacter calcoaceticus*, а также *Bacillus subtilis*. Установлено, что антиоксиданты в концентрации 1 мМ в различной степени ингибируют микробиологическую утилизацию нефти или ее отдельных фракций (углеводородов, смол и асфальтенов).



## Введение

Изучение микробиологического метаболитизма нефти в основном сосредоточено на ферментативных путях аэробной биодегердации различных углеводородов [1–3], а также их аэробного катболитизма [4–7].

Основной фактор, влияющий на доступность углеводородов для биокаталитического окисления, объясняется наличием у микроорганизмов соответствующей системы ферментов. Но к настоящему моменту не известны данные, указывающие на то, что реакции с участием кативных форм кислорода (АФК) могут быть значительным этапом усвоения микроорганизмами нефти. Впервые гипотеза об участии АФК в микробиологической деградации нефти была сформулирована в наших работах [8, 9].

Необходимо отметить, что эффективными генераторами АФК могут быть сами микроорганизмы. Супероксид-анион образуется в клетках бактерий при одноэлектронном восстановлении молекулярного кислорода ферментативным электрон-транспортной цепи.

**И.С. Сазыкин\***, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории промышленности микроорганизмов, ФГБОУ ВПО Южный федеральный университет (Научно-исследовательский институт биологии)

**М.А. Сазыкина**, кандидат биологических наук, доцент, заведующая лабораторией промышленных микроорганизмов, ФГБОУ ВПО Южный федеральный университет (Научно-исследовательский институт биологии)

Генерация перекиси водорода при переносе двух электронов на молекулу кислорода характерна для некоторых ферментов, содержащих флавины. Эти ферменты восстанавливают  $O_2$  до иона пероксид  $O_2^{2-}$ , который, реагируя с протонами, образует  $H_2O_2$  [10].

Многие процессы аэробного метаболитизма углеводородов в качестве первых этапов включают в себя окисление субстрата при помощи кативных цитохромов [11–14], и это окисление опосредовано радикалами, образующимися в кативном центре [15, 16]. Подобные ферментативные реакции сопровождаются шунтированием ферментативного цикла цитохромов с образованием реакционноспособных форм кислорода (пероксид водорода, супероксид-анион). При этом образуется некоторое количество свободных радикалов, которые могут участвовать в окислении высокомолекулярных субстратов, недоступных ферментным системам микроорганизмов.

Хорошо известны углеводород-редуцирующие микроорганизмы, активно выделяющие в окружающую среду перекись водорода. Очевидна важность этого механизма для конкурентной межвидовой борьбы и пока неясна его роль в образовании биопленок [17], но неясна его потенциальная

\*Адрес для корреспонденции: zebra-sis@yandex.ru

вкл д в нефермент тивное окисление соединений нефти и повышение их биологической доступности.

Многие микроорганизмы и растения используют в конкурентной борьбе соединения окислительно-восстановительного цикла, такие как фенолы, хиноны и виологены. Они экскретируют подобные вещества во внеклеточное пространство, где они продуцируют супероксид-анион радикал. Это происходит путем окисления окислительно-восстановительных ферментов и перенос электронов на молекулярный кислород [18, 19].

Кроме того, некоторые микроорганизмы способны синтезировать тот вид АФК, как оксид азота II (NO). Причем больше всего родов, представителей которых имеют NO-синтазу (L-аргинин-оксигеназа), также представляет нефтьдеградующими микроорганизмами. Бактерия же NO-синтаза может вносить свой вклад в свободнорадикальное окисление соединений нефти. Кроме собственно оксид азота, этот фермент образует пероксид водорода, супероксид-анион и органические радикалы [20].

Косвенно в пользу образования АФК говорит и наличие связей с метаболитами углеводов пероксид азота, индуцируемых углеводородными [21 – 23].

Установлено [24], что в нефтеокисляющей термофильной бактерии *Geobacillus thermoleovorans* В23 в процессе инкубации с углеводородными индуцируются цетил-КоА-оксидогенез, каталаза и супероксиддисмутаза. На начальном этапе β-окисления углеводородов при действии цетил-КоА-оксидогенеза образуются АФК, каталаза и супероксиддисмутаза защищают клетку от их токсического действия. Эти процессы функционально сходны с происходящими в пероксисоме животных.

Продукция АФК нефтеокисляющими микроорганизмами позволяет утверждать, что при биодegradации углеводов происходят биогенные процессы, подобные реакции Фентона [9]. Единственный биогенный неферментативный свободнорадикальный процесс микробиологической degradation катехинов веществ, описанный в литературе, — это биодegradация бурой гнилью широко распространённого в природе полимера — целлюлозы. В этом процессе задействованы низкомолекулярные экскретируемые вещества грибов, такие как пероксид водорода, соединения железа и щелочные кислоты [25].

Для прояснения вопроса об участии АФК в трансформации соединений нефти нефтеокисляющими микроорганизмами мы провели исследования ингибирования этого процесса четырьмя антиоксидантами (АО) — аскорбиновой кислотой, ментолом, цетом α-токоферол и ионолом.

## Материалы и методы исследования

Исследованиями использованы штаммы *Achromobacter xylosoxidans* ВКПМ В-10344, № 5, № 7 и штаммы *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-10353, № 6, выделенные из воды и донных отложений прибойной зоны Керченского пролива в ноябре 2007 г., также *Bacillus subtilis* ВКПМ В-1895.

Нефтеокисляющие микроорганизмы выращивали в 50-мл конических колбах, содержащих 15 мл минеральной среды Ворошиловой-Диновой [26] с добавлением 2 % (300 мкл) сырой нефти в шейкере-инкубаторе ES-20 («Biosan», Латвия) в течение 7 сут при температуре 30 °С и скорости вращения платформы 220 об/мин. Контролем служили не засеянные колбы со средой Ворошиловой и Диновой с добавлением логичного количества нефти.

Для определения ингибирования окисления углеводов сырой нефти микроорганизмы в питательную среду для определения пофракционной биодegradации нефти вносили аскорбиновую кислоту, ментол, цетом α-токоферол и ионол (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол) («Sigma-Aldrich», США). АО вносили в конечной концентрации 1 мМ. Эксперименты проводились в 3-х повторностях.

В работе использована нефть Октябрьского месторождения Ростовской области. Основные групповые компоненты нефти определяли методом тонкослойной хроматографии в сочетании с инфракрасной, ультрафиолетовой и люминесцентной спектроскопией [27–30]. Данные методы входят в перечень методик выполнения измерений для целей государственного и производственного контроля в области природопользования и охраны окружающей среды.

Измерение оптических характеристик растворов углеводов, смол и селенов проводили на ИК-спектрофотометре IR-270 («Hitachi», Япония), УФ-спектрофотометре UV-2450 («Shimadzu», Япония), спектрофлуориметрах RF-510 и RF-5301PC («Shimadzu», Япония).

## Результаты и их обсуждение

В исходной нефти и долю углеводородной фракции приходилось 87,6 %, смолистой фракции — 9,2 %, сфальтеновой фракции — 3,2 %. При этом доля летучих компонентов, теряющихся при пробоподготовке, составила 21,3 %.

Результаты и анализ образцов исходной нефти после всех стадий подготовки приведены в табл. 1.

В табл. 1 приведены также данные по изменению количества различных фракций нефти и их суммы в абсолютных величинах и процентом в результате инкубации с микроорганизмами без АО и в их присутствии.

Безусловным ингибитором биодеградации нефти для всех тестируемых штаммов является ионол, активность которого колеблется от полного подавления биодеградации углеводородной фракции и почти полного подавления биодеградации нефти у *A. calcoaceticus*, штамм ВКПМ В-10353, до подавления деструкции углеводородов на 43 % и незначительного подавления деструкции нефти в целом на 2 % в случае *B. subtilis*.

Аскорбиновая кислота проявила очень высокую ингибирующую активность в отношении деградации нефти двумя исследованными штаммами *A. xylosoxidans* (от почти полного ингибирования до снижения уровня утилизации нефти более чем в три раза), но оказалась малоэффективной в отношении биодеградации углеводородов штаммами *A. calcoaceticus* и *B. subtilis*.

Сходным образом проявили ингибирующие свойства в отношении биотрансформации нефти микробы.

$\alpha$ -токоферол, с разной степенью эффективности, подавляет утилизацию нефти штаммами *A. xylosoxidans*, *B. subtilis* и *A. calcoaceticus* ВКПМ В-10353, но оказалась неэффективной в отношении штамма № 6 *A. calcoaceticus*.

Также различия могут быть связаны с тем, что нефтеокисляющие микроорганизмы при биодеградации нефти образуют различные АФК, с разной локализацией липофильных и гидрофильных АО в клетке, гидрофобной и водной фазе культуральной среды, также различием в степени активности биосинтеза окислительно-восстановительных ферментов АО.

Ионол и вместе с  $\alpha$ -токоферолом, являясь жирорастворимыми АО, локализуются, прежде всего, в мембранах клеток и в нефтяных мицеллах при образовании эмульсии

**Ключевые слова:** нефтеокисляющие микроорганизмы, свободнорадикальное окисление, нитрооксиды, биотрансформация, нефть

нефти в воде в процессе инкубирования. Эти АО эффективно перехватывают радикалы жирных кислот и образующиеся при свободнорадикальном окислении нефти радикалы углеводородов, смол и сфальтенов, супероксиданион (ионол), гидроксильный радикал и синглетный кислород.

Микробы и аскорбиновая кислота, и напротив, локализуются в водной фазе, и преимущественно способны перехватывать гидрофильные радикалы. Кроме того, эти вещества могут проявлять и прооксидантные свойства — при взаимодействии аскорбиновой кислоты с пероксидом водорода в присутствии Fe и Cu образуются гидроксильные радикалы. Дипольная активность этих веществ колеблется гораздо сильнее — от полного ингибирования биодеградации углеводородной фракции и нефти в целом (*A. xylosoxidans*, штамм № 5) до полуторакратной стимуляции деградации углеводородов и нефти в целом (штамм № 6 *A. calcoaceticus* в присутствии микробов).

При этом необходимо отметить двойственное поведение АО в отношении ингибирования биодеградации смол и сфальтенов. В большинстве случаев у штаммов активных нефтеокисляющих микроорганизмов видов *A. xylosoxidans* и *A. calcoaceticus* АО подавляют утилизацию смол (иногда сильно — *A. xylosoxidans*, штамм № 5; иногда крайне незначительно — как микробы у *A. calcoaceticus*, штамм № 6), но при этом стимулируют биодеградацию сфальтенов. Непротивоположно, у штамма *B. subtilis* присутствие АО (кроме аскорбиновой кислоты) вызывает полное прекращение деградации сфальтенов, стимулируя при этом утилизацию смол более чем в два раза.

Такое, казалось бы, противоречивое действие АО можно объяснить многоплановостью и, зачастую, неоднозначностью их действия на живую клетку в течение времени. Первая (и прототипическая в большинстве работ) реакция живой системы, которая проявляется сразу же после введения АО — снижение уровня свободнорадикальных процессов за счет непосредственного взаимодействия АО и АФК. Но с течением времени наблюдается картина сильно изменяется, т.к. дополнительное введение АО в клетку может снизить синтез эндогенных АО с одной стороны, и стимулировать синтез ферментов, в результате деятельности которых генерируются АФК, с другой.

Необходимо отметить также разный характер взаимодействия микроорганизмов

Штамм, №	Образец	Смолы			Асфальтены			Σ нефтяных компонентов	
		средняя концентрация, мг/мл	изменение концентрации относительно контроля, %	средняя концентрация, мг/мл	изменение концентрации относительно контроля, %	средняя концентрация, мг/мл	изменение концентрации относительно контроля, %		
контроль	(исходн я проб )	11,23±0,16	-	1,75±0,07	-	0,39±0,04	-	13,35±0,19	-
	без АО	9,58±0,31	-14,7	1,11±0,03	-36,9	0,35±0,01	-8,6	11,04±0,33	-17,3
	+ сорбинов я кислот	10,86±0,45	-3,2	1,44±0,08	-17,9	0,31±0,01	-19,0	12,61±0,51	-5,5
	+ м ннитол	10,50±0,47	-6,5	1,43±0,02	-18,6	0,27±0,02	-29,3	12,20±0,45	-8,6
<i>A. xylosoxidans</i> ВКПМ В-10344	+ α-токоферол цет т	9,90±0,33	-11,8	1,46±0,03	-16,7	0,28±0,02	-27,6	11,65±5,35	-12,7
	+ инол	10,86±0,18	-3,3	1,32±0,02	-24,7	0,27±0,02	-29,3	12,45±0,20	-6,7
	без АО	9,64±0,27	-14,1	1,13±0,03	-35,7	0,36±0,01	-6,9	11,12±0,30	-16,7
	+ сорбинов я кислот	11,31±0,42	+0,8	1,62±0,02	-7,6	0,32±0,04	-17,2	13,25±0,37	-0,8
<i>A. xylosoxidans</i> № 5	+ м ннитол	11,27±0,47	+0,5	1,63±0,12	-7,2	0,30±0,02	-22,4	13,20±0,60	-1,0
	+ α-токоферол цет т	11,25±0,13	+0,2	1,64±0,07	-6,5	0,28±0,05	-27,5	13,17±0,09	-1,3
	+ инол	11,07±0,43	-1,4	1,61±0,02	-7,2	0,29±0,02	-24,1	12,98±0,43	-2,6
	без АО	10,15±0,74	-9,6	1,14±0,02	-35,0	0,51±0,11	+32,8	11,81±0,86	-11,5
<i>A. calcoacetica</i> № 6	+ сорбинов я кислот	9,99±0,14	-10,9	1,26±0,02	-28,1	0,33±0,02	-15,5	11,58±0,14	-13,2
	+ м ннитол	9,49±0,19	-15,4	1,2±0,06	-31,6	0,28±0,02	-27,5	10,98±0,22	-17,8
	+ α-токоферол цет т	9,7±0,24	-13,5	1,41±0,08	-19,4	0,33±0,02	-15,5	11,44±0,27	-14,3
	+ инол	10,83±0,47	-3,5	1,41±0,05	-19,4	0,33±0,04	-15,5	12,57±0,48	-5,8
<i>A. calcoacetica</i> ВКПМ В-10353	без АО	9,35±0,24	-16,7	1,45±0,22	-17,1	0,33±0,01	-15,5	11,13±0,32	-16,6
	+ сорбинов я кислот	10,25±0,14	-8,7	1,47±0,10	-15,9	0,32±0,02	-17,2	12,05±0,15	-9,7
	+ м ннитол	10,05±0,32	-10,5	1,48±0,01	-15,5	0,32±0,01	-17,2	11,85±0,32	-11,2
	+ α-токоферол цет т	10,33±0,24	-8,0	1,57±0,08	-14,1	0,29±0,03	-24,1	12,19±0,28	-8,8
<i>B. subtilis</i> ВКПМ В-1895	+ инол	11,29±0,28	+0,6	1,61±0,05	-8,0	0,31±0,03	-18,9	13,22±0,28	-0,9
	без АО	9,79±0,19	-12,8	1,50±0,04	-14,4	0,36±0,01	-6,9	11,65±0,23	-12,7
	+ сорбинов я кислот	9,57±0,73	-14,9	1,13±0,06	-35,4	0,37±0,03	-4,6	11,07±0,80	-13
	+ м ннитол	9,95±0,20	-11,4	1,05±0,07	-39,1	0,39±0,02	0	11,39±0,27	-14,7
	+ α-токоферол цет т	10,47±0,15	-7,0	1,16±0,01	-33,9	0,40±0,01	+2,5	12,03±0,14	-9,9
	+ инол	10,41±0,27	-7,3	1,12±0,02	-36,1	0,40±0,01	+2,5	11,92±0,29	-10,7

различных т-ксонов с различными веществами. Т-к, штаммы *A. xylosoxidans* более чувствительны к действию АО, т.к. все протестированные соединения в той или иной степени предотвращают окисление нефти.

Для *B. subtilis*, как было отмечено выше, максимальный эффект подвешенных составов 43 % при ингибировании утилизации нефти ионолом и полное блокирование тремя из четырех исследованных АО биодеградации сфальгенов.

## Заключение

**И**нгибирование биодеградации различных компонентов нефти исследованными штаммами *A. xylosoxidans*, *A. calcoaceticus* и *B. subtilis* при помощи различных АО, таких как аскорбиновая кислота, м-нитрол, витамин  $\alpha$ -токоферол и ионол, показывает, что исследованные штаммы достаточно широко используют АФК в процессе биодеградации нефти, т.к. все протестированные АО в той или иной степени предотвращают окисление углеводородов, смол и сфальгенов. Учитывая эффективность ионола в качестве ингибитора окисления углеводородов и его специфичность по отношению к радикалам, можно предположить участие в этом процессе гидроксильного радикала и супероксид-аниона радикала.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

## Литература

1. Smith M.R. The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria // *Biodegradation*. 1990. V. 1. № 2–3. P. 191–206.
2. Watkinson R.J. Physiology of aliphatic hydrocarbon-degrading microorganisms / Watkinson R.J., Morgan P. // *Biodegradation*. 1990. V. 1. № 2–3. P. 79–92.
3. Juhasz A.L. Bioremediation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo [a] pyrene / Juhasz A.L., Naidu R. // *Int. Biodet. Biodeg.* 2000. V. 45. № 1–2. P. 57–88.
4. Lovely D.R. Anaerobic benzene degradation // *Biodegradation*. 2000. V. 11. № 2–3. P. 107–116.
5. Spormann A.M. Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria / Spormann A.M., Widdel F. // *Biodegradation*. 2000. V. 11. № 2–3. P. 85–105.
6. Phelps C.D. Biodegradation of BTEX under anaerobic conditions: a review / Phelps C.D., Young L.Y. // *Adv. Agron.* 2001. № 70. P. 329–357.
7. Widdel F. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons / Widdel F., Rabus R. // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2001. V. 12. № 3. P. 259–276.
8. Сзыкин И.С. Р-зложение нефти микроорганизми. Экологические спектры / Сзыкин И.С., Сзыкин М.А., Чистяков В.А. // *Изв. ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Сер. Естественные науки*. 2009. № 6. С. 88–93.
9. Сзыкин И.С. Ферментативные и неферментативные механизмы деградации углеводородов нефти микроорганизми / Сзыкин И.С., Чистяков В.А., Сзыкин М.А. // *Труды Кубанского государственного аграрного университета*. 2009. № 6. С. 50–57.
10. Messner K.R. The identification of primary sites of superoxide and hydrogen peroxide formation in the aerobic respiratory chain and sulfite reductase complex of *Escherichia coli*. / Messner K.R., Imlay J.A. // *J. Biol. Chem.* 1999. V. 274. № 15. P. 10119–10128.
11. Bell S.G. Cytochrome P450 enzymes from the metabolically diverse bacterium *Rhodospseudomonas palustris*. / Bell S.G., Hoskins N., Xu F., Caprotti D., Rao Z., Wong L.L. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2006. V. 342. № 1. P. 191–196.
12. Bell S.G. P450 enzymes from the bacterium *Novosphingobium aromaticivorans*. / Bell S.G., Wong L.L. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2007. V. 360. № 3. P. 666–672.
13. Wang X.B. Degradation of petroleum hydrocarbons (C6–C40) and crude oil by a novel *Dietzia* strain / Wang X.B., Chi C.Q., Nie Y., Tang Y.Q., Tan Y., Wu G., Wu X.L. // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. № 17. P. 7755–7761.
14. Wu R.R. The effects of nutrient amendment on biodegradation and cytochrome P450 activity of an n-alkane degrading strain of *Burkholderia* sp. GS3C / Wu R.R., Dang Z., Yi X.Y., Yang C., Lu G.N., Guo C.L., Liu C.Q. // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 186. № 2–3. P. 978–983.
15. Метелиц Д.И. Активность кислород-ферментными системами М.: Наука, 1982. 255 с.
16. Зенков Н.К. Активированные кислородные метаболиты в биологических системах / Зенков Н.К., Меньшиков Е.Б. // *Успехи современной биологии*. 1993. Т. 113. Вып. 3. С. 286–296.
17. Mai-Prochnow A. Hydrogen peroxide linked to lysine oxidase activity facilitates biofilm differentiation and dispersal in several gram-negative bacteria / Mai-Prochnow A., Lucas-Elio P., Egan S., Thomas T., Webb J.S., Sanchez-Amat A., Kjelleberg S. // *J. Bacteriol.* 2008. V. 190. № 15. P. 5493–5501.

18. Greenberg J. T. Positive control of a global antioxidant defense regulon activated by superoxide-generating agents in *Escherichia coli* / Greenberg J. T., Monach P., Chou J. H., Josephy P. D., Dimple B. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1990. V. 87. № 16. P. 6181–6185.
19. Tsaneva I. R. *soxR*, a locus governing a superoxide response regulon in *Escherichia coli* K-12 / Tsaneva I. R. Tsaneva I. R. Weiss B. // J. Bacteriol. 1990. V. 172. № 8. P. 4197–4205.
20. Porasuphatanaa S. The generation of free radicals by nitric oxide synthase / Porasuphatanaa S., Tsai P., Rosen G. M. // Comp. Biochem. Physiol. C: Toxicol Pharmacol. 2003. V. 134. № 3. P. 281–289.
21. Wang R. — F. Cloning, expression and characterization of the *katG* gene, encoding catalase–peroxidase, from the polycyclic aromatic hydrocarbon–degrading bacterium *Mycobacterium* sp. strain PYR-1 / Wang R. — F., Wennerstrom D., Cao W. — W., Khan A. A., Cerniglia C. E. // Appl. Environ. Microbiol. 2000. V. 66. № 10. P. 4300–4304.
22. Bekerman R. The *AlnB* protein of the bioemulsan *alasan* is a peroxiredoxin / Bekerman R., Segal G., Ron E. Z., Rosenberg E. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2005. V. 66. № 5. P. 536–541.
23. Godociková J. Production of catalases by *Comamonas* spp. and resistance to oxidative stress / Godociková J., Boháčová V., Zámocký M., Polek B. // Folia Microbiol (Praha). 2005. V. 50. № 2. P. 113–118.
24. Kato T. Alkane inducible proteins in *Geobacillus thermoleovorans* B23 / Kato T., Miyayama A., Kanaya S., Morikawa M. // BMC Microbiol. 2009; V. 9. article 60. Электронный ресурс: <http://www.biomedcentral.com/1471-2180/9/60>.
25. Hastrup A. C. S. Non-enzymatic depolymerization of cotton cellulose by fungal mimicking metabolites / Hastrup A. C. S., Howell C., Jensen B., Green F. // Int. Biodet. Biodeg. 2011. V. 65. № 3. P. 553–559.
26. Родин А. Г. Методы водной микробиологии. М.: Н у к , 1965. 363 с.
27. П вленко Л. Ф. Смолистые компоненты нефти в природных вод х / П вленко Л. Ф., Семенов А. Д., Стр домск я А. Г., Лоп тин Л. Н. // Гидрохим. м т-лы, 1978. Т. 74. С. 18–23.
28. Кленкин А. А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного з - грязнения водных экосистем / Кленкин А. А., П вленко Л. Ф., Темерд шев З. А. // З водск я л бор тория. 2007. Т. 73. № 2. С. 31–35.
29. ФР.1.31.2005.01511 МВИ м ссовой концентр - ции нефтепродуктов в проб х природных (пресных и морских) и очищенных сточных и питьевых вод.
30. ФР.1.31.2005.01512 МВИ м ссовой доли нефтепродуктов в проб х почв и донных отложений пресноводных и морских водоём х.



I. S. Sazykin, M. A. Sazykina

## ANTIOXIDANT INFLUENCE ON MICROBIAL OIL TRANSFORMATION

Influence of four antioxidants (ascorbic acid, mannitol, alpha-tocopherol acetate and ionol) on oil transformation by five strain of marine oil degrading microbial species *Achromobacter xylosoxidans*, *Acinetobacter calcoaceticus* and *Bacillus subtilis* is investigated. It is found that antioxidants at 1 mM concentration differently inhibit microbial degrading of oil or its individual fractions (hydrocarbons, resins and asphaltens).

**Key words:** oil degrading microorganisms, free radical oxidation, antioxidants, biotransformation, oil

# НОВЫЕ ПОДХОДЫ и методологические принципы РАСЧЕТА КОЛИЧЕСТВА НЕФТЯНОГО СОРБЕНТА, НЕОБХОДИМОГО для ОЧИСТКИ ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВАХ

Разработаны формулы для расчета масштаба аварийного разлива, а также оперативной оценки количества пенополимерного сорбента, необходимого для проведения плана технологических мероприятий по локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности.



## Введение

По мере расширения объема добычи нефти с морского дна, а также в результате постоянного роста количества нефти и нефтепродуктов, транспортируемых танкерами и магистральными подводными трубопроводами, возрастает риск загрязнения водного пространства [1-3]. Предпринимающиеся меры не всегда оказываются достаточными или эффективными для экстренной локализации и ликвидации аварийных разливов. Техногенная катастрофа с разливом большого количества нефтепродуктов возникает обычно неожиданно на каком-то участке. В связи с этим для ликвидации последствий аварии требуется принятие своевременных мер по оперативной оценке масштаба аварии, по подготовке необходимого оборудования и емкостей.

**Ю.Н. Кахраманлы\***,  
кандидат технических наук, доцент, заместитель декана химико-технологического факультета, Азербайджанская государственная нефтяная академия

Самое главное заключается в выборе метода очистки нефтяных разливов. При большой толщине нефтяного слоя (свыше 5 мм) предпочтительным является использование механических методов с применением различных насосов, скиммеров, черпалок и т.д. [4, 5]. При сравнительно низкой толщине нефтяной прослойки, до 5 мм, наиболее приемлемы сорбционные методы очистки с использованием нефтяных сорбентов.

За последние годы значительный интерес стали приобретать нефтяные сорбенты на основе вторичных полимерных материалов, в частности, пенополимерных сорбентов [6]. В результате проведенных систематических исследований по очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов нами был разработан и исследован ряд гетерогенных пенополимерных сорбентов (ПС), представляющих особый класс гидрофобных нефтяных сорбентов, отличающихся высокой сорбционной емкостью, плавучестью, способностью к многократной сорбции [7-9].

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

Очевидно, что в процессе проведения комплекса мероприятий по локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности необходимо, в первую очередь, располагать данными относительно масштаба аварии, количества разлитой нефти, её плотности и требуемого количества нефтяного сорбента. В связи с этим целью данной работы являлась разработка методологических принципов расчета основных параметров аварийного разлива, позволяющих грамотно подойти к подбору сорбентов и к оперативной ликвидации нефтезагрязненной водной поверхности.

## Материалы и методы исследования

Получали в процессе экструзии полимерной композиции, содержащей газообразующий агент, сшивающий агент, гидрофобизатор. В итоге полученный композиционный материал представлял собой вспененный, гидрофобный, сшитый, сорбент с различной объемной массой (кажущейся плотностью). Объемную массу варьировали в пределах 20–550 кг/м<sup>3</sup>. Вспененный экструдат после экструзии с помощью гранулятора разрезался на крошки размером 5–7 мм.

В качестве сорбата использовали:

*Бинагадинскую нефть Апишеронского полуострова* — плотность 851 кг/м<sup>3</sup> при 293 К, кинематическая вязкость 5,50 сст при 323 К, температура вспышки 433 К.

*Мазут* — плотность при 20 °С 945,3 кг/м<sup>3</sup>, условная вязкость при 100 °С 3,96, температура застывания -6 °С, температура воспламенения 223 °С, содержание серы 0,34 % мас., коксумость 4,85 % мас.

*Дизельное топливо* — плотность 860 кг/м<sup>3</sup> при 293 К, кинематическая вязкость  $19 \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с при 323 К, температура вспышки 340 К.

*Компрессорное масло марки К-19* — кинематическая вязкость 18,0 при 373 К, коксумость не более 0,5 %, кислотное число (мг КОН на 1 г масла) не более 0,04 мг, массовая доля золы не более 0,01 %, температура вспышки не ниже 518 К, температура застывания не выше 268 К, плотность 870 кг/м<sup>3</sup>.

*Трансформаторное масло марки Т-1500* — кинематическая вязкость 8,0 сст при 323 К, кислотное число не более 0,01, температура застывания не выше 228 К, плотность 890 кг/м<sup>3</sup>.

*Автомобильный бензин АИ-93* — выпускается плотностью не менее 755 кг/м<sup>3</sup>.

Объемную массу (кажущуюся плотность) сорбента определяли как отношение массы полимера на его геометрический объем. Размеры ячеек и пор в сорбенте определяли с помощью оптического микроскопа.

Сорбция проводилась следующим образом: на поверхность воды, содержащую пленку нефти и нефтепродукта, вводили заранее взвешенные крошки сорбента размером 5–7 мм. Через определенный промежуток времени сорбент изымали и взвешивали на аналитических весах. По разности весов до и после сорбции определяли количество сорбированного сорбата. Сорбционную емкость определяли из отношения поглощенной нефти (или нефтепродукта) на исходный вес сорбента.

Для определения кратности регенерации образцы сорбента после сорбции центрифугировали, взвешивали, определяли сорбционную емкость и снова использовали в процессе сорбции. Этот процесс многократно повторялся.





**Таблица 1**

**Оценочные данные по расходу сорбентов на основе пенополиуретана для очистки водной поверхности от нефти. Площадь поверхности 1000 м<sup>2</sup> и толщина нефтяного слоя 1 мм**

№	Объемная масса сорбента, ρ <sub>с</sub> , кг/м <sup>3</sup>	Максимальный разовый расход сорбента для покрытия поверхности в 1000 м <sup>2</sup> , G <sub>н</sub> , кг	Средняя сорбционная емкость по нефти, V <sub>с</sub> , кг/кг	Разовое максимально сорбированное количество нефти на участке в 1000 м <sup>2</sup> , G <sub>у</sub> , кг	Минимальное количество сорбента для сбора нефти на участке в 1000 м <sup>2</sup> с толщиной пленки 1 мм, G <sub>с</sub> , кг
1	20	75	25	1875	34
2	55	206	18.0	3713	47
3	175	656	13.2	8663	64
4	335	1256	6.1	7663	140
5	510	1913	2.5	4781	340

### Результаты и их обсуждение

**Д**ля проведения сопоставительного анализа качественных характеристик сорбентов расчеты необходимо производить применительно к загрязненной поверхности площадью в 1000 м<sup>2</sup> и при толщине нефтяного слоя на водной поверхности в пределах 1 мм. Нами экспериментально было установлено, что из-за различия в конфигурации крошек сорбентов последние на выделенном участке только на 70-80 % осуществляют «ковровое» покрытие поверхности. Поэтому при расчетах на участке в 1000 м<sup>2</sup> рабочая или фактическая контактная ковровая поверхность с сорбентом составляет в среднем 750 м<sup>2</sup>. Если известна толщина сорбента (5 мм), то фактический полимерный объем сорбента на площади в 1000 м<sup>2</sup> (750 м<sup>2</sup>) составит:  $V_{\phi} = 750 \cdot 0,005 = 3,75 \text{ м}^3$ , (1)

Произведение фактического объема сорбента на его плотность позволит при толщине нефтяной пленки в 1 мм определить одноразовое максимально допустимое расходное весовое количество сорбента на площади водной поверхности в 1000 м<sup>2</sup>, который рассчитывается по разработанной нами нижеприведенной формуле:

$$G_n = V_{\phi} \cdot \rho_c = 3,75 \cdot \rho_c, \text{ кг} \quad (2)$$

Зная объемную массу сорбента (ρ<sub>с</sub>), можно по формуле (2) определить примерное его количество необходимое для коврового

покрытия загрязненной нефтью площади размером в 1000 м<sup>2</sup>.

Принимая во внимание, что сорбционная емкость (V<sub>с</sub>) выражает содержание сорбированной нефти или нефтепродукта в 1 кг сорбента (кг/кг), то максимально возможное количество сорбированного углеводорода на площади в 1000 м<sup>2</sup> при ковровом покрытии водной поверхности определится по формуле:

$$G_y = V_c \cdot G_n = 3,75 \cdot \rho_c \cdot V_c, \text{ кг} \quad (3)$$

При выполнении работ по ликвидации аварийных разливов немаловажное значение приобретает проведение расчетов для определения минимально допустимого количества сорбента, требуемого для разового сбора нефти на участке в 1000 м<sup>2</sup>. Простые арифметические расчеты показывают, что разлитая на площади в 1000 м<sup>2</sup> и толщине пленки на водной поверхности в 1 мм нефть или нефтепродукт имеет объем в 1 м<sup>3</sup>. Тогда весовое содержание разлитой нефти или нефтепродукта (G<sub>н</sub>) на этой площади будет численно равна ее плотности (ρ<sub>н</sub>), т.е. G<sub>н</sub> = 1 м<sup>3</sup> · ρ<sub>н</sub>.

К примеру, плотность Бинагадинской нефти составляет 851 кг/м<sup>3</sup>, т.е. 1 м<sup>3</sup> нефти весит 851 кг. Тогда расчетное количество ПС, необходимое для разового сбора нефти на участке в 1000 м<sup>2</sup> (1 м<sup>3</sup> нефти) и толщине пленки 1 мм определится из формулы:

$$G_c = G_n / V_c = 851 / V_c, \text{ кг} \quad (4)$$

Очевидно, что расход сорбента напрямую связан с его объемной массой (кажущейся плотностью). Поэтому, чем ниже будет значение объемной массы сорбента ( $\rho_c$ ), тем больше будет его газовый объем и, соответственно, тем меньше будет его одноразовый расход ( $G_c$ ) для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности площадью в  $1000 \text{ м}^2$ .

Согласно данным, приведенным в *табл. 1*, с увеличением объемной массы ПС наблюдается закономерное повышение максимального разового расхода сорбента для покрытия площади в  $1000 \text{ м}^2$ . Независимо от типа полимера определение величины этого показателя дает специалистам важную информацию о примерных расходах ПС для покрытия загрязненного участка. Подобную практику использования сорбентов можно применить только в крайних случаях, т.е. когда требуется проведение срочных мероприятий для чрезвычайного и быстрого сбора разлитого нефтепродукта. Такая срочность имеет место обычно в том случае, когда возникает опасная экологическая техногенная обстановка в аварийной зоне или же ожидается резкое ухудшение погодных условий, при которых будет приостановлено выполнение работ по ликвидации аварийных разливов.

Как показали результаты наших исследований, при более благоприятных погодных условиях использование такого

**Ключевые слова:** пенополимерный сорбент, объемная масса, сорбционная емкость, микроструктур

неоправданно большого расхода сорбента можно избежать, если правильно построить план мероприятий по ликвидации аварийных разливов. В частности, нами было установлено, что для эффективного сбора нефти вовсе не обязательно, чтобы изначально вся поверхность загрязненной воды была покрыта «ковром» ПС. Как видно из *табл. 1*, расчетное минимальное количество сорбента для разового сбора нефти с водной поверхности существенно ниже. Так, например, при объемной массе сорбента, равной 20, 55, 175, 335 и  $510 \text{ кг/м}^3$ , расчетный минимальный разовый расход сорбента ( $G_c$ ) снижается, соответственно, в 2,2; 4,4; 10,3; 9,0 и 5,6 раз по сравнению с  $G_{c1}$ . Это достигается при одноразовом использовании сорбентов.

Следует также принять к сведению, что ПС обладают способностью к многократной регенерации с кратностью, как минимум, 10. Поэтому полагали, что чем больше кратность регенерации ( $n$ ) сорбента, тем выше эффективность его использования. При этом расчетный минимальный расход сорбента с учетом возможных потерь в процессе 10-ти кратной регенерации уменьшится, соответственно, уже в 22, 44, 103, 90 и 56 раз. Так как сорбционная емкость сорбента после регенерации нефти снижается примерно на 20 %, считали необходимым сохранить некоторый запас сорбента в процессе многократной регенерации, в связи с чем значение сорбционной емкости приравнивали ориентировочно  $0,8 \cdot V_c$ . Это довольно большая экономия материальных средств, которая значительно расширяет перспективную возможность широкого использования ПС в процессе локализации и ликвидации аварийных разливов.

С учетом кратности регенерации ( $n$ ) формулу (4) в окончательном виде можно представить в следующем виде:

$$G_c = G_{c1} / 0,8 \cdot V_c \cdot n = 1,25 \cdot G_{c1} / V_c \cdot n, \text{ кг} \quad (5)$$

Таким образом, зная плотность или весовое содержание нефти в  $1 \text{ м}^3$  нефти, а также сорбционную емкость сорбента и кратность регенерации, можно с максимальной точностью определить расчетное весовое количество сорбента, необходимое для сбора нефти с загрязненной водной поверхности площадью в  $1000 \text{ м}^2$  и толщине пленки 1 мм.

При изменении площади или толщины нефтяной пленки необходимо провести коррекцию формулы (5) — ввести коэффициенты, позволяющие использовать ее при



Таблица 2

Расчет коэффициента эффективности использования ПС на основе индивидуальных полимеров применительно к возможной ликвидации аварийного разлива нефти массой 1000 т

№	Полимерный состав сорбента	Сорбционный объем $V_c$ , кг/кг	Скорость сорбции, $V_i$ (кг/кг)/мин	Кратность регенерации, $n$	Коэффициент регенерации, $K_{per}$	Цена 1кг сорбента долл.США $C_1$	Коэффициент эффективности применения
1	ПЭ	8,7	0,11	10	0,72	1,5	4,6
2	ЛПЭНП	10,2	0,13		0,79	1,5	6,9
3	ПС	17,0	0,20		0,80	1,7	16,0
4	УПС	18,0	0,21		0,77	1,7	17,3
5	АБС	16,4	0,18		0,72	1,8	4,0
6	ПУ	18,0	0,22		0,80	1,6	19,8
7	ПВХ	15,4	0,19		0,79	1,4	16,5
8	ПА	20,0	0,25		0,77	1,7	22,6

различных масштабах аварийных разливов на водной поверхности:

$$G_c = (1,25 \cdot G_n / V_c \cdot n) \cdot K_s \cdot K_n, \text{ кг} \quad (6)$$

где  $K_s$  – коэффициент, учитывающий изменение площади загрязнения, который определяется из соотношения  $S/1000$ ;  $S$  – площадь водной поверхности загрязненной нефтью,  $m^2$ . Площадь нефтяного загрязнения можно ориентировочно определить после того, как будут проведены замеры длины бонового заграждения,  $m$ . Зная длину окружности бонового заграждения ( $L, m$ ) можно определить диаметр и, соответственно, площадь загрязненной поверхности.

$K_n$  – коэффициент, учитывающий изменение толщины нефтяной пленки, который определяется из соотношения  $h/0,001$ ;  $h$  – толщина нефтяной пленки,  $m$ .

При введении значений коэффициентов, учитывающих площадь загрязнения ( $S/1000$ ) и толщину нефтяной пленки ( $h/0,001$ ), обобщенная формула (6) в окончательном виде примет следующий вид:

$$G_c = 1,25 \cdot G_n \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \quad (7)$$

Согласно выведенной нами формуле (7), с ростом объема аварийного разлива нефти или нефтепродукта, площади загрязнения и толщины пленки на водной поверхности количество сорбента, необходимое для многократного использования, возрастает.

В зависимости от типа нефтепродукта будут изменяться значения  $G_n$  и  $V_c$ . Так, например, если для  $1 m^3$  нефти на участке в  $1000 m^2$  значение  $G_n$  равно 851, то для мазута, дизельного топлива, компрессорного

масла, трансформаторного масла, автомобильного бензина его значение в  $1 m^3$  составляет, соответственно, 945, 860, 870, 890, 755 кг. Тогда формула (7) будет выглядеть следующим образом:

$$G_c = 1064 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для нефти} \quad (8)$$

$$G_c = 1181 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для мазута} \quad (9)$$

$$G_c = 1075 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для дизельного топлива} \quad (10)$$

$$G_c = 1088 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для компрессорного масла} \quad (11)$$

$$G_c = 1113 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для трансформаторного масла} \quad (12)$$

$$G_c = 944 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для автомобильного бензина АИ 93} \quad (13)$$

Нами неоднократно было показано, что для каждого типа нефтепродукта необходимо подбирать ПС определенной объемной массы, при которой сорбционная емкость принимает наиболее высокие значения. Так, например, оптимальными для нефти и мазута были сорбенты с объемной массой, равной  $20-80 \text{ кг}/m^3$ , для нефтяных масел –  $280-340 \text{ кг}/m^3$ , для дизельного топлива и автомобильного бензина –  $420-550 \text{ кг}/m^3$  [7-9].

Таблица 3

Расчет коэффициента эффективности использования ПС на основе смеси полимеров применительно к возможной ликвидации аварийного разлива нефти массой 1000 т

№	Состав сорбента 50/50	Сорбционный объем, $V_c$ , кг/кг	Скорость сорбции, $V_i$ (кг/кг)/мин	Кратность регенерации, $n$	Коэффициент регенерации, $K_{per}$	Цена 1кг сорбента долл. США $C_1$	Коэффициент эффективности применения
1	ПЭ+ПС	21,8	0,27	10	0,87	1,8	28,5
2	ПЭНП+УПС	25,0	0,32		0,87	1,8	38,6
3	ПЭНП+АБС	30,5	0,32		0,84	2,0	41,0
4	ПА+ПС	30,3	0,38		0,78	2,0	44,9
5	ПА+УПС	28,7	0,36		0,75	2,0	38,7
6	ПА+АБС	36,0	0,45		0,71	2,1	54,8
7	ПП+ПС	26,4	0,33		0,74	2,0	32,2
8	РПП+ПС	24,2	0,30		0,79	2,0	28,7
9	ЛПЭ+ПС	22,4	0,28		0,80	2,0	25,1

При подведении итогов по подбору сорбентов, предназначенных для использования при аварийных ситуациях, очень важно правильно подойти к оценке степени эффективности их применения с учетом основных технологических характеристик. Для этого можно воспользоваться известной эмпирической формулой, в которую входят основные свойства сорбентов, позволяющие произвести расчет их коэффициента эффективности использования [2]:

$$K_{эф} = \frac{V_c \cdot V_i \cdot n \cdot K_{per}}{C_1}, \quad (14)$$

где  $K_{эф}$  — коэффициент эффективности применения того или иного сорбента;  $V_c$  — сорбционный объем сорбента, кг/кг;  $V_i$  — скорость сорбции нефти или нефтепродукта, (кг/кг)/мин.;  $n$  — кратность регенерации;  $K_{per}$  — коэффициент регенерации;  $C_1$  — цена сорбента за 1 кг.

Для наглядности в табл. 2 и 3 приводятся расчетные данные для определения коэффициента эффективности использования ряда ПС, полученных на основе индивидуальных полимеров и их смесей. Анализируя приведенные в таблицах данные, можно установить, что сравнительно высокие коэффициенты эффективности применения приходятся на долю ПС, полученных на основе полимерных смесей. При этом самые высокие значения этого коэффициента имеют сорбенты на основе смесей ПА+стирольные пластики. Последнее обстоятельство объ-

ясняется тем, что для сорбентов на основе смеси полимеров характерны, в первую очередь, высокие значения сорбционной емкости по нефти и скорости сорбции в диффузионном объеме.

## Заключение

Таким образом, разработанные нами формулы (7–13) являются универсальными, т.к. позволяют практически независимо от масштаба аварийных разливов быстро определить расходное количество ПС, предназначенных для проведения комплекса мероприятий по селективной очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Проведенные исследования по определению эффективности применения сорбентов показали существенное преимущество ПС, полученных на основе смеси полимеров.

## Литература

1. Веприкова Е.В. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н.В. Чесноков и др. // J. Fed. Univ. Chem. 2010. № 3. P. 285-304.
2. Каменщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 268 с.

3. Паренаго О.П. Экологические проблемы химии нефти (Обзор) / О.П. Паренаго, С.Л. Давыдова // Нефтехимия. 1999. № 1. С. 3-13.
4. Самойлов Н.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Н.А. Самойлов, Н.Р. Хлесткин, А.В. Шеметов, А.А. Шаммазов. М.:Химия, 2001. 189 с.
5. Хлесткин Р.Н. Анализ работы конструкций нефтесборщиков адгезионного типа с барабанным рабочим элементом / Р.Н. Хлесткин, Н.А.Самойлов, Р.Х. Мухутдинов и др. // Экологическая и промышленная безопасность, 2006. № 2. С.118-121.
6. Набаткин А.Н. Применение сорбентов для ликвидации аварийных разливов / А.Н. Набаткин, В.Н. Хлебников // Нефтяное хозяйство, 2000. № 11. С. 61-65.
7. Кахраманлы Ю.Н. Особенности сорбции нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси ПЭ с АБС–пластиком // Вода: химия и экология. 2012. № 1. С. 65-70.
8. Кахраманлы Ю.Н. Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности сорбентами на основе пенополистирола // Нефтехимия, 2011. Т. 51. № 5. С. 392-396.
9. Кахраманлы Ю.Н. Сорбционные характеристики сорбентов на основе пенополивинилхлорида / Ю.Н. Кахраманлы, Р.Ш. Гаджиева // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 6. С. 36-40.



Yu.N. Kakhramanli

## NEW APPROACHES AND METHODOLOGICAL PRINCIPLES IN COMPUTING AN OIL SORBENT QUANTITY REQUIRED FOR WATER SURFACE TREATMENT AFTER AN ACCIDENTAL SPILL

Formulas calculating an emergency scale and a foam-polymer quantity required for carrying out technological actions for oil spill response on water surface are developed.

**Key words:** foam polymer, volume weight, sorption capacity, macrostructure

# РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ мышьяк в ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

### В ПРИСУТСТВИИ УРАНА

**Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения As в водных растворах в присутствии U без предварительного разделения.**

**Установлено, что чувствительность определения As по линии  $K_{\alpha}$  в пять раз превышает чувствительность определения по линии  $K_{\beta}$ . Использование Ge в качестве внутреннего стандарта позволяет устранить систематическую погрешность даже при 10-кратном избытке U по отношению к As, не ухудшая предел обнаружения. Методика применена для исследования растворов ураноарсенатов.**

#### Введение

**Р**ентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных инструментальных методов элементного химического анализа. С его помощью возможно определение большинства химических элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Анализ выполняется с минимальной пробоподготовкой, экспрессен, обладает хорошей прецизионностью. Метод неdestructивен и в одной ликвоте возможно определение сразу нескольких элементов. Недостатком РФА является существенное мешающее влияние компонентов пробы на результаты определения друг друга — матричный эффект, связанный, как правило, с тем, что флуоресцентное рентгеновское излучение томов одного элемента поглощается томами другого. Этот эффект проявляется в виде систематической погрешности, которая может быть как поло-

**Р.В. Абражеев\***,  
доцент кафедры  
литической  
химии химического факультета,  
ФГБОУ ВПО  
Нижегородский  
государственный  
университет им.  
Н.И. Лобчевского

**О.В. Нипрук,**  
кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры  
литической  
химии химического факультета,  
ФГБОУ ВПО  
Нижегородский  
государственный  
университет им.  
Н.И. Лобчевского

жительной, так и отрицательной в зависимости от состава анализируемого объекта.

На кафедре литической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобчевского синтезируются и изучаются минералоподобные соединения урана, в частности, содержащие мышьяк. При исследовании их растворимости и поведения в водных средах используется рентгенофлуоресцентный метод. Поэтому необходимо иметь методики, гарантирующие правильность результатов анализа при наличии в пробах нескольких компонентов, формирующих литический сигнал.

Число работ, посвященных рентгенофлуоресцентному определению мышьяка в жидких средах, опубликованных в последние годы, невелико. Так, вторыми [1] выполнен широкий анализ и анализ с грязнения мышьяком подземных вод в окрестностях г. La Francia (Аргентина), в работе [2] описаны результаты определения мышьяка в подземных водах Бразилии. Для повышения чувствительности определения и устранения матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном определении As используются различные методы предварительного концентрирования. Экстракционное концентрирование применено вторыми [3] при определении мышьяка в питьевой воде. Определение мышьяка и ряд металлов в морской воде после концентрирования методом твердофазной экстракции описано в [4]. В работе [5] предложен методик рентгенофлуоресцентного определения мышьяка в водных растворах после его извлечения активированным углем, модифицированным хлоридом циркония. Матричный эффект при определении мышьяка методом РФА устраняется также и специальными приемами. Предложен способ внутреннего стандарта для рентгенофлуоресцентного определения мышьяка в водах после его извлечения оксидом люминия (в качестве

\*Адрес для корреспонденции: abrazheev@rambler.ru

**Таблица 1**

**Условия определения и аналитические линии элементов (EDX-900HS, напряжение на трубке 50 кВ, время счета импульсов 100 с)**

Элемент	Аналитическая линия	Энергия аналитической линии, кэВ	Аналитический интервал, кэВ
As	$K_{\alpha}$	10,54	10,3-10,8
	$K_{\beta}$	11,72	11,48-11,98
U	$L_{\alpha}$	13,62	13,38-13,88
Ge	$K_{\alpha}$	9,88	9,64-10,14
	$K_{\beta}$	10,98	10,74-11,24

внутреннего стандарт использованы люминий и кобальт) [1, 6]. Иттрий в качестве элемента внутреннего стандарт при определении мышьяка в моче методом РФА использованы вторичные стандарты [7].

Настоящая работа является продолжением исследований, результаты которых опубликованы в [8].

Цель данной работы заключалась в разработке методики рентгенофлуоресцентного определения мышьяка в присутствии урана в водных растворах.

Основные задачи состояли в выборе оптимальной аналитической линии, определении рабочих диапазонов концентраций, исследовании селективности и чувствительности анализа, изучении использования метода внутреннего стандарт для улучшения метрологических характеристик определения.

### Материалы и методы исследования

Зачистанные растворы мышьяка и германия готовили, растворяя навески оксидов  $As_2O_3$  и  $GeO_2$  в минимальном необходимом объеме раствора гидроксида натрия

#### Н.И. Виноградова,

студент химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

и растворять до требуемого объема дистиллированной водой. Зачистанные растворы готовили при растворении нитрат урана в дистиллированной воде. Реактивы, используемые для приготовления зачистанных растворов, имели квалификацию чистоты «хч». Навески реактивов взвешивали на аналитических весах ВЛР-200g-M. Растворы мышьяка, германия и урана готовили, растворяя зачистанные растворы дистиллированной водой. Раствор урана подкисляли азотной кислотой до ее концентрации  $10^{-3}$  моль/л с целью предотвращения гидролиза уранил-ионов. Тем же образом, формы нахождения определяемых элементов в анализируемых растворах — это ионные и молекулярные формы мышьяковистой и германиевой кислот, также катионные уранил-ионы.

Аналитический сигнал измеряли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900HS («Shimadzu»). Для этого ликвоты растворов объемом 5,0 мл помещали в специальную цилиндрическую фторопластовую кювету, дно которой затянато полипропиленовой пленкой, проницаемой для рентгеновских лучей. Кювету устанавили в прибор, после чего измеряли ин-

**Таблица 2**

**Уравнения градуировочных зависимостей для определения мышьяка в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS, напряжение на трубке 50 кВ, время счета импульсов 100 с)**

Аналитическая линия	Уравнение градуировочной зависимости*	Коэффициент корреляции
$K_{\alpha}$	$I = (443,5 \pm 1,3) \cdot C(As) + (0,091 \pm 0,005)$	0,999
$K_{\beta}$	$I = (76,4 \pm 0,6) \cdot C(As) + (0,042 \pm 0,002)$	

\* I — интенсивность рентгеновской флуоресценции (скорость счета, cps/mA), C(As) — молярная концентрация мышьяка в растворе.

**Таблица 3**

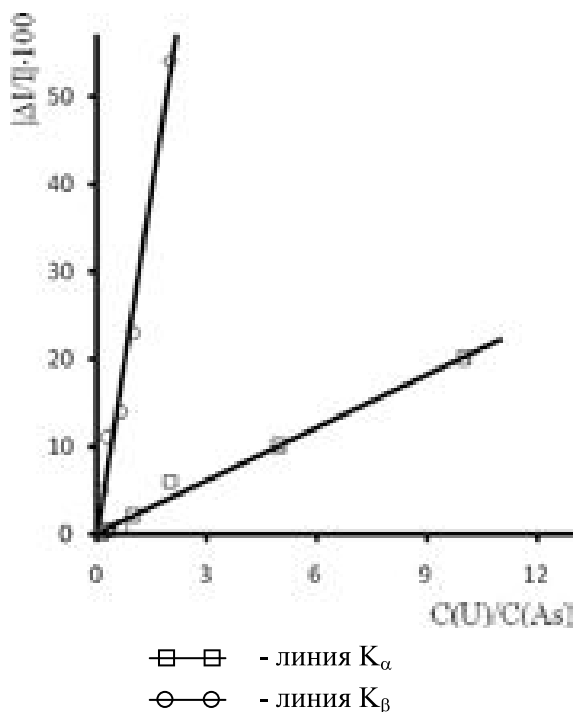
**Пределы обнаружения  $C_{\min}$  и нижние границы определяемых содержаний  $C_n$  мышьяка в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)**

Аналитическая линия	$C_{\min}$ , моль/л	$C_n$ , моль/л
$K_\alpha$	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
$K_\beta$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$

тенсивность рентгеновской флуоресценции (скорость счет, cps/mA) в выбранных условиях. Управление прибором, сбор и обработка результатов измерений проводили с помощью программного обеспечения спектрометра, установленного на персональном компьютере. Аналитические линии элементов и условия определения представлены в табл. 1.

### Результаты и их обсуждение

С использованием пробирок в створках мышьяка с концентрациями от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  моль/л построили градуировочные зависимости. Уравнения градуировочных зависимостей представлены в табл. 2. Коэффициент чувствительности опреде-



**Рис. 1. Относительная погрешность определения мышьяка по различным аналитическим линиям в присутствии урана в растворе ( $C(As) = 2,4 \times 10^{-3}$  моль/л, EDX-900HS).**

ления мышьяка по линии  $K_\alpha$  значительно выше, чем по линии  $K_\beta$ , хотя именно линия  $K_\beta$  выбрана по умолчанию в программном обеспечении прибора. Соотношение между рассчитанными коэффициентами чувствительности по указанным линиям мышьяка хорошо согласуется с относительными интенсивностями линий, приведенными в [9]. Линейность градуировочных графиков наблюдается в широком интервале концентраций, включающем не менее 3 порядков. Пространства с концентрациями мышьяка больше  $10^{-2}$  моль/л не анализировали. С использованием уравнений градуировочных графиков и по величине утроенного стандартного отклонения холостого опыта были рассчитаны пределы обнаружения  $C_{\min}$  и, с учетом предельно допустимой величины относительного стандартного отклонения  $s_r = 0,33$  найдены величины нижней границы определяемых содержаний  $C_n$ . Полученные данные представлены в табл. 3. Из них следует, что при определении мышьяка в створках по линии  $K_\alpha$  предел обнаружения снижается на порядок по сравнению с определением мышьяка по линии  $K_\beta$ , что согласуется с величинами коэффициентов чувствительности.

Для изучения матричного эффекта при определении мышьяка в присутствии урана приготовили три серии пробирок, содержащих фиксированное количество определяемого ( $1,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-3}$  и  $4,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и переменное, возрастающее количество мешающего элемента и проанализировали их. Из результатов следует, что при использовании аналитической линии мышьяка  $K_\alpha$  в аналитической системе погрешность возникает при больших молярных избытках, чем при использовании линии  $K_\beta$ . Т.е., определение мышьяка по линии  $K_\alpha$  более селективно. Однако даже при использовании линии  $K_\alpha$  матричный эффект при большем соотношении  $C(U):C(As)$ , чем 2:1, значительен (рис. 1). Небольшое мешающее влияние объясняется взаимным расположением линий элементов — аналитическая линия урана  $L_\alpha$  имеет энергию 13,62 кЭв, что несколько превышает значение энергии К-крайнего поглощения мышьяка (11,9 кЭв) [9]. Поэтому флуоресцентное излучение урана поглощается мышьяком дополнительно к поглощению излучения рентгеновской трубки прибором, что приводит к увеличению интенсивности рентгеновской флуоресценции определяемого элемента.

Для уменьшения матричного эффекта в работе использовали способ внутреннего стандарта. В качестве элемента вну-



Таблица 4

Результаты анализа раствора  $\text{RbAsUO}_6$  в разбавленной хлорной кислоте

Определено РФА, $C(\text{As}) \times 10^3$ , моль/л		Определено спектрофотометрическим титрованием, $C(\text{U}) \times 10^3$ , моль/л
Способ внутреннего стандарта	Способ добавок	
1,13±0,03	1,11±0,05	1,15±0,03

тренного стандарта выбран германий. As и Ge — соседние элементы в IV периоде Периодической системы. К-р я поглощения Ge (11,1 кЭв, [9]) и As поглощаются близко и мало отличаются по энергиям, взаимное расположение литической линии урана  $L_\alpha$  и К-р я поглощения для германия и мышьяка идентично. Поэтому следует ожидать близкое по относительной величине воздействие урана на интенсивности рентгеновской флуоресценции мышьяка и германия.

В качестве литического сигнала в последующих сериях экспериментов рассчитывали отношение интенсивностей рентгеновской флуоресценции мышьяка и германия в р-створе при выбранных литических линиях. Использование линии германия  $K_\beta$  не привело к улучшению возможностей методики, что вызвано, главным образом, относительно небольшой интенсивностью линии  $K_\beta$ . При близких концентрациях германия и мышьяка это приводило к увеличению случайной погрешности литического сигнала. В случае критического использования линии  $K_\beta$  германия при проведении анализ следов было бы не менее чем на порядок увеличить концентрацию германия по сравнению с мышьяком, что было признано нецелесообразным.

Установлено, что наименьшее мешающее влияние урана на результаты определения мышьяка проявляется при использовании литической линии мышьяка  $K_\alpha$  и линии германия  $K_\alpha$  в качестве линии внутреннего стандарта. При этом окзлось возможным выполнять анализ даже при 10-ти кратном избытке урана по отношению к мышьяку. Систематическая погрешность при этом не превышала 5%. Поэтому для дальнейшего использования предлагаемой методики построили градуировочный график для рентгенофлуоресцентного определения мышьяка способом внутреннего стандарта. Концентрация германия в р-створ для построения градуировочного графика была фиксированной —  $8,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, концентрация мышьяка варьировалась от

$10^{-5}$  до  $10^{-2}$  моль/л. Рассчитывали уравнение градуировочного графика:

$$I(\text{As}(K_\alpha)) / I(\text{Ge}(K_\alpha)) = (1084 \pm 8)C(\text{As}) + (0,11 \pm 0,03),$$

где  $I(\text{As}(K_\alpha)) / I(\text{Ge}(K_\alpha))$  — литический сигнал, отношение интенсивностей литических линий  $K_\alpha$  мышьяка и  $K_\alpha$  германия.

Коэффициент корреляции градуировочного графика  $R = 0,997$ . Предел обнаружения составил  $3 \times 10^{-5}$  моль/л. Коэффициент чувствительности рентгенофлуоресцентного определения мышьяка способом внутреннего стандарта в два раза выше, чем традиционным способом абсолютной градуировки, повторяемость результатов несколько хуже.

С целью проверки правильности предложенной методики выполнили анализ р-створа ураносенит рубидия  $\text{RbAsUO}_6$  содержащего мышьяк и уран. Исходный образец синтезирован в кафедре литической химии Нижегородского государственного университета, его подлинность и состав подтверждены данными рентгенофлюорографического, титриметрического, спектрофотометрического анализ. Навеску вещества массой 250 мг полностью растворили в разбавленной хлорной кислоте и раствор проанализировали. Полученные данные представлены в табл. 4. Результаты определения мышьяка способом внутреннего стандарта статистически не отличаются от результатов, полученных способом добавок и от результатов спектрофотометрического определения урана. Поэтому заключения, полученные способом внутреннего стандарта, следует считать правильными, предложенную методику — пригодной для анализа р-створов минералоподобных труднорастворимых соединений урана.

## Заключение

В работе предложен методик рентгенофлуоресцентного определения As в водных растворах в присутствии урана спек-

тронетре EDX-900HS. Уст новлено, что определение As по линии  $K_{\alpha}$  обл д ет более высокой чувствительностью (в пять р з) и селективностью по ср внению с определением по линии  $K_{\beta}$  (выбир емой прогр ммным обеспечением прибор по умолч нию). Пок з но, что использов ние Ge в к честве элемент внутреннего ст нд рт позволяет устр нить систем тическую погрешность д же при 10-кр тном избытке U по отношению к As, не ухудш я предел обн ружения. Пр вильность результ тов подтвержден п р ллельным н лизом р створ ур но р сен т рубидия способом доб вок и спектрофотометрическим методом.

## Литература

1. Sbarato V.M. Analysis of arsenic pollution in groundwater aquifers by X-ray fluorescence / V.M. Sbarato, H.J. Sánchez // *App. Radiat. Isotopes*. 2001. V. 54 (5). P. 737-740.
2. Selim Reza A.H.M. Implications of organic matter on arsenic mobilization into groundwater: Evidence from northwestern (Chapai-Nawabganj), central (Manikganj) and southeastern (Chandpur) Bangladesh / A.H.M. Selim Reza, J.-S. Jean, M.-K. Lee, C.-C. Liu, J. Bundschuh, H.-J. Yang, J.-F. Lee, Y.-C. Lee // *Water Res.* 2010. V. 44 (19). P. 5556-5574.
3. М к ровск я Я.Н. Экстр кционнорентгенофлуоресцентное определение селен и мышьяк в питьевой воде / Я.Н. М к ровск я, Л.П. Эксперидов, А.Б. Бл нк // *Ж. н лит. химии*. 1999. Т. 54, №11. С. 1167-1169.
4. Staniszewski B. A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence / B. Staniszewski, P. Freimann // *Spectrochim. Acta. B: Atomic Spectroscopy*. 2008. V. 63 (11). P. 1333-1337.
5. Peräniemi Sirpa Optimized arsenic, selenium and mercury determinations in aqueous solutions by energy dispersive x-ray fluorescence after preconcentration onto zirconium-loaded activated charcoal / S. Peräniemi, M. Ahlgren // *Anal. Chim. Acta*. 1995. V.302 (1). P. 89-95.
6. Barros H. Determination of arsenic in water samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence using pre-concentration with alumina / H. Barros, L.-M. Marcó Parra, L. Bennun, E. Greaves // *Spectrochim. Acta. B: Atomic Spectroscopy*. 2010. V. 65 (6). P. 489-492.
7. Vos L. Multi-element analysis of urine by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / L. Vos, H. Robberecht, P. Van Dyck, R. Van Grieken // *Anal. Chim. Acta*. 1981. V. 130 (1). P. 167-176.
8. Абр жеев Р.В. Рентгенофлуоресцентное определение герм ния, мышьяк и ур н в водных р створ х и порошкообр зных смесях оксидов / Р.В. Абр жеев, О.В. Нипрук, Н.С. Годов нов // *Вод : химия и экология*. 2012. №7. С. 76-80.
9. Блохин М.А. Рентгеноспектр льный спр вочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. М.: Н ук , 1982. 376 с.



R.V. Abrazheev, O.V. Nipruk, N.I. Vinogradova

## X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF ARSENIC IN WATER SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF URANIUM

A method of x-ray fluorescence determination of arsenic in water solutions in the presence of uranium without separation was proposed. It was found that determination sensitivity in the line of  $K_{\alpha}$  fivefold increases in the line of  $K_{\beta}$ . Using Ge as an internal standard allows eliminating systematic error under conditions of 10-fold excess uranium also. The method was applied for research of uranium arsenates.

**Key words:** arsenic, x-ray fluorescence determination, solutions, internal standard

# АНАЛИЗ закономерностей ДЕСТРУКЦИИ ПАРАБЕНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ карбоновых кислот В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЦАХ<sup>1</sup>

**Исследованы кинетические закономерности деструкции ряда ароматических карбоновых кислот (бензойной, 2-гидроксibenзойной, 4-гидроксibenзойной, ацетилсалициловой) и парабенов (метилового и этилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты) в модельных водно-органических средах. Метод измерения – обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография с детектированием в УФ-области спектра.**

## Введение

Постоянно растущие потребности человечества обуславливают увеличение темпов создания и потребления пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, изделий косметической промышленности. Это обуславливает необходимость использования в подобном производстве широкий спектр химических добавок, обеспечивающих длительную сохранность этих товаров, и приводит к увеличению их содержания в окружающей среде, что вызывает сброс мусора и утилизацией отходов

**А.С. Лебедев\***,  
спиринт,  
ФГБОУ ВПО  
Ярославский госу-  
дарственный  
университет им.  
П.Г. Демидов

производства, а также уничтожением просроченной и некачественной продукции. Попадая в водоемы, они распространяются на значительные расстояния, что приводит к расширению зоны химического загрязнения. Многие вышеупомянутые добавки по своей химической природе являются карбоновыми соединениями. Сферы их использования и механизмы консервирующего действия подробно описаны в литературе [1-10]. Как правило, они характеризуются сравнительно невысокой растворимостью в воде и водных системах [1], что обеспечивая пролонгированный процесс их эмиссии в гидросферу. Аккумуляция в природных средах оказывает влияние на качественный и количественный видовой состав экосистем. Наиболее уязвимыми оказываются гидробионты, особенно небольших водоемов, т.к. в этом случае загрязнитель может находиться в достаточной концентрации и распространяется в водной толще относительно равномерно. Постепенное накопление загрязняющих веществ за счет антропогенных источников, а также продуктов разложения погибших гидробионтов, ведет к стимулированию развития цианобактерий, вызывающих цветение воды. Цианобактерии, в свою очередь, продуцируют цианотоксины и являются источником вторичного загрязнения. Широкое применение, а также возможное попадание в окружающую среду карбоновых кислот и их производных ставит необходимой задачу изучения закономерностей их деструкции.

Цель данной работы – анализ закономерностей деструкции парабенов (метилового – МП и этилового эфиров – ЭП 4-гидроксibenзойной кислоты), а также ряд

\*Адрес для корреспонденции: logos2012@yandex.ru

<sup>1</sup>Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.132.21.1452 от 01.10.2012

ром тических к рбоновых кислот (4-гидроксибензойной — **4-ГБК**, 2-гидроксибензойной — **2-ГБК**, цетилс лициловой — **АцСал**, бензойной — **БК**) в модельных водно-орг нических сред х с использованием метод обр щено-ф зовой высокоэффективной жидкостной хром тогр фии (**ВЭЖХ**).

## Материалы и методы исследования

**Р**е ктивы. Анализируемые вещества приобрели в фирмах «Вектон», «Акрос». Использовали также цетонитрил «осч», 1 сорт (НПК «Криохром»), ортофосфорную кислоту «чд» (Кит й), ледяную уксусную кислоту «хч» (ЗАО «Б з № 1 Химре ктивов»), ммоний уксуснокислый «чд» («Ленре ктив»), т урин имп. («Вектон»), зид н трия 99 % («Panreас»), ст нд рт-титры для приготовления буферных р створов р бочихэт лонов рН третьего р зряд (ЗАО НПИП «Ур лХимИнвест»).

**Оборудов ние.** Хром тогр фический н лиз проводили н хром тогр фической системе UltiMate-3000 фирмы «Dionex», укомплектованной в куумным дег з тором, гр диентным н сосом с возможностью смешив ния до трех компонентов подвижной ф зы, в том тическим пробоотборником с ди п зоном ввод обр зц от 0,1 до 100 мкл, термост том колонок, спектрофотометрическим детектором, позволяющим регистрировать н литические сигн лы н четырех длин х волн одновременно, и хром тогр фической р бочей ст нцией Chromeleon 6.80. УФ-спектры н лизируемых соединений получ ли н спектрофотометре UNICO 2802РС. рН водного компонент подвижной ф зы контролировали н потенциометре И-160М. Модельные обр зцы термост тиров ли в термост те Sanyo MIR-254.

**Подготовк обр зцов.** Анализа деструкции к рбо ро митических соединений осуществляли н основ нии д нных кинетических исследований. Для этого готовили модельный р створ, содержащий 100 мг/дм<sup>3</sup> н лизируемого веществ , 1000 мг/дм<sup>3</sup> т урин , ст рговую суспензию микроорг низмов в фосф тном буфере. В мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> количественно перенесли 0,025 г. н лит , 0,250 г. т урин , 20 мкл суспензии хемоорг ногетеротрофных микроорг низмов (**СХМ**), объем довели до метки фосф тным буферным р створом (0,025 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 0,025 М KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; рН ~ 6,86). В качестве контрольного р створ использовали модельную среду идентичного

**В.Ю. Орлов,**  
доктор химических наук,  
профессор,  
зведующий к -  
федрой орг нической и биологической химии,  
ФГБОУ ВПО Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

сост в с внесением 0,125 г. зид н трия в качестве ингибитор микробиологического роста. Модельные обр зцы хранились в термост те при 25 °С без доступа света. СХМ выращивали н мясной воде: в коническую колбу н 300 см<sup>3</sup> помещали 25 г. говяжьего ф рш , з лив ли его 125 см<sup>3</sup> водопроводной воды, полученный экстракт фильтровали через бум жный обеззоленный фильтр «крсн я лент» и помещали в термост т при 25 °С н 7 сут без доступа света.

Измерение концентрации анализируемых соединений производили методом ВЭЖХ н обр щенно-ф зовом сорбенте с детектированием в УФ-области спектра. Перед проведением хром тогр фических измерений модельный р створ р зводили десятикратно в мерной колбе вместимостью 10 см<sup>3</sup> подвижной ф зой и фильтровали через фильтр с ди метром пор 0,20 мкм.

Условия хром тогр фического н лиза : предколонк (10 x 2,1 мм) Acclaim 120 (С18-ф з , 5 мкм, 120 Å); колонк (150 x 2,1 мм) Acclaim 120 (С18-ф з , 3 мкм, 120 Å); р сход подвижной ф зы 0,2 см<sup>3</sup>/мин; температура термост т колонок 30 °С; объем вводимой пробы 10 мкл; длин волны детектор 230 и 254 нм.

При н лизе БК, 4-ГБК, 2-ГБК, АцС л в качестве подвижной ф зы применяли смесь р створителей цетонитрил — цет тный буферный р створ (рН ~ 4,1) в объемном соотношении 20:80. При н лизе МП и ЭП цетонитрил — ортофосфорная кислот (рН ~ 3,1) в соотношении 30:70 по объему. Для всех соединений режим элюирования изократический. Д нные хром тогр фического н лиз ук з ны в *т бл. 1*.

К либровку проводили методом внешнего ст нд рт в ди п зоне концентраций 1-20 мг/дм<sup>3</sup> по шести к либровочным уровням. Из основного р створ н лит в подвижной ф зе концентрацией 200 мг/дм<sup>3</sup> готовили р бочий ст нд ртный р створ концентрацией 20 мг/дм<sup>3</sup>. Р бочие к либровочные р створы с концентрациями 1,0; 2,0; 6,0; 10,0; 14,0 мг/дм<sup>3</sup> получ ли р зведением определенных объемов р бочего ст нд ртного р створ в мерных колб х вместимостью 10 см<sup>3</sup> подвижной ф зой. К либровочные р створы, т же р бочий ст нд ртный р створ хром тогр фиры ли в тех же условиях, что и модельные обр зцы н лизируемых соединений. Для построения к либровочного гр фик использовали две серии к либровочных р створов, всего 12 точек.

**Таблица 1**

Данные хроматографического анализа

Вещество	Время удерживания, мин	Длина волны, нм
БК	7,23	230
2-ГБК	3,67	230
4-ГБК	3,59	254
АцС л	4,47	230
МП	6,95	254
ЭП	11,86	254

Для получения УФ-спектра анализируемого соединения из основного раствора — лит с концентрацией 200 мг/дм<sup>3</sup> готовили раствор для спектроскопии с концентрацией 4 мг/дм<sup>3</sup>, растворитель и раствор среды — подвижная фаза. Диапазон сканирования от 380 до 190 нм, шаг сканирования 1 нм, длина оптического пути 10 мм.

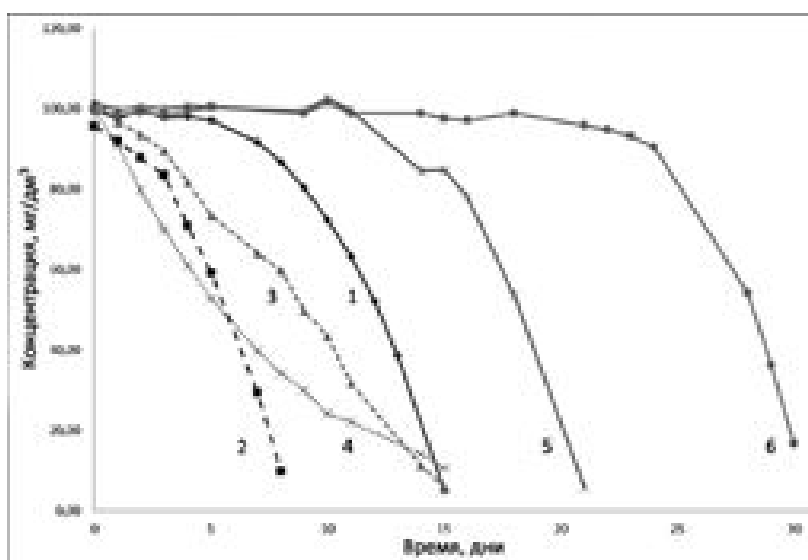
## Результаты и их обсуждение

Состав модельной среды определялся с учетом обеспечения возможности микробиологического роста. Для этого в модельную среду вносили турин — источник углерода и энергии, также зот, кислород, водород и серы. Для поддержания осмотического давления и рН модельной среды все компоненты растворялись в фосфатном буферном растворе, который

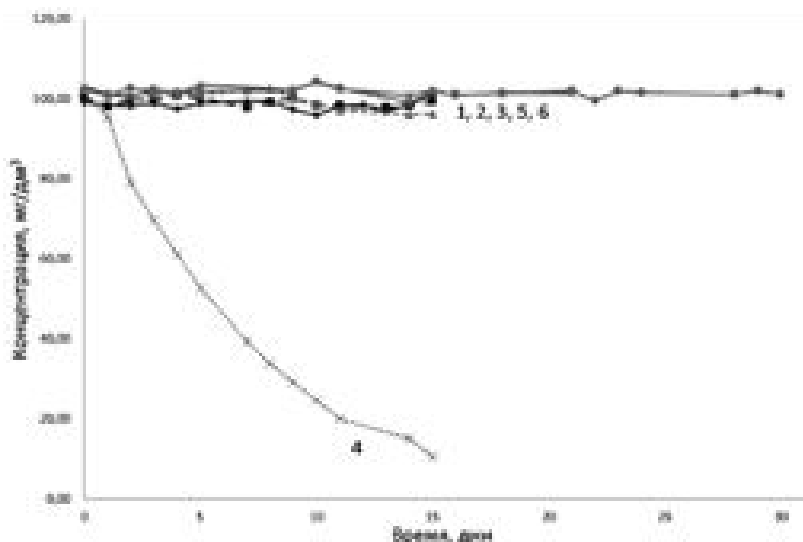
также выступил в качестве источника фосфора, натрия и калия. Выбор бектерицидного агента для контрольных вариантов модельных сред подбирался на основании ряда критериев: несорбируемость соединения на хроматографической колонке, хорошая растворимость в воде, химическая инертность по отношению к компонентам модельной среды. Наиболее полно вышеназванным требованиям удовлетворял эритромицин, который был использован как бектерицидный агент при исследовании закономерностей деградации природных соединений.

Данные литературных источников [10-23] указывают на возможность протекания процессов трансформации исследуемых природных веществ в природных системах. Среди основных можно выделить окисление ферментными системами микроорганизмов, протекающее через ряд промежуточных соединений, ключевыми из которых являются пироктеин и протоктеиновая кислота [10-23], также гидролиз, характерный для пиренов и АцС л [9,10]. Не был проведен анализ возможности и интенсивности протекания процесса биологического окисления и гидролиза. Для этого концентрация каждого лит периодически измерялась на протяжении определенного промежутка времени в условиях отсутствия (рис. 1) и наличия (рис. 2) ингибитора микробиологической активности. Как показано на графике (рис. 1), концентрация всех литов в модельной среде без ингибиторов микробиологической активности претерпела значительное снижение за время экспонирования.

Наиболее быстрой деградации подверглась 4-ГБК и уже на 8-е сутки проведения эксперимента ее концентрация вышла за нижний предел диапазона количественного определения. Высокая степень биодоступности 4-ГБК объясняется наличием гидроксильной группы в *para*-положении, что облегчает процесс гидроксилирования субстрата до протоктеиновой (3,4-дигидроксибензойной) кислоты, в то время как расположение у 2-ГБК гидроксильной группы в *ortho*-положении определяет наличие внутримолекулярной водородной связи с карбоксильной группой. Это, возможно, несколько затрудняет координационное взаимодействие каталитического центра фермента монооксигеназы с данным субстратом. Помимо этого, ключевым метаболитом при деградации 2-ГБК является пироктеин [12, 14, 21], следовательно, для ее



**Рис. 1.** Изменение концентрации БК (1), 4-ГБК (2), 2-ГБК (3), АцС л (4), МП (5) и ЭП (6) в модельной среде без ингибитора микробиологической активности — азидата натрия.



**Рис. 2.** Изменение концентрации БК (1), 4-ГБК (2), 2-ГБК (3), АцСал (4), МП (5) и ЭП (6) в модельной среде в присутствии ингибитора микробиологической активности — азида натрия.

преоброзования необходим более длинная цепочка реакций, чем для 4-ГБК.

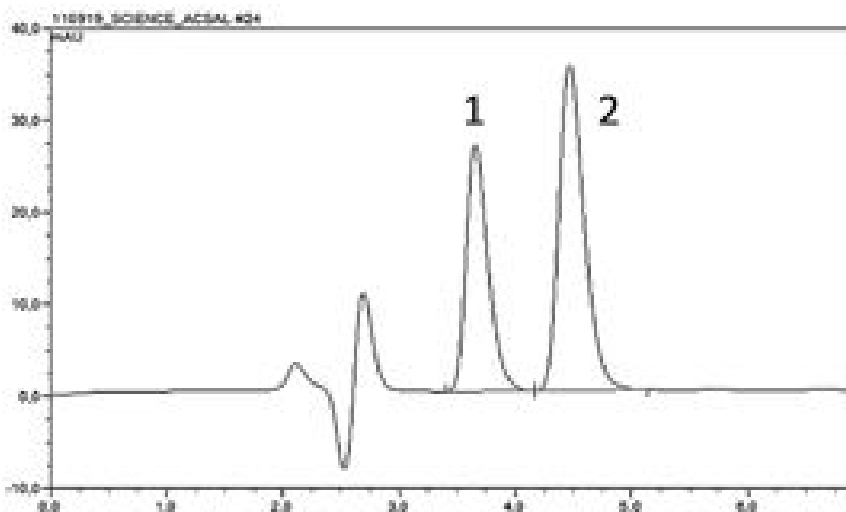
Деструкция БК проходила заметно медленнее, чем 4-ГБК, при этом концентрация БК оставалась относительно постоянной вплоть до 7-х суток и блюдений. Это вызвано более длительным циклом биологической трансформации и, следовательно, продолжительным периодом депрессии микроорганизмов к имеющемуся субстрату. Так, для утилизации БК микроорганизмами необходимы эти трансформации субстрата, требуется проведение реакций декрибоксилирования и двойного гидроксирования до пироктеина, в то время как первичные стадии трансформации 4-ГБК требуют протекания только одной реакции гидроксирования.

В ходе ВЭЖХ анализ опытного и контрольного образцов АцСал на хроматограмме был обнаружен сигнал 2-ГБК (рис. 3), что достоверно указывает на автогидролиз, являющийся основной стадией дегрессии. Концентрация АцСал снизилась как в опытном (рис. 2, 4), так и в контрольном варианте (рис. 4), при этом кинетические кривые АцСал (рис. 2-4) практически совпадают, следовательно, распад вещества происходил только за счет автогидролиза до 2-ГБК и уксусной кислоты. В свою очередь, деструкция 2-ГБК проходила уже при непосредственном участии микроорганизмов, т.к. в контрольном варианте концентрация 2-ГБК оставалась постоянной после полного гидролиза АцСал и снизилась в опытном

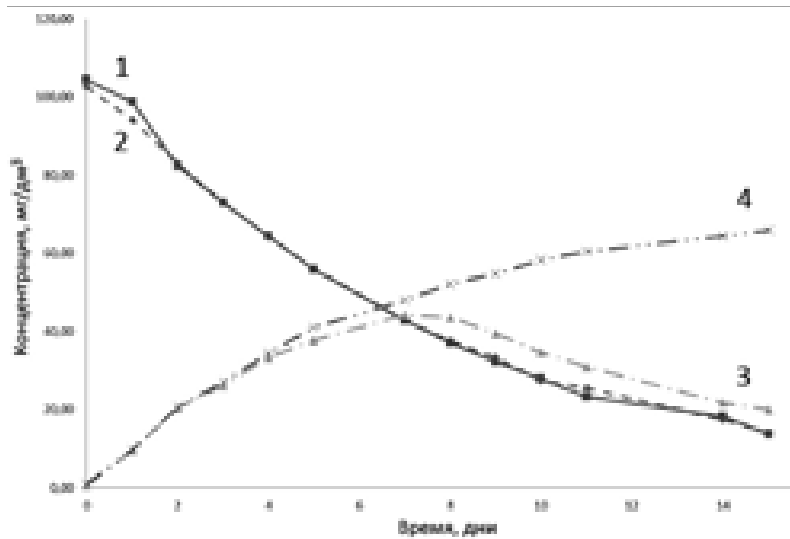
варианте (рис. 4). Следовательно, процесс дегрессии АцСал невозможен без предварительного гидролиза, в котором микроорганизмы-деструкторы участия не принимают.

Концентрация МП достоверно снизилась после 11-х суток измерений, концентрация ЭП осталась постоянной вплоть до 21-х суток, после чего также незначительно снизилась (рис. 1). Согласно анализу кривых деструкции препаратов (рис. 1, 2), с произвольного гидролиза до 4-ГБК не наблюдалось, тем не менее, выявлено протекание процесса биологического гидролиза в точках снижения концентрации препаратов. Несмотря на различие в характере кривых деструкции в модельных образцах без ингибиторов и с ингибитором микробиологической активности, также увеличение концентрации 4-ГБК в опытном варианте.

Микробиологический рост визуально был отмечен во всех вариантах модельных сред, не содержащих азид натрия, в то же время явление микробиологического роста не было зафиксировано ни в одном из модельных вариантов, содержащих ингибитор. Размножение микроорганизмов можно объяснить недостаточной консервирующей активностью исследуемых соединений при данных величинах концентрации (100 мг/дм³). Низкая консервирующая активность ромтических карбоновых кислот (БК, 2-ГБК, 4-ГБК, АцСал) вызвана также относительно высоким значением pH, близким к нейтральному, вследствие чего большая часть молекул ромтических карбоновых кислот



**Рис. 3.** Хроматограмма модельного раствора АцСал после трехсуточной экспозиции: 1 — салициловая кислота ( $t_r = 3,66$ ), 2 — ацетилсалициловая ( $t_r = 4,47$ ).



**Рис. 4.** Кинетические кривые: 1, 2 — изменение концентрации АцСал в условиях отсутствия (1) и наличия (2) ингибитора микробиологического роста; 3, 4 — изменение концентрации 2-ГБК в условиях отсутствия (3) и наличия (4) ингибитора микробиологического роста.

и ходил сь в диссоциированной форме, которая труднее проникнет через билипидный слой мембраны в цитоплазму, что опосредует низкое бактерио- и фунгицидное воздействие БК, 2-ГБК, 4-ГБК и АцСал на микроорганизмы.

## Заключение

Таким образом, в условиях отсутствия бактерицидного гента концентрация всех ингибиторов неуклонно снижалась вследствие их гидролиза, биодеградации и биотрансформации.

Азид натрия с концентрацией в модельном растворе  $500 \text{ мг/дм}^3$  показала высокую бактерицидную активность. Во всех контрольных образцах визуально заметный микробный рост отсутствовал. В присутствии бактерицидного гента концентрации БК, 2-ГБК, 4-ГБК, МП и ЭП оставались относительно постоянными (рис. 2), что фактически исключает возможность самопроизвольного протекания реакций деградации и трансформации для данных соединений, т.е. процесс невозможен без участия ферментов микроорганизмов. Среди исследуемых карбоновых соединений парабены (МП и ЭП) показали наибольшую устойчивость к биологической деструкции, не подвергаясь при этом самопроизвольно-

му гидролизу до 4-ГБК и соответствующего одноатомного спирта.

Концентрация АцСал снижалась как в опытном, так и в контрольном варианте модельных сред, что свидетельствует о самопроизвольном гидролизе данного соединения. Более того, практически тождественный характер кинетических кривых указывает на протекание деструкции в отношении продуктов гидролиза, но не исходного соединения.

Ароматические карбоновые кислоты проявляли слабую антимикробную активность в опытном модельном растворе, что связано с высоким содержанием депротонированных форм при значении pH, близком к нейтральному.

## Литература

- Oliveira A.C. Solubility of Benzoic Acid in Mixed Solvents / Oliveira A.C., Coelho M.G., Pires R.F., Franco M.R. // J. Chem. Eng. 2007. V. 52. P. 298-300.
- Хейфиц Л.А. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. Справочник. Изд. / Хейфиц Л.А., Дешуин В.М. М.: Химия, 1994. 256 с.
- Люк Э. Консерванты в пищевой промышленности: Пер. с нем. / Люк Э., Ягер М. СПб: ГИОРД, 1998. 256 с.
- Грэтцилд-Хьюзген А. Анализ пищевых продуктов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии: Пер. с англ. / Грэтцилд-Хьюзген А., Шустер Р. Agilent Technologies, 2001. 136 с.
- Benzoic acid and sodium benzoate. Concise International Chemical Assessment Document 26. World Health Organization, Geneva, 2000. 48 p.
- Kamaraju K. The membrane lateral pressure-perturbing capacity of parabens and their effects on the mechanosensitive channel directly correlate with hydrophobicity / Kamaraju K., Sukharev S. // Biochem. 2008. V. 47. P. 10540-10550/
- Сычев С.Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография как метод определения фальсификации и безопасности продукции / Сычев С.Н., Гаврилин В.А., Музалевская Р.М.: «ДеЛи принт», 2005. 148 с.
- Bertsova Yu.V. NADH Oxidation by Mitochondria from the Thermogenic Plant *Arum orientale* / Bertsova Yu.V., Popov V.N., Bogachev A.V. // Biochem. 2004. V. 69. № 5. P. 712-718.
- Darbre P.D. Paraben esters: review of recent studies of endocrinotoxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks / Darbre P. D., Harvey P. W. // J. Appl. Toxicol. 2008. V. 28. № 5. P. 561-578.

10. Bach R.D. Role of the somersault rearrangement in the oxidation step for flavin monooxygenases (FMO). A comparison between FMO and conventional xenobiotic oxidation with hydroperoxides // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. P. 11087-11100.
11. Reiner A.M. Metabolism of benzoic acid by bacteria. Accumulation of 3,5-cyclohexadiene-1,2-diol-1-carboxylic acid by a mutant strain of *Alcaligenes eutrophus* / Reiner A.M., Hegeman G.D. // *Biochem.* 1971. V. 10. № 13. P. 2530-2536.
12. Wolfe M.D. Benzoate 1,2-dioxygenase from *Pseudomonas putida*: single turnover kinetics and regulation of two-compound rieske dioxygenase / Wolfe M.D., Altier D., Stubna A., Popescu C.V., Munck E., Lipscomb J.D. // *Biochem.* 2002. V. 41. P. 9611-9626/
13. Tarasev M. Rates of the phthalate dioxygenase reaction with oxygen are dramatically increased by interactions with phthalate and phthalate oxygenase reductase / Tarasev M., Rhames F., Ballow D.P. // *Biochem.* 2004. V. 43. P. 12799-12808/
14. Yang T.C. Substrate binding to NO-Ferro-Naphthalene 1,2-dioxygenase studied by high-resolution Q-band pulsed 2H-ENDOR spectroscopy / Yang T.C., Wolfe M.D., Neibergall M.B., Mekmouche Y., Lipscomb J.D., Hoffman B.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 7056-7066/
15. Mendel S. Acid – base catalysis in the extradiol catechol dioxygenase reaction mechanism: site-directed mutagenesis of his-115 and his-179 in *Escherichia coli* 2,3-dihydroxyphenylpropionate 1,2-dioxygenase (MhpB) / Mendel S., Arndt A., Bugg T.D.H. // *Biochem.* 2004. V. 43. P. 13390-13396.
16. Horsman G. P. Spectroscopic studies of the anaerobic enzyme – substrate complex of catechol 1,2-dioxygenase / Horsman G.P., Jirasek A., Vaillancourt F.H., Barbosa C.J., Jarzecki A.A., Xu C., Mekmouche Y. et al // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 16882-16891.
- Ключевые слова:** кинетические закономерности, парабены, рибонуклеотиды, деструкция, высокоэффективная жидкостная хроматография
17. Kovaleva E.G. Finding the intermediates in the  $O_2$  activation pathways of non-heme iron oxygenases / Kovaleva E.G., Neibergall M.B., Chakrabarty S., Lipscomb J.D. // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. P. 475-478.
18. Broderick J.B. Overproduction, purification, and characterization of chlorocatechol dioxygenase, a non-heme iron dioxygenase with broad substrate tolerance Broderick J. B., O'Halloran T. V. // *Biochem.* 1991. V. 30. P. 7349-7358.
19. Jouanneau Y. Characterization of a naphthalene dioxygenase endowed with an exceptionally broad substrate specificity toward polycyclic aromatic hydrocarbons Jouanneau Y., Meyer C., Jakoncic J., Stojanoff V., Gaillard J. // *Biochem.* 2006. V. 45. P. 12380-12391.
20. Mbughuni M.M. Oxy intermediates of homoprotocatechuate 2,3-dioxygenase: facile electron transfer between substrates / Mbughuni M.M., Chakrabarti M., Hayden J.A., K. Meier K.K., Dalluge J.J., Hendrich M.P., Munck E., Lipscomb J.D. // *Biochem.* 2011. V. 50. P. 10262-10274.
21. Nakatani N. Theoretical study of dioxygen binding process in iron(III) catechol dioxygenase: «Oxygen activation» vs «Substrate activation» / Nakatani N., Nakao Y., Sato H., Sakaki Sh. // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. P. 4826-4836.
22. Abu-Omar M.M. Reaction mechanisms of mononuclear non-heme iron oxygenases / Abu-Omar M. M., Loaiza A., Hontzas N. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105, № 6. P. 2227-2252.
23. Orville A.M. Structures of competitive inhibitor complexes of protocatechuate 3,4-dioxygenase: multiple exogenous ligand binding orientations within the active site / Orville A.M., Elango N., Lipscomb J.D., Ohlendorf D.H. // *Biochem.* 1997. V. 36. P. 10039-10051.

A.S. Lebedev, V.Yu. Orlov

## ANALYSIS OF DEGRADATION REGULARITIES OF PARABENS AND AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS IN MODEL WATER-ORGANIC MATRIXES

Degradation kinetic regularities of various aromatic carboxylic acids (benzoic, 2-hydroxybenzoic, 4-hydroxybenzoic, acetosalicylic) and parabens (methyl and ethyl ethers of 4-hydroxybenzoic acid) in model water-organic matrixes were investigated by high-performance liquid chromatography method with detection in ultraviolet wavelength range.

**Key words:** kinetic regularities, parabens, aromatic carboxylic acids, degradation, high-performance liquid chromatography



# СОДЕРЖАНИЕ ФТАЛАТОВ В ВОДЕ НОВОСИБИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В РАЗНЫЕ ГИДРОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРИОДЫ

Впервые проведена оценка содержания фталатов в воде Новосибирского водохранилища. В зависимости от гидрологического сезона содержание фталатов варьировалось в пределах 1,20–81,0 мкг/л (2009 г.) и 0,13–268,8 мкг/л (2010 г.), при этом основной вклад в загрязнение вод вносил дибутилфталат. Максимальные концентрации фталатов были обнаружены в июне 2010 г. (0,14–268,8 мкг/л), что может быть связано с их поступлением с водосборной площади во время паводка. Минимальные концентрации (0,14–40,2 мкг/л) были в августе, в период максимальной самоочищающей способности водохранилища.



## Введение

Фталаты являются синтетическими органическими веществами, имеющими широкое применение в промышленности: косметология, предметы личной гигиены, полиграфические краски, клеевые смеси, производство полимеров. По химической структуре они относятся к сложным эфирам — алкиловым или алкиларилновым эфирам фталевой кислоты. В условиях окружающей среды фталаты разрушаются медленно (от нескольких суток до десятков лет) и способны накапливаться в различных объектах окружающей среды, так же как и накапливаются по пищевым цепям [1]. Токсикологические исследования показали, что для млекопитающих и гидробионтов

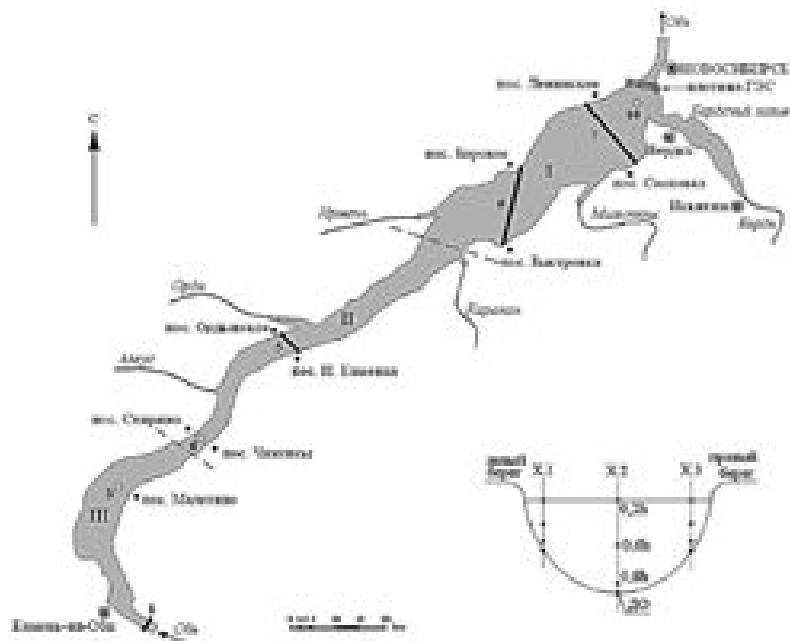
**Т. Н. Усков\***, инженер Химико-литического центра, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

фталаты выступают в роли ксенобиотиков, влияют на репродуктивную и эндокринную системы [2]. Загрязнение окружающей среды фталатами является предметом интереса многих исследователей [3, 4], некоторые предельно длинных соединений включены в списки устойчивых органических загрязнителей, подлежащих обязательному экологическому мониторингу.

Содержание фталатов в речном мире колеблется в широких пределах от 0,1 до 10170 мкг/л [3, 5]. В России проводится немного работ по изучению содержания фталатов в поверхностных водах [6, 7].

Исследования по оценке поступления и содержания фталатов в воде Новосибирского водохранилища до сих пор не проводились, поэтому целью настоящей работы было оценить уровни содержания данных веществ в воде водохранилища в разные гидрологические периоды.

\*Адрес для корреспонденции: rumitus@rambler.ru



**Рис. 1.** Карта-схема отбора проб на Новосибирском вдхр. и схема отбора проб на створе (X — номер створа, 1, 2, 3 — номер вертикали, 0,2 h, 0,6 h, 08 h — горизонт отбора (h — глубина), ДО — донные отложения).

## Материалы и методы исследования

По гидрологическим и морфометрическим характеристикам Новосибирское вдхр. относится к речному водоему и делится на три зоны: нижнюю (озерообразную, I), среднюю (суженную, II) и верхнюю (расширенную, III) (рис. 1). Основная приточность составляет 94-96 %, боковая — около 4 % [8]. По существующей классификации Новосибирское вдхр. относится к водоему большого водообмена — среднее значение коэффициента водообмена составляет 6,90 (для многоводных лет 5, для многоводных 9,1-9,6) [9].

Водохранилище было спроектировано для энергетических целей, однако, в 70-е годы XX века, в связи с ухудшившейся обстановкой в сфере водопользования, центр сменился на водопотребление. В настоящее время водохранилище является источником питьевой воды для г. Новосибирск в нижней части и нескольких поселков, расположенных на берегах водоема, также используется для ирригации и рекреации.

Для мониторинга были выбраны шесть и более речных створов:

**Ключевые слова:** фториды, вода, Новосибирское водохранилище, устойчивые органические загрязнители

диметилфторид (ДМФ), диэтилфторид (ДЭФ), диизобутилфторид (ДиБФ), дибутилфторид (ДБФ), бензилбутилфторид (ББФ) и ди(2-этилгексил)фторид (ДЭГФ). Отбор проб воды на Новосибирском вдхр. проводился летом и осенью 2009–2010 гг.: 24–26.06.09, 1–3.10.09, 18–20.06.10, 4–7.08.10, 24–25.09.10. Пробы отбирали по отборной схеме в следующих створах и точках (рис. 1):

№ 1 — створ: г. Кемь-на-Оби, выше железнодорожного моста;

№ 3 — точка: с. Мелитино (стрельня);

№ 4 — точка: с. Спирино — с. Чингисы (стрельня);

№ 5 — створ: с. Ордынское — с. Нижнекамск;

№ 6 — створ: с. Боровое — с. Быстровка;

№ 7 — створ: с. Ленинское — с. Сосновка;

№ 10 — точка: Верхний бьеф.

Сложность определения достоверных концентраций фторидов в пробах объектов окружающей среды заключается в их повсеместном распространении. Поэтому при отборе и подготовке проб к анализу были соблюдены следующие условия: 1) для отбора проб использовались только стеклянную и металлическую посуду, для хранения и перевозки — бутылки из темного стекла с прокладками из фольги под пробкой; 2) до обработки пробы хранили не более недели в холодильнике при 5 °С; 3) для учета загрязнения отборных проб во время отбора, хранения и пробоподготовки использовались контрольные (холостые) пробы (полевые и лабораторные).

Пробы воды были отобраны и обработаны по методикам Американского природоохранного агентства EPA 3510 и EPA 8061 [10]. Предел обнаружения для выбранных фторидов составил (мкг/л): ДМФ — 0,12, ДЭФ — 0,10, ДиБФ — 0,15, ДБФ — 0,60, ББФ — 0,15 и ДЭГФ — 0,10. Использовалась жидкость-жидкостная экстракция проб хлористым метилом с добавлением последнего и гексана при концентрировании экстрактов. Анализы экстрактов проводили на хроматографе Agilent 6890N с масс-детектором 5975C (SIM-mode) и капиллярной колонкой HP-5MS, при следующих условиях:

система ввода: без деления потока, температура: 275 °С;

температура печи: начальная температура 35 °С — 10 мин, 35–310 °С при 10 °С/мин, 310 °С — 5 мин;

температура переходной линии 300 °С;

температура масс-детектора: температура источника ионов 230 °С, температура древополя 180 °С.

**Таблица 1**

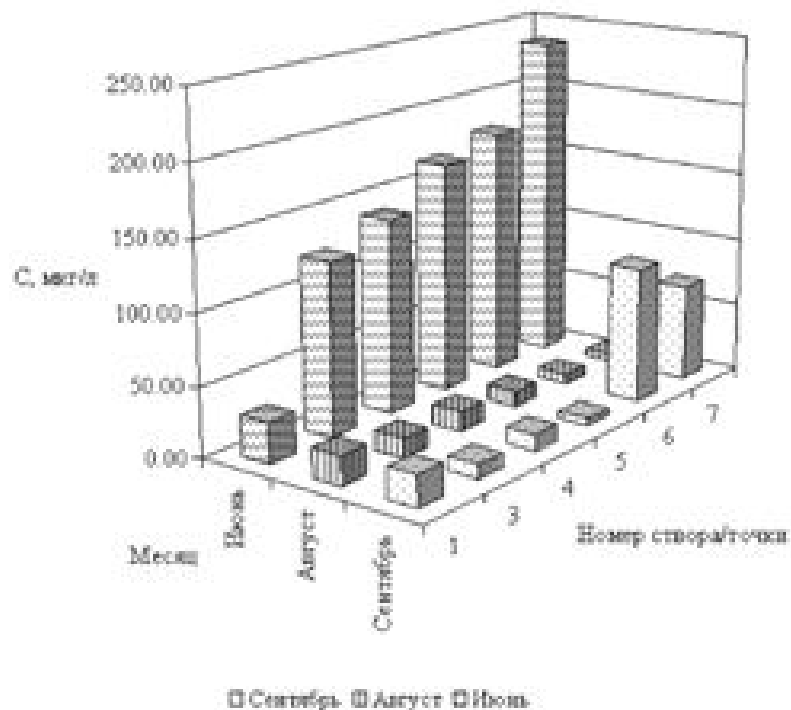
**Содержание фталатов в пробах воды в 2009 г., мкг/л**

Створ	Июнь		Октябрь	
	ДБФ	ДЭГФ	ДБФ	ДЭГФ
1.1	9,50	3,40	–*	–
1.2	53,3	5,00	–	–
1.3	81,0	7,60	–	–
5.1	32,5	9,00	20,5	8,50
5.2	74,0	9,60	13,5	20,3
5.3	24,4	10,3	3,00	7,40
6.1	–	–	65,5	76,5
6.3	–	–	16,5	19,4
7.1	1,20	6,20	34,1	16,1
7.2	38,2	6,80	9,70	8,50
7.3	–	–	41,7	31,1
10.2	–	–	19,4	38,1

\* Прочерк – пробы не отбирались.

### Результаты и их обсуждение

В 2009 г. в рамках предвзятых проб были отобраны пробы воды из горизонтов 0,6 м каждой вертикали створов. Анализ проводили только на определение ДБФ и ДЭГФ. Было показано, что в июне



**Рис. 2. Распределение средних по створам/точкам концентраций фталатов в зависимости от сезона.**

содержание фталатов в воде в рывров лось в пределах 1,20–81,0 мкг/л, в октябре 3,00–76,5 мкг/л (табл. 1).

С учетом полученных в 2009 г. данных отбор проб в 2010 г. проводили в различные гидрологические периоды по всем створам водохранилищ (рис. 1). Невысокие содержания фталатов в воде отбирались с трех горизонтов для учета распределения содержания фталатов по глубине.

В июне 2010 г. содержание фталатов было в пределах 0,14–268,8 мкг/л (рис. 2). Начиная с точки 3 и до створа 7, основную долю в объеме загрязнения фталатами занимали ДБФ, ДиБФ и ДЭГФ, концентрации которых в нижней части водохранилища достигли максимальных значений (рис. 3).

При этом на створе 1 максимальные значения концентраций имели низкомолекулярные ДМФ и ДЭФ, в то время как на остальных створах содержание ДМФ было близко к пределу обнаружения. Это может быть связано со свежим загрязнением в данном створе, которое под действием эрозивной биодеградации достаточно быстро нивелируется в воде нижележащих створов. В отличие от низкомолекулярных высокомолекулярные фталаты мигрируют в водном потоке, в основном, в взвешенном веществе, что уменьшает их биодоступность для водных организмов. Дополнительно, в июне 2010 г. эти данные отбор проб приходился вторя волна паводка [11] и благоприятные условия для максимального развития бактерий еще не установились. Следовательно, повышение содержания высокомолекулярных фталатов в нижней части водохранилища в это время может быть связано с их поступлением с водосборной площади во время паводкового периода, так и с низкой скоростью их биодеградации.

Содержание фталатов в воде было в пределах 0,14–40,2 мкг/л. Максимальные концентрации фталатов в этом месяце обнаружены в верхней части водохранилища, следовательно, невысокое их общее содержание и снижение в нижней части может быть связано с высокой самоочищающей способностью водоема (рис. 2), т.к. максимум продукции бактерий в водоемах того типа приходится на этот период времени [12]. При сравнении вкладов каждого фталата в общую сумму заметно увеличение доли ДБФ при продвижении от 1-го к 7-му створу. Заметный вклад ДЭГФ на 1-м створе (рис. 4) и низкие концентрации в остальных могут быть также связаны

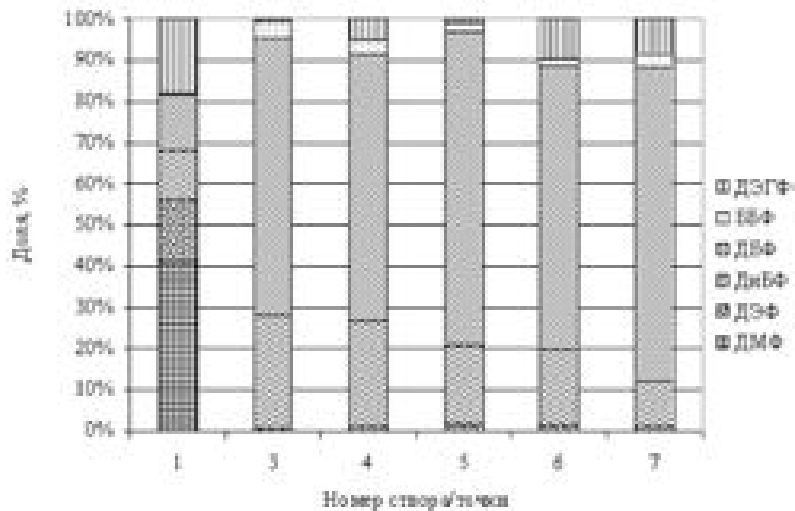


Рис. 3. Соотношение средних концентраций фталатов на створе/точке. Июнь 2010 г.

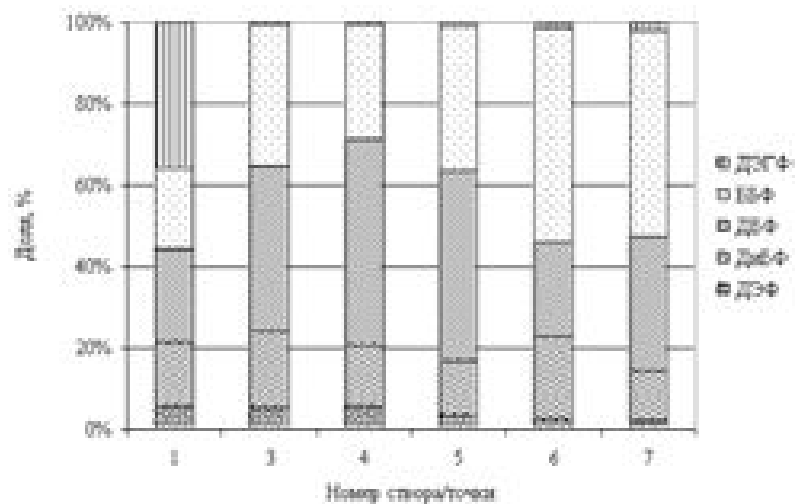


Рис. 4. Соотношение средних концентраций фталатов на створе/точке. Август 2010 г.

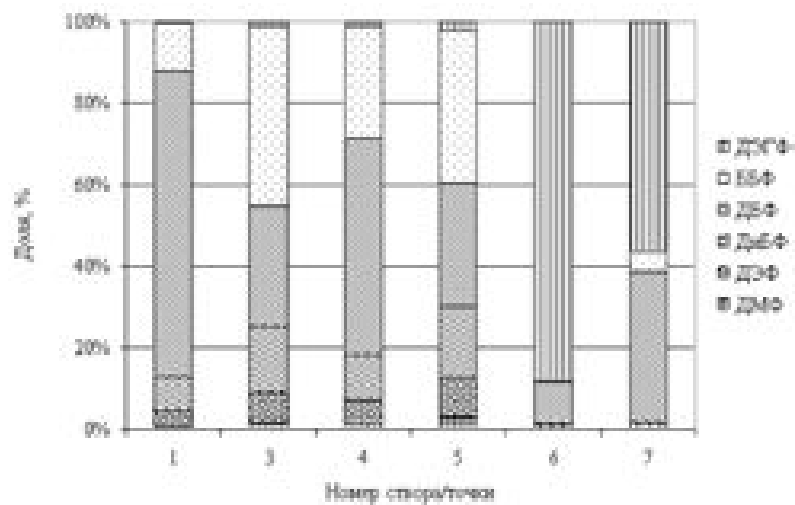


Рис. 5. Соотношение средних концентраций фталатов на створе/точке. Сентябрь 2010 г.

с высокой с моочищающей способностью водоем .

Содержание фталатов в сентябре было в пределах 0,13–199,4 мкг/л. Минимальные концентрации фталатов в данном месяце наблюдались в нижней части водохранилища (рис. 2). Увеличение содержания ББФ и ДЭГФ (рис. 5) может быть связано с уменьшением продукции бактерий (спорами которой начинется с середины августа) и понижением температуры воды до 11 °С.

Для оценки вклад р. Обь в загрязнение водохранилища фталатами были оценены массы фталатов, привносимые рекой за один цикл водообмена водохранилища (табл.2). Для расчета был выбран средний коэффициент водообмена 9,4, т.к. 2010 г. был многоводный [11], следовательно, вод в водохранилище в среднем менялся за 1,27 месяца .

Используя полученные данные, объемы загрязнения водохранилища фталатами, с учетом моочистки водоема от фталатов происходит в полной мере только в период максимум продукции бактерий .

## Заключение

Содержание фталатов в Новосибирском водохранилище варьируется в пределах 0,13–268,8 мкг/л в зависимости от гидрологического сезона и соответствует уровням содержания фталатов в реках мира, испытывающих антропогенную нагрузку.

Максимальные концентрации фталатов наблюдаются в период весеннего половодья, что, в первую очередь, может быть связано с их поступлением с водосборной площади. Минимальные концентрации (0,14–40,2 мкг/л) фиксировались в августе в период максимальных моочищающих способностей Новосибирского водохранилища, связанной с пиком микробной активности.

## Литература

Таблица 2

Средняя концентрация и масса фталатов в воде участков Новосибирского водохранилища (I, II, III) и входящего речного стока

Участок водохранилища	Объем воды, млн. м <sup>3</sup>	Средняя концентрация фталатов, мкг/л	Масса фталатов, т
<b>Июнь</b>			
I	6221,907	206,39	1284,139
II	1422,260	152,56	216,980
III	273,037	76,38	20,855
<b>Всего</b>			1521,974
Речной сток*	14876	29,11	433,035
<b>Август</b>			
I	6226,848	6,04	37,610
II	1423,389	12,81	18,234
III	273,254	17,04	4,656
<b>Всего</b>			60,500
Речной сток	9790	20,60	201,672
<b>Сентябрь</b>			
I	6215,318	83,19	517,052
II	1420,754	8,08	11,480
III	272,748	16,6	4,528
<b>Всего</b>			533,060
Речной сток	3825	22,89	87,557

\* Речной сток на створе № 1 за период водообмена.



1. Jobling S. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic / Jobling S., Reynolds T., White R., Parker M. G., Sumpter J. P. // *Environ. Health Perspect.* 1995. V. 103. P. 582-597.
2. Harris C.A. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro / Harris C.A., Henttu P., Parker M.G., Sumpter J.P. // *Environ. Health Perspect.* 1997. V. 105. P. 802-807.
3. Staples C.A. The environmental fate of phthalate esters: a literature review / Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J. // *Chemosphere.* 1997. V. 35. P. 667-678.
4. Petrovic M. Analysis and environmental levels of endocrine-disrupting compounds in freshwater sediments / Petrovic M., Eljarrat E., Lopez de Alda M.J., Barcelo D. // *Trends Anal. Chem.* 2001. V. 20. P. 637-646.
5. Fatoki O.S. Phthalate ester plasticizers in freshwater systems of Venda, South Africa and potential health effects / Fatoki O.S., Bornman M., Ravandhalala L., Chimuka L., Genthe B., Adeniyi A. // *Water SA (Online).* 2010. V. 36. № 1. URL: <http://www.wrc.org.za> (д т обр щения: 20.04.2011).
6. Б р м Г. И. Определение бис-(2-этилгексил)фт л т в воде методом высокоэффективной жидкостной хром тогр фии с прямым концентрованием н хром тогр фической колонке / Г. И. Б р м, И. Н. Аз ров , А. Г. Горшков, А. Л. Верещ гин, Б. Л нг, Е. Д. Кирюхин // *Журн л н литической химии.* 2000. Т. 55. № 8. С. 834-839.
7. Турн ев В.А. Хром тогр фические методы определения фт л тов в поверхностных и питьевых водах / В.А. Турн ев, Н.Ю.Третьяков, Е.А. Турн ев // *Вестник ТюмГУ.* 2007. № 3. С. 139-146.
8. Вильев О.Ф. Экологическое состояние Новосибирского водохр нилищ / О.Ф. Вильев, В.М. С вкин, С.Я. Двуреченск я, С.Я. Т р сенко, П.А. Попов, А.Ш. Х бидов // *Сибирский экологический журн л.* Т. 2. 2000. С. 149-163.
9. Фортун тов М. А. О протчности и водообмене водохр нилищ // *Труды ИБВВ АН СССР.* 1974. Т. 26. С. 29.
10. US Environmental Protection Agency (USEPA). Американское природоохр нное гентство, офици льный с йт. URL: <http://epa.gov> (д т обр щения: 15.01.2008).
11. ФГУП «Центр Российского регистр гидротехнических сооружений и госуд рственного водного к д стр ». Офици льный с йт. URL: [www.waterinfo.ru](http://www.waterinfo.ru) (д т обр щения: 18.10.2011).
12. Олейник Г.Н. Ре кция б ктериопл нктон к к индик тор изменений в экосистеме водоемов в результ те нтропогенного з грязнения / Г.Н. Олейник, В.М. Якушин, Т.Н. К б ков // *Гидробиол. журн.* 1996. Т. 32. № 2. С. 29-34.
13. Федоров Е.А. Многолетняя изменчивость морфометрических х р ктеристих ч ши Новосибирского водохр нилищ / Е.А. Федоров , К.В. М русин, А.Ш. Х бидов // *Тр. VI Щукин. чтений.* М.: Н ук . 2010. С. 375-376.



T.N. Uskov

## PHTHALATE CONTENT IN WATER OF THE NOVOSIBIRSK RESERVOIR AT VARIOUS HYDROLOGICAL PERIODS

An estimation of phthalate content in water of the Novosibirsk reservoir was carried out for the first time. The phthalate content varies from 1.20–81.0 µg/L (2009 year) to 0.13–268.8 µg/L (2010 year) depending on a hydrological season and at that dominating dibutylphthalate. Maximum phthalate concentrations were found in June 2010 (0.14–268.8 µg/L), that may be associated with their flood addition. Minimum concentrations were detected in August 2010 (0.14–40.2µg/L), because it is period of maximum self-purification capacity of the reservoir.

**Key words:** phthalates, water, Novosibirsk reservoir, persistent organic pollutants

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) МАЛОГАБАРИТНЫМИ ВОДООЧИСТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

**Проведено исследование механизма удаления ионов меди (II) из модельных растворов с использованием композиции гранулированных сорбентов состава активированный уголь-карбоксильный катионит (тип КБ-4) в динамическом режиме. Определен режим течения жидкости через слой сорбентов и построена соответствующая математическая модель. Методом электронного парамагнитного резонанса определено содержание меди (II) в слоях сорбентов по длине колонки. Выявлена микронеоднородность сорбции ионов меди (II) на поверхности слабокислотного катионита. Сделано предположение об изменении механизма сорбции по мере накопления меди (II) в слоях сорбента.**

## Введение

Извлечение тяжелых металлов (ТМ) из воды в процессе водоподготовки является одной из актуальнейших современных проблем. Решение данной проблемы в значительной степени связано с совершенствованием существующих технологий, так и с эффективностью применяемых методов.

Среди разнообразия существующих подходов к очистке воды [1] в настоящее время широко и успешно применяются методы, основанные на явлении сорбции, частным случаем которой является ионный обмен. Одним из методов, используемым в данных методах, являются ионообменные смо-

## И.О. Мельников\*,

кандидат химических наук, ведущий сектор прикладной экологии воды, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курчатовской Академии наук

лы — синтетические полимеры, содержащие на поверхности различные функциональные группы. Способность подобных полимеров к ионному обмену широко используется во многих областях науки и техники: в медицине для очистки крови и выделения биологически активных веществ, в химической технологии для гетерогенного катализа, в химическом анализе и др. [2]. В процессе водоподготовки для удаления солей жесткости и ионов ТМ широко применяются катионообменные смолы. Однако традиционные промышленные способы использования катионитов для извлечения ионов ТМ из водных растворов не подразумевают их применения в виде смеси с другими гранулированными материалами. Кроме того, для достижения максимальной эффективности работы слоя сорбента объемные скорости фильтрации являются относительно невысокими. В случае малобаритных водоочистных устройств объемные скорости фильтрации, как правило, значительно выше, что обуславливает присутствие в смеси с другими гранулированными сорбентами. Для повышения эффективности работы малобаритных водоочистных устройств в целом и увеличения селективности ионитов по отношению к определенным ионам металлов необходимо исследование механизмов процессов, протекающих при взаимодействии десорбента с поверхностью ионитов в описанных выше условиях, в случае комплексирования — состава и структуры ближайшего окружения металлов в координационных соединениях. При изучении закономерностей процесса фильтрации раствор через смешанный слой сорбентов неотъемлемой частью является исследование форм присутствия

\*Адрес для корреспонденции: igoromelnikov@gmail.com

металлов на поверхности металлов и их распределения по объему устройств. При этом следует подчеркнуть, что слой сорбентов является неоднородным. В мембранных водоочистных устройствах вторым компонентом смеси сорбентов, как правило, является графитированный активированный уголь. Механизм сорбции металлов на поверхности активированных углей также представляет интерес, поскольку вносит вклад в общую эффективность их извлечения из водных растворов, но в данной работе основное внимание было уделено исследованию сорбции меди (II) на слaboкислотном катионите.

Многие ионы металлов являются прамгнитными. Одним из наиболее информативных методов исследования механизмов взаимодействия ТМ с поверхностью и процессов комплексообразования с их участием является метод электронного прамгнитного резонанса (ЭПР). Мгнитные праметры ЭПР спектров зависят от состава и структуры комплексов [3, 4] и позволяют определять их индивидуальную или коллективную природу, а также особенности изменения их структуры при внешних воздействиях. Наиболее распространенным ионом, используемым для исследования структуры и подвижности металлокомплексов в ионообменных полимерах, является ион двухвалентной меди со спином  $S = 3/2$  [5-7]. Анализ ЭПР спектров этого иона достаточно хорошо известен [3-5].

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , сорбированных из водных растворов сульфата меди (II), катионитом типа КБ-4, строение элементарных ячеек которого представлено на рис. 1:

Основной задачей данной работы являлось исследование возможности применения метода ЭПР для определения особенностей

**А.П. Маслоков,**  
доктор технических наук, научный консультант ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии»

**А.Н. Якубаускас,**  
спирант, ФГБОУ Российский государственный торговко-экономический университет

**А.В. Новиков,**  
спирант, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнаков Российской академии наук

взаимодействия сорбированных ионов меди (II) с катионитом типа КБ-4, изучение закономерностей распределения меди (II) по объему сорбента и оценка структуры потока жидкости через слой графитированных сорбентов.

## Материалы и методы исследования

В качестве прототипа мембранного водоочистного устройства в эксперименте использовался полипропиленовый цилиндр длиной 80 мм и диаметром 55 мм. Скорость истечения жидкости лимитировалась отверстием в нижнем основании цилиндра диаметром 2 мм. Для распределения потока поступающей жидкости в верхней части расположенной полиметаллической сетки с ячейкой 0,4 мм. Для ограничения слоя сорбента в нижнем основании цилиндра расположенная полиметаллическая сетка с ячейкой 0,2 мм. Цилиндр наполнялся фильтрующей смесью, состоящей из активированного угля и катионита типа КБ-4 в соотношении 3:2. Размер гранул сорбентов лежал в диапазоне от 0,4 до 1,2 мм. Для приготовления модельного раствора использовался 5-водный сульфат меди (II) (квалификация «чд»). Концентрация меди (II) в растворе зависела от условий эксперимента и составляла  $2,0 \pm 0,2$  и  $100 \pm 2$  мг/л. После пропускания через прототип установленного объема модельного раствора из фильтрующего слоя сорбентов последовательно отбирались образцы для анализа в соответствии со схемой, представленной на рис. 2 (точка отбора образца 1.1 соответствует центру верхнего слоя фильтрующей смеси в цилиндре). Образцы высушивали до постоянной массы при  $40^\circ\text{C}$ , разделяли по компонентам, взвешивали и помещали в кварцевые ампулы. Абсолютная погрешность взвешивания составляла  $\pm 0,0001$  г.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре фирмы «Radiopan» (Польша) в X-диапазоне длин волн при температурах 77 и 293 К. Для определения абсолютной концентрации меди в исследуемых образцах были использованы эталонные образцы поликристаллической меди с известной концентрацией. В качестве реперного сигнала ЭПР использовался сигнал дифинилпикрилгидрильного радикала. Ошибка в определении абсолютной концентрации составляла  $\sim 30\%$ . Анализ и математическая обработка ЭПР спектров был выполнен с помощью специальных программ прикладного программного обеспечения фирмы «Bruker».

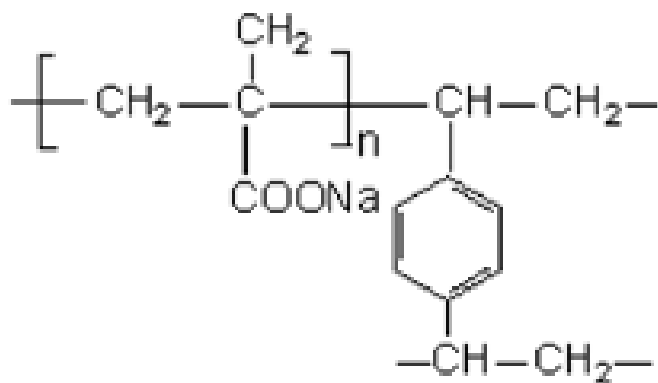
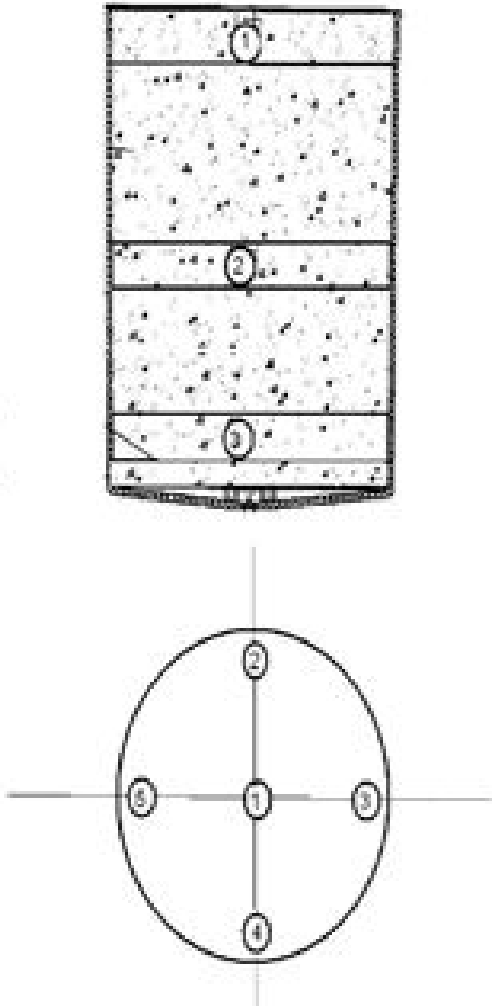


Рис. 1. Структура элементарной ячейки катионита типа КБ-4.





**Рис. 2.** Схема отбора проб сорбентов из прототипа малогабаритного водоочистного устройства.

## Результаты и их обсуждение

Учитывая, что характер течения жидкости оказывает существенное влияние на сорбционные характеристики исследуемых материалов, предвзительно было проведено математическое моделирование наиболее вероятного режима течения. Принимая во внимание, что математическое моделирование процесса течения жидкости через дисперсный неподвижный слой с частицами различной формы и размеров в присутствии воздушных кверн является нетривиальной задачей, то в целях ее упрощения было выполнено переход к расчету течения жидкости в идеальном слое. При этом было сделано допущение, что идеальный слой состоит из частиц сферической формы одинакового размера.

Для расчета геометрических характеристик идеального зернистого слоя был опре-

делен гранулометрический состав в компонентах смеси сорбентов путем просеивания через набор сит с различным размером ячеек. Гранулометрический состав сорбентов приведен в табл. 1 и 2.

Далее по методу Крюгер-Цункер (урвнение (1)) был рассчитан эквивалентный размер частиц идеального слоя смеси сорбентов ( $d_3$ ) [8], который составляет 0,601 мм.

$$d_3 = \frac{100}{\frac{3}{5} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta g_{iy}}{d_{iy}} + \frac{2}{5} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta g_{ic}}{d_{ic}}} \quad (1)$$

где  $\Delta g_{iy}$  и  $\Delta g_{ic}$  – доля фракции  $i$ -го активированного угля и каолинит, соответственно, от общего количества компонентов по массе, %;  $d_{iy}$  и  $d_{ic}$  – средний размер частицы фракции  $i$ -го активированного угля и каолинит по нормальному закону распределения частиц внутри диапазонов размеров фракции.

Коэффициент извилистости зернистого слоя ( $\zeta$ ), показывающий соотношение высоты слоя к длине пути потока жидкости, определяется средним углом  $\phi$  между вертикалью и направлением потока при обтекании частиц сорбентов по уравнению (2):

$$\zeta = 1 / \cos \phi \quad (2)$$

Согласно литературным данным угол ( $\phi$ ) близок к  $45^\circ$  [8], поэтому коэффициент извилистости был принят равным 1,414.

Необходимо для расчета критерия Рейнольдса порозность слоя является отношением объема свободного пространства слоя к суммарному объему дисперсной системы. Порозность при наличии более плотной регулярной укладки сферических частиц составляет 0,259; при наличии более рыхлой кубической упаковки – 0,476. В случае частиц округлой формы, как в данном случае, порозность слоя близка к 0,4 [8].

Далее для расчета критерия Рейнольдса был сделан переход от идеального слоя к фиктивному (рис. 3). В качестве фиктивного был выбран слой, состоящий из наборов определенного диаметра и длины. Основным критерием эквивалентности слоев является совпадение гидравлического сопротивления идеального слоя и фиктивного. Основным критерием подобия являлось совпадение гидравлического сопротивления идеального и фиктивного слоев. Для выполнения данного условия в соответствии с уравнением Дарси-Вейсбаха фиктивный слой был выбран с определенными длиной путей течения жидкости, свободных объемов слоев,

**Таблица 1**

**Гранулометрический состав активированного угля**

Диапазон размеров частиц, мм	0,2..0,4	0,4..0,6	0,6..0,8	0,8..1,0	1,0..1,2
Средний размер $d_{iy}$ , мм	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Доля фракции $\Delta g_{iy}$ , %	1,14	22,49	46,38	25,3	4,69

**Таблица 2**

**Гранулометрический состав катионообменного синтетического полимера**

Диапазон размеров частиц, мм	0,2..0,4	0,4..0,6	0,6..0,8	0,8..1,0	1,0..1,2
Средний размер $d_{ic}$ , мм	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Доля фракции $\Delta g_{ic}$ , %	10,7	73,56	16,23	0,09	0

ди метров к н лов и поверхностей конт кт жидкости с сорбентом.

Исходн я формул для определения числ Рейнольдс приведен ниже (ур внение (3)):

$$Re = \frac{wd\rho}{\mu} \quad (3)$$

где  $w$  – скорость поток жидкости,  $d$  – р змер к н л ,  $\rho$ - плотность жидкости (для воды  $1000 \text{ кг/м}^3$ ),  $\mu$  – дин мический коэффи-циент вязкости жидкости (для воды при  $T=20^\circ\text{C}$  сост вляет  $1,003 \cdot 10^{-3} \text{ П} \cdot \text{с}$ ).

С учетом введенных огр ничений путем м тем тических преобр зов ний для опреде-ления числ Рейнольдс было получено ур внение (4):

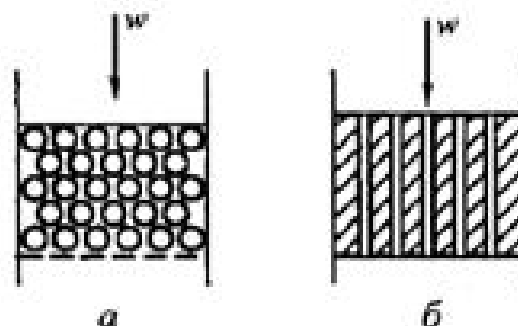
$$Re = \frac{2wd_3\zeta\rho}{3(1-\epsilon_0)\mu} \quad (4)$$

Учитыв я, что м ксим льн я скорость по-ток в колонке сост вляет  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ , то чис-ло Рейнольдс н ходится в ди п зоне от 0,5 до 2. Т к к к критическое число Рейнольдс , определяющее переход от л мин рного ре-жим течения жидкости к турбулентному, н ходится в ди п зоне от 1500 до 3000, то можно сдел ть вывод о том, что основной поток в зернистом слое сорбентов является л мин рным. Но в виду того, что был сдел н ряд допущений и ре льн я дисперсн я систе-м имеет нерегулярное р спределение ч стиц, то не исключ ется возникновение лок льных турбулентных течений.

Во всех обр зц х к тионит , отобр нных из р зных уч стков фильтр ционной колон-ки, через которую был пропущен модельный р створ сульф т меди (II) с концент рцией

100 мг/л, были з регистривов ны спектры ЭПР. При темпер туре 293 К все спектры ио-нов меди (II), дсорбирив нных н к тионите, имеют один ковую форму сигн л и являют-ся низотропными. Типичный спектр ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , дсорбирив нных н к тионите, предст влен н *рис. 4 А*.

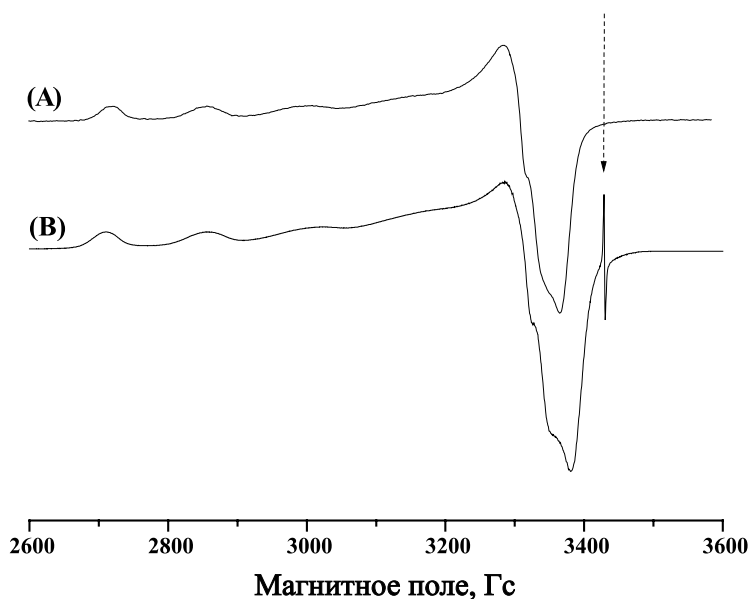
Спектр состоит из 4-х р зренных низ-копольных компонент, относящихся к ио-н м меди (II) с п р ллельной ориент цией к м гнитному полю, и одной нер зренной компоненты, относящейся к ион м меди (II) с перпендикулярной ориент цией к м гнит-ному полю. Д нный вид спектр х р ктерен для ионов меди, жестко связ нных с полимер-ной м трицей. Понижение темпер туры до 77 К не приводит к существенному изменению спектров ЭПР (*рис. 4 В*), что свидетельствует об отсутствии свободного простр нств для



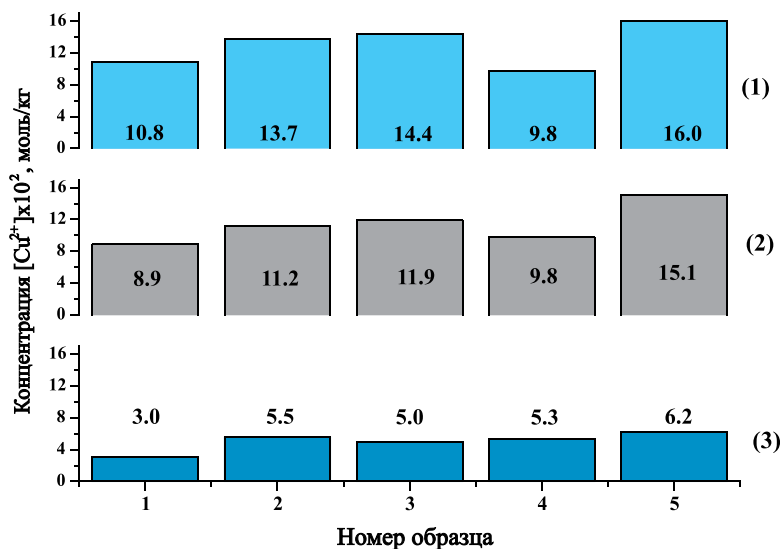
**Рис. 3. Графическое изображения идеального и фиктивного слоев. А – идеальный зернистый слой, В – фиктивный слой.**

проявления вращательной и поступательной подвижности металлокомплексов.

Магнитные параметры ионов меди (II) были определены из спектров ЭПР при температуре 77 К. Сигнал ЭПР дифенилпикрилгидразильного радикала ( $g = 2,0036$ ) на рис. 4 В показан стрелкой. Получены



**Рис. 4.** Спектры ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , адсорбированных в ионообменном полимере (образец 1.3) при температурах 290 К (А) и 77 К (В). Стрелкой указан сигнал дифенилпикрилгидразильного радикала. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора  $100 \pm 2$  мг/л; объем пропущенного раствора 7 л.



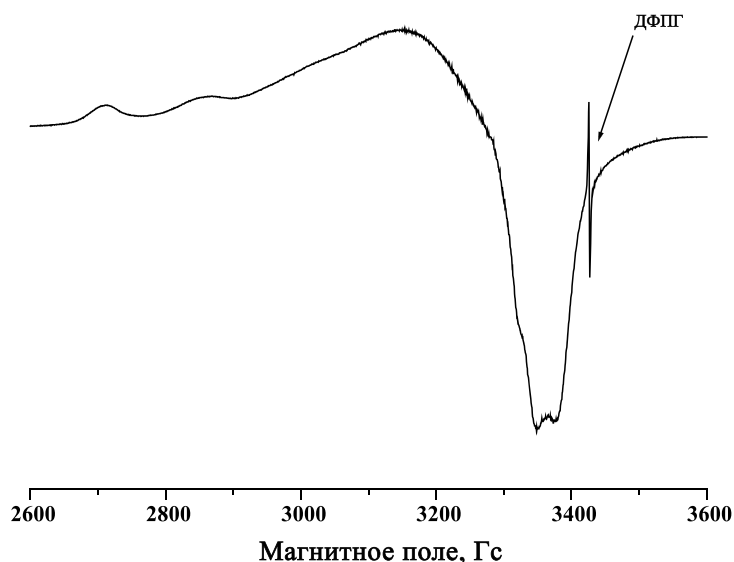
**Рис. 5.** Распределение концентрации меди (ось y) по слоям фильтрационного цилиндра. Номер слоя указан справа. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора  $100 \pm 2$  мг/л; объем пропущенного раствора 7 л.

следующие значения  $g$ -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия:  $g_{\parallel} = 2,8 \pm 0,01$ ,  $g_{\perp} = 2,07 \pm 0,01$ ,  $A_{\parallel} = 150 \pm 5$  Гс. Данные величины близки к соответствующим магнитным параметрам металлокомплексов меди в оксидных комплексах, полученным в работе [9]. Можно предположить, что строение мономерных комплексов меди в исследованном оксиде логично строению этих комплексов в других оксидных комплексах: в плоскости центрального атома металла находятся две оксидные группы, осевое положение занимают молекулы воды.

После двойного интегрирования спектров и сопоставления полученных значений с эталонными по концентрации образцов был определен законномерность накопления ионов меди в разных участках фильтрационного цилиндра. Полученное распределение концентрации меди по цилиндру представлено на рис. 5.

Следует отметить неравномерность распределения ионов меди по длине фильтрационной колонки, которая обусловлена последовательным насыщением оксидными ионами меди (II) в процессе фильтрации. Наибольшая концентрация ионов меди наблюдается в образцах, отобранных из первых двух слоев фильтрационной колонки.

Уменьшение концентрации сульфидов меди (II) на 1,5 порядка ( $2,0 \pm 0,2$  мг/л) при увеличении количества пропущенного модельного раствора приводит к изменению формы ЭПР сигнала ионов меди, адсорбированных в оксиде. При температуре 293 К спектры ЭПР во всех образцах представляют собой суперпозицию двух сигналов (рис. 6). Понижение температуры до 77 К не приводит к существенному изменению спектров ЭПР. Магнитные параметры первого сигнала, рассчитанные из спектров при низкой температуре, и форма его линии являются точно такими же, как для рассмотренного выше:  $g_{\parallel} = 2,38 \pm 0,01$ ,  $g_{\perp} = 2,07 \pm 0,01$ ,  $A_{\parallel} = 150 \pm 5$  Гс. Данный сигнал относится к мономерным комплексам меди, лигированным оксидными группами полимерной матрицы и не имеющих в своем окружении других ионов меди. Второй сигнал ЭПР, полученный после вычитания первого сигнала из композиционного спектра, представляет собой одиночную широкую линию. Данный сигнал, по-видимому, относится к ионам меди, находящимся в непосредственной близости друг от друга. Как известно из [5, 10, 11], близкое расположение ионов металлов ведет к усилению квантовой диполь-дипольной, обменного



**Рис. 6.** Спектр ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , адсорбированных в ионообменном полимере (образец 1.3) при температуре 290 К. Стрелкой отмечен сигнал дифенилпикрилгидразильного радикала. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора  $2,0 \pm 0,2$  мг/л; объем пропущенного раствора 420 л.

взаимодействия между ними, что проявляется в уширении линий ЭПР.

Процентное соотношение этих двух сигналов варьируется в образцах катионитов, отобранных из разных участков фильтрационного цилиндра. В табл. 3 представлено процентное содержание одиночной линии в композиционном спектре ЭПР в разных образцах исследуемого катионита.

Наличие двух сигналов в спектре ионов меди указывает на микронеоднородность их сорбции катионитом. Существуют участки ионообменного полимера с высокой и низкой концентрацией адсорбированной меди на поверхности, что может быть связано с отсутствием правильной периодической структуры матрицы полимера, т.е. наличием участков полимера с высокой и низкой концентрацией функциональных групп, с которыми взаимодействует ион меди (II).

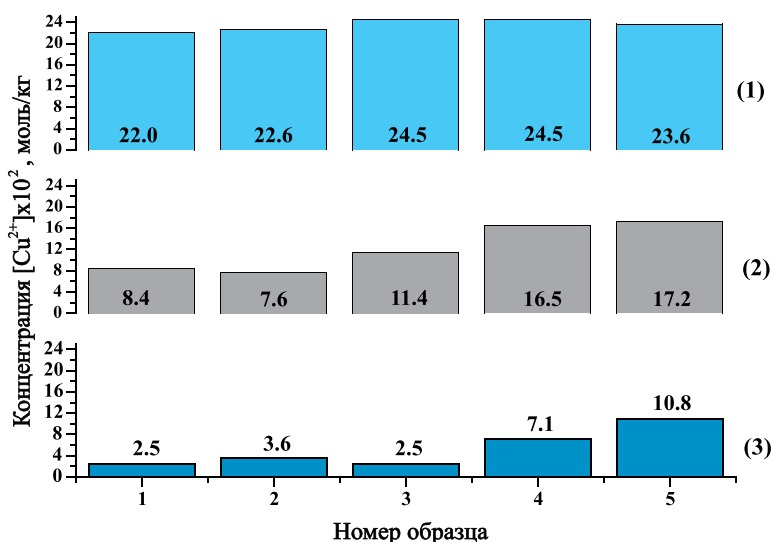
Полученные ЭПР спектры образцов ионообменного полимера позволили определить концентрацию ионов меди в разных участках фильтрационного цилиндра. На рис. 7 представлено распределение ионов меди по слоям фильтрационного цилиндра после пропускания 420 л модельного раствора меди (II) с концентрацией  $2,0 \pm 0,2$  мг/л. Как и в ранее рассмотренном случае, распределение ионов меди по длине фильтрационного цилиндра неравномерное. Отметим также неравномерное распределение меди во втором и третьем

слоях. Наибольшая концентрация ионов меди в этих слоях наблюдается в образцах 2.4, 2.5, 3.4, 3.5. В этих образцах также наблюдается наибольшее процентное содержание одиночной широкой линии в композиционном ЭПР спектре.

Учитывая соотношение различных форм присутствия меди на поверхности сорбента (табл. 3) и уменьшение концентрации меди от слоя 1 к слою 3 (рис. 6) можно заключить, что микронеоднородность сорбции, отмеченная ранее, может быть обусловлена существованием мест свободного и затрудненного доступа ионов меди к функциональным группам либо образованием кластеров на поверхности в случае ее полного насыщения.

## Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что метод электронного парамагнитного резонанса может быть успешно применен для определения характеристик сорбции меди (II) на поверхности сорбентов. Основываясь на данных математического моделирования, было определено, что основным режимом течения жидкости в прототипе модульного водоочистного устройства гравитационного типа является laminarный режим. Однако следует отметить, что ряд сделанных при расчете допущений не позволяет отрицать возможности воз-



**Рис. 7.** Распределение концентрации меди (ось y) по слоям фильтрационного цилиндра. Номер слоя указан справа. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора  $2,0 \pm 0,2$  мг/л; объем пропущенного раствора 420 л.

**Таблица 3**

**Вклад (%) одиночной широкой линии в композиционный спектр ионов меди (II) образцов катионитов, взятых из разных участков фильтрационного цилиндра**

Номер образца	%	Номер образца	%	Номер образца	%
1,1	56	2,1	20	3,1	8
1,2	57	2,2	22	3,2	8
1,3	56	2,3	25	3,3	8
1,4	59	2,4	42	3,4	14
1,5	58	2,5	48	3,5	25

никновения локальных участков турбулентности. Был выявлен микронеоднородность сорбции ионов меди (II) на поверхности слабокислотного катионита и сделано предположение об изменении механизма сорбции по мере накопления меди в слоях сорбента.

## Литература

1. Кульский Л.А. Технология очистки природных вод // Л.А. Кульский, П.П. Строчко. Киев: Вицшкoл. 1981. 328 с.
2. Бреслер С.Е. Развитие синтеза и применения ионообменных и электрообменных смол // Успехи химии. 1960. № 8. С. 993-1010.
3. Мороз И.Н. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений / И.Н. Мороз, Н.А. Костромин. М.: Наука. 1979. 268 с.

4. Альшгулер С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альшгулер, Б.М. Козырев. М.: Наука. 1972. 672 с.
5. Вишневецкая Г.П. ЭПР в ионитах / Г.П. Вишневецкая, Л.С. Молочников, Р.Ш. Сафин. М.: Наука. 1992. 165 с.
6. Bednarek J. An electron spin resonance probe for the salvation of ionomer membranes and other microscopically heterogeneous systems.  $\text{Cu}^{2+}$  in Nafion, Sephadex, and silica gel / Bednarek J., Schlick S. // Langmuir. 1992. N 8. P. 249-253.
7. Motyakin M.V. Morphology of sulfonated polyimide ionomers from ESR spectra of paramagnetic transition metal cations and nitroxide spin probes / Motyakin M.V., Cornet N., Gebel G., Schlick S. // Bull. Polish Acad. Sci. Chem. 2000. V. 48. N. 4. P. 273-292.
8. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде // М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы. 1947. 244 с.
9. Вишневецкая Г.П. Исследование состояний ионов меди в карбоксильных катионитах методом ЭПР / Г.П. Вишневецкая, Р.Ш. Сафин, И.И. Липунов, Е.И. Кознецов // Теоретическая и экспериментальная химия. 1975. Т. 11. № 5. С. 651-656.
10. Вишневецкая Г.П. Состояние ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в сульфо- и сульфифенолсодержащих ионообменных полимерах по данным ЭПР / Г.П. Вишневецкая, Е.Н. Фролов, В.Н. Константинов, А.Р. Фрутин // Ж. физ. химии. 2007. Т. 81. N 12. с. 2263-2270.
11. Ganesan R. Physicochemical and catalytic properties of copper ethylenediamine complex encapsulated in various zeolites / Ganesan R., Viswanathan B. // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. P. 7102-7114.

I.O. Mel'nikov, A.P. Maslyukov, A.N. Yakubauskas, A.V. Novikov

## ESR RESEARCH OF A COPPER REMOVAL MECHANISM BY PORTABLE WATER TREATMENT UNIT

Research of a copper II removal mechanism from model solutions using mixture of granular sorbents containing activated carbon-carboxylic cation exchanger was carried out under dynamic conditions. A regime of a flow through the sorbent column was detected and a suitable mathematical model was proposed. A copper II content in sorbent layers of whole column was defined by the electron spin resonance method (ESR). Microheterogeneity of copper II sorption on subacid cation exchanger surface was revealed. An assumption was made that a sorption mechanism changes with copper II accumulation.

**Key words:** cation exchanger, EPR spectroscopy, copper II ions, water treatment

# КОМПЛЕКСНЫЙ анализ ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ ОБЫКНОВЕННОЙ ЩУКИ *Esox lucius* Linnaeus, 1758

Микологическое исследование срезов мышечной ткани из очага опухоли на теле щуки *Esox lucius* показало обширное разрастание среди мышечных волокон гиф гриба *Aspergillus flavus*. Патологический процесс сопровождался появлением на внешних покровах язвенных образований, на которых с помощью разработанной системы праймеров были апробированы высокочувствительные молекулярно-генетические методы детекции патогенных микроорганизмов рода *Aeromonas*.



## Введение

Инфекционные болезни рыб в естественных условиях регистрируются относительно редко, возможно, по причине быстрой гибели и природной утилизации больных особей [1]. В связи с этим каждый год фиксируется ходок больных рыб дает уникальную возможность для традиционных исследований ключевых индикаторных видов патогенных агентов в конкретных объектах, так и для апробации современных методов их детекции. Оценке возможности использования молекулярно-генетических методов на основе полимеразной цепной реакции (ПЦР) для детекции и идентификации возбудителей инфекций посвящено множество исследований [2-4]. Ранее этим методом в язвенных поражениях внешних покровов рыб Восточной Сибири были обнаружены представители родов *Aeromonas* и *Flavobacterium* [5, 6].

Целью настоящей работы является в отработке комплексного подхода к анали-

**Е.В. Дзюба\***, кандидат биологических наук, исполняющий обязанности заведующего лабораторией иктиологии, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

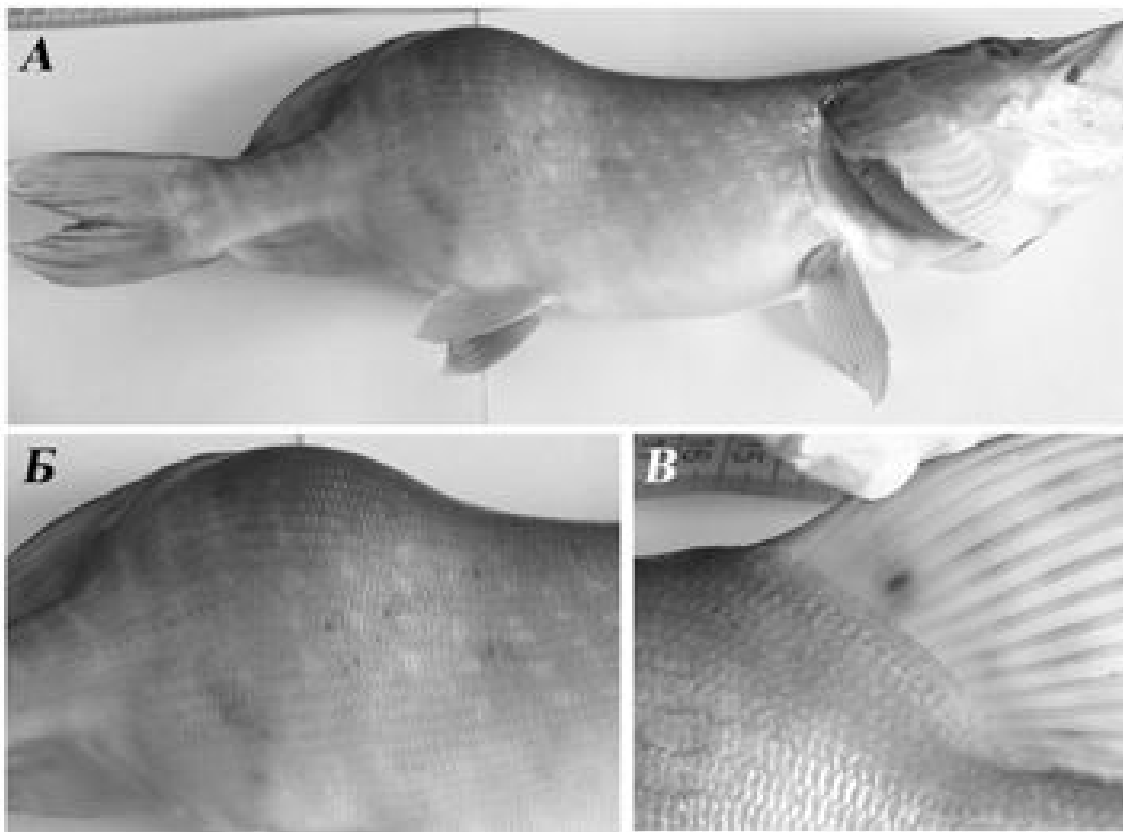
зу микроорганизмов, патогенных для рыб из естественных водоемов.

## Материалы и методы исследования

При проведении экспедиционных работ в мае 2011 г. в районе р. Тельцинк (Иркутское вдхр.) в составе улова отмечен один экземпляр с микробными поражениями обычной щуки *Esox lucius* с множественными точечными язвенными поражениями на внешних покровах и опухолью в средней части тела (рис. 1). Общая зоологическая длина рыбы составила 435 мм, масса 1041 г, возраст 3+. Гонды с микробами не ходились на стадии зрелости.

Непосредственно после отлова в лабораторных условиях были взяты соскобы и образцы тканей с пораженных участков тела, выделен суммарный ДНК с использованием коммерческого набора ДНК-сорб В (ФГУН ЦНИИ эпидемиологии Роспотребнадзора, Москва) по протоколу фирмы-производителя. Фрагменты ген 16S рРНК мультиплицировали с рибосомными в данном исследовании, так и опубликованными ранее [7] праймерами, специфич-

\*Адрес для корреспонденции: e\_dzuba@lin.irk.ru



**Рис. 1.** Обыкновенная щука с опухолью в средней части тела (А), точечными язвенными поражениями на внешних покровах (Б) и спинном плавнике (В).

ными для предствителей родов *Aeromonas* (AF1 5'-gataagtagatgtgaaagcccc и AHyd2 5'-ggggcctttcacatctaactatc) и *Flavobacterium* (Ff1 5'-tctaccttttacagagggatagc и Fr1 5'-gacgacaaccatgcagcacc). Эти микроорганизмы являются наиболее распространенными патогенами рыб пресноводных водоемов Восточной Сибири. Реакцию амплификации проводили в режиме: 96 °C 10"; 66 °C 20"; 72 °C 60" 35 циклов. Для лигирования полученных ампликонов использовали набор GeneJET™PCR Cloning Kit (Fermentas, Литва).

Секвенирование осуществляли в автоматическом секвенаторе ABI310A (ABI PRISM 310 Genetic Analyzer) в Новосибирском приборном центре коллективного пользования СО РАН. Сравнительный анализ полученных последовательностей проводили с помощью программы FASTA (<http://www.ebi.ac.uk/Tools/sss/fasta/nucleotide.html>).

Микологическое исследование выполнено с использованием микроскоп «Olympus CX-21» по стандартным методикам [8-11]. Посевы микробов из очагов поражения (мышечная ткань) производили на питательные

**Н.Н. Деникина,** кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории истории и литической биоорганизмической химии, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

**Е.В. Суханова,** научный сотрудник отдела микробиологии, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

среды С бурю, Ч пек, мясо-пептонный бульон с добавлением 2% раствора глюкозы и культивировали при температуре 24-28 °C в течение 10 сут.

### Результаты и их обсуждение

При патологоанатомическом исследовании рыбы установлено, что в задних частях тела, за анальным отверстием, ближе к хвостовому стеблю просматривается опухоль округлой формы, диаметром 7 см, тестоватой консистенции. На разрезе опухоли визуально никаких либо тканевых изменений не отмечено, за исключением искривления позвоночного столба в месте локализации патологического процесса. При световой микроскопии гистологических препаратов, приготовленных из срезов мышечной ткани, обнаружено присутствие среди мышечных волокон гиф грибов.

Для установления видовой принадлежности грибов были сделаны посевы на термостатизированные порожения. На четвертые сутки был зарегистрирован рост колоний грибов. На 7-е сутки отмечен рост ко-

лоний с жёлто-зелёной спороносной зоной. Обнаружены конидиеносцы двух типов: септированные и несептированные. Стеригмы в большинстве случаев одноярусные, реже встречаются двухъярусные. Зарегистрировано обильное обрзование склероциев. Конидии имели грушевидную или шаровидную форму. Таким образом, по культуральным признакам колоний гриба средних, также изучению под микроскопом мицелия гриба и расположения спор, был определён вид *Aspergillus flavus*.

Результаты нуклеотидной ДНК, выделенной из язвы щуки, продемонстрировали присутствие в ней только представителей рода *Aeromonas*, флоры бактерии не детектированы (рис. 2). Молекулярно-генетическая идентификация полученных фрагментов гена 16S рРНК длиной 544 п.н. позволила определить нуклеотидную последовательность *Aeromonas hydrophila*.

Кожа является наиболее восприимчивым органом-мишенью для инфекционных агентов рыб [12]. Инфицирование патогенными микроорганизмами (бактериями, грибами, паразитами и вирусами) способствует возникновению различных неоплазий и инфекционного язвенного синдрома кожи, которое характеризуется появлением красных пятен и язв на внешних покровах и сопро-

**Ю.Л. Кондратистов,** ведущий отделом, ФГБУ Иркутская межобластная ветеринарная лаборатория

**А.М. Аблов,** директор, ФГБУ Иркутская межобластная ветеринарная лаборатория

**А.О. Харитонов,** младший научный сотрудник, ФГУП Госрыбцентр, Байкальский филиал

**Н.Л. Белькова,** кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник отдела микробиологии ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

вождается высокой смертностью различных видов рыб [13-18].

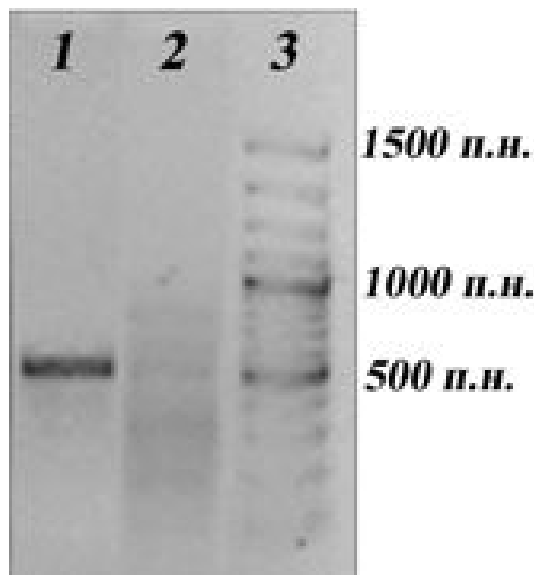
У рыб встречаются простые, смешанные и вторичные (вторичные) инфекции. Смешанные инфекции возникают при одновременном сочетании нескольких возбудителей, зачастую при длительном воздействии нескольких возбудителей, зачастую при длительном воздействии патогенных микроорганизмов. Например, у *Channa striatus* (Perciformes: Channidae) с эпизоотическим язвенным синдромом (англ. epizootic ulcerative syndrome (EUS), «red-spot») детектированы бактерии (*A. hydrophila*, *Flavobacterium* sp.) и грибки флоры (*A. flavus* и *Aphanomyces invadans*) [19].

Представители рода *Aspergillus* (Ascomycota, Trichomaceae) широко распространены в окружающей среде. В настоящее время известно около 185 различных видов *Aspergillus*, из которых для 20 документально подтверждена патогенность для человека [20]. *A. flavus* имеет широкий круг хозяев, в том числе людей, животных и растений, продуцирует различные токсины, принадлежащие к одной из наиболее сильных, вызывающих группу микотоксинов, и способен выжить в широком диапазоне температур.

Впервые инфекции, вызываемые грибами рода *Aspergillus* (*A. flavus* и *A. niger*), были описаны у рыб рода *Tilapia* [21, 22]. Эти два вида чаще всего ответственны за опухолевые проявления, что подтверждается экспериментальными данными [23].

Аспергиллёз у гидробионтов регистрируется крайне редко. На территории Иркутской области по данным ФГУ «Иркутская областная ветеринарная лаборатория» ранее отмечались случаи выделения грибов *A. flavus*, *A. niger* и *A. fumigatus* из икры рыб, инкубируемой в Байкалом рыбозаводном озере (экспертизы: № 2053 от 17.11.77 г., № 2189 от 08.12.77 г., № 1118 от 18.06.80 г.). Кроме того, грибок *A. fumigatus* был выделен при микологическом исследовании мальков чёрного байкальского хариуса *Thymallus baicalensis* из р. Тальцинк (экспертиза № 1408 от 10.06.86 г.).

Многие виды рода *Aeromonas* патогенны для позвоночных животных. Зoonозные рыбы, вызываемые *Aeromonas* spp., характеризуются высокой летальностью. Септицемия и язвенные болезни внешних покровов, вызываемые подвижными аэромонадами (*A. hydrophila* (= *A. formicans* и *A. liquefaciens*), *A. hydrophila* subsp. *dhakenis*, *A. jandaei*, *A. bestiarum*, *A. veronii*, *A. sobria* (*A. sobria* biovar *sobria* и *A. veronii* biovar *sobria*), отмечены у многих видов пресноводных рыб [24].



**Рис. 2.** Результаты амплификации фрагментов гена 16S рРНК суммарной ДНК из язвенных поражений щуки на специфичных праймерах:

1 — *Aeromonas*; 2 — *Flavobacterium*; 3 — маркер молекулярного веса.



## Заключение

**В**одоем х б ссейн р. Ангр (р. Тльцинк, Иркутское и Бр тское водохранилищ) по д нным ФГУ «Иркутск я обл стн я ветерин рн я л бор тория» р нее отмеч лись случ и возникновения з болев ний рыб (окуня *Perca fluviatilis*, форели *Parasalmo mykiss*, к рп *Cyprinus carpio*), вызв нные *A. hydrophila* (экспертизы: № 2835 от 21.11.1995 г., № 48 от 13.01.2003 г. и № 137 от 24.01.2003 г.). Одн ко в последнее время некоторые исследов тели ст вят под сомнение роль *A. hydrophila* к к возбудителя з болев ния, т.к. в некоторых случ ях его присутствие в тк нях рыб определяется только в к честве вторичного инфекционного гент [24]. Есть основ ния предпол г ть, что первичным этиологическим гентом в д нном случ е является *A. flavus*. Его р зр ст ние в мышечной тк ни шуки привело к огр ничению подвижности, вероятное выделение фл токсинов могло вызв ть общую интоксикацию орг низм . Об эти ф ктор привели к ослаблению иммунитет и утр те резистентности к б ктери льным инфекциям.

Т ким обр зом, применение комплексно го подход к определению п тогенных микроорг низмов позволило детектировать *A. flavus* и *A. hydrophila*. Р зр бот нн я молекулярно-генетическ я систем ди гностики предст вителей род *Aeromonas* позволяет детектировать их присутствие в биологических обр зц х любого происхождения и может быть востребов н при проведении мониторинг микробиоты рыб и воды в естественных водоем х.

Авторы выр ж ют глубокую призн тельность Н.П. Леви вр чу-гистологу ФГБУ «Иркутск я межобл стн я ветерин рн я л бор тория» з помощь в проведении исследований. Р бот вытолнен при поддержке Программы фундамент льных исследований Президиум РАН «Жив я природ : современное состояние и проблемы р звития», проект №30.9 «Микрофлор , ссоцииров нн я с рыб ми: биор знообр зие и экологическ я безоп сность».

## Литература

1. Гевск я А.В. Спр вочник основных болезней и п р зитов промысловых рыб Атл нтического оке н . — Атл нтНИРО / А.В. Гевск я, А.А. Ков лев . К линингр д: Кн. изд-во, 1991. 208 с.



2. Altinok I. Molecular diagnosis of fish diseases: a review / Altinok I., Kurt I. // Turk. J. Fish. Aquat. Sci. 2003. V. 3. P. 131-138.

3. Altinok I. Multiplex PCR assay for detection of four major bacterial pathogens causing rainbow trout disease // Dis. Aquat. Org. 2011. V. 93. Iss. 3. P. 199-206.

4. Zerihun M.A. Immunohistochemical and Taqman real-time PCR detection of mycobacterial infections in fish / Zerihun M.A., Hjortaas M.J., Falk K., Colquhoun D.J. // J. Fish Dis. 2011. V. 34. P. 235-246.

5. Дзюб Е.В. Высококочувствительн я детекция возбудителей грибковых и б ктери льных з болев ний рыб / Е.В. Дзюб , Н.Н. Деникин , Н.Л. Бельков , Ю.Л. Кондр тистов, А.М. Аблов // М т. II Междун р. н уч.-пр ктич. конф. «Проблемы современной биологии». М.: Изд-во «Спутник». 2011. С. 80-84.

6. Дзюб Е.В. Высококочувствительн я детекция возбудителей б ктери льного язвенного синдрома йк льского омуля *Coregonus migratorius* (Georgi, 1775) / Е.В. Дзюб , Н.Н. Деникин , Е.В. Сух нов , М.П. Белых, И.В. Х н ев, Н.М. Пронин, Н.Л. Бельков // Изв. ИГУ. Серия «Биология. Экология». 2011. Т. 4. № 4. С. 46-52.

7. Nielsen M.E. Is *Aeromonas hydrophila* the dominant motile *Aeromonas* species that causes disease outbreaks in aquaculture production in the Zhejiang Province in China? / Nielsen M.E., Høi L.,

- Schmidt A., Qian D., Shimada T., Shen J., Larsen J. // Dis. Aquat. Org. 2001. V. 46. P. 23-29.
8. Седов В.А. Л бор торные исследов ния в ветерин рии: Вирусные, грибковые, б ктери льные и п р зит рные болезни рыб / Спр вочник // Под ред. В.А. Седов . М.: Медицин , 1997. 166 с.
9. Методические ук з ния по проведению микологических исследов ний п тологического м тери л от 24.07. 1954 г.
10. Методические ук з ния по п томорфологической ди гностике болезней животных, птиц и рыб в ветерин рных л бор ториях № 13-7-2/2137 от 11.09.2000 г.
11. Методические ук з ния по п тогистологической технике от 04.10.2005 г.
12. Noga E.J. Fish Disease: Diagnosis and Treatment / Mosby-Yearbook, St. Louis, MO, 1996. 367 p.
13. Mulcahy M.F. Lymphosarcoma in the pike, *Esox lucius* L., (Pisces; Esocidae) in Ireland // Proc. R. Ir. Acad. B. 1963. V. 63. P. 103-109.
14. Papas T.S. Presence of DMA Polymerase in Lymphosarcoma in Northern Pike (*Esox lucius*) / Papas T.S., Pry T.W., Schafer M.P., Sonstegard R.A. // Cancer Res. 1977. Suppl. 37. P. 3214-3217.
15. Van Beneden R.J. Oncogenes in Hematopoietic and Hepatic Fish Neoplasms / Van Beneden R.J., Henderson K.W., Blair D.G., Papas T.S., Gardner H.S. // Cancer Res. 1990. Suppl. 50. P. 5671-5674.
16. Anders K. Role of viruses in the induction of skin tumours and tumour-like proliferations of fish / Anders K., Yoshimizu M. // Dis. Aquat. Org. 1994. V. 19. P. 215-232.
- Ключевые слова:** *Esox lucius*, молекулярно-генетические методы, *Aspergillus flavus*, *Aeromonas hydrophila*
17. Frerichs G.N. Viruses associated with the epizootic ulcerative syndrome (EUS) of fish in South-East Asia // Vet. Res. 1995. V. 26. No 5-6. P. 449-454.
18. Andrew T.G. Epizootic ulcerative syndrome affecting fish in the Zambezi river system in southern Africa / Andrew T.G., Huchzermeyer K.D., Mbeha B.C., Nengu S.M. // Vet. Res. 2008. V. 163. No 21. P. 629-631.
19. Dhanaraj M. Microbial Flora from the Epizootic Ulcerative Syndrome (EUS) Infected Murrel *Channa striatus* (Bloch, 1797) in Tirunelveli Region / Dhanaraj M., Haniffa M.A.K., Muthu Ramakrishnan C., Arun Singh S.V. // Turk. J. Vet. Anim. Sci. 2008. V. 32. No 3. P. 221-224.
20. Krishnan S. *Aspergillus flavus*: an emerging non-fumigatus *Aspergillus* species of significance / Krishnan S., Manavathu E.K., Chandrasekar P.H. // Mycoses. 2009. V. 52. P. 206-222.
21. Olufemi B.E. Aspergillomycosis in intensively cultured tilapia from Kenya/Olufemi B.E., Agius C., Roberts R.J. // Vet. Res. 1983. V. 112. P. 203-204.
22. Michel C. Pathology of tilapias // Aquat. Living Resour. 1989. V. 2. P. 117-126.
23. Olufemi B.E. Induction of clinical aspergillosis by feeding contaminated diet to tilapia *Oreochromis niloticus* (L.) / Olufemi B.E., Roberts R.J.// J. Fish Dis. 1986. V. 9. P. 123-128.
24. Austin B. Taxonomy of bacterial fish pathogens // Vet. Res. 2011. V. 42. 13 p.

E.V. Dzyuba, N.N. Denikina, E.V. Sukhanova, Yu.L. Kondratistov, A.M. Ablov, A.O. Kharitonov, N.L. Bel'kova

## COMPLEX ANALYSIS OF PATHOGENIC MICROORGANISMS OF *ESOX LUCIUS* LINNAEUS, 1758

**M**icrobiological investigation of muscular tissue sections from a tumor nidus of *Esox lucius* showed extensive expansion of *Aspergillus flavus* hypha between the muscle fibers. The pathological process was accompanied by forming investment ulcers and their research was carried out by highly-sensitive molecular-genetic methods of *Aeromonas* detection using developed primer system.

**Key words:** *Esox lucius*, molecular-genetic methods, *Aspergillus flavus*, *Aeromonas hydrophila*

# РЕАБИЛИТАЦИЯ экосистемы **ВОДОЕМА-ОХЛАДИТЕЛЯ** КУРСКОЙ АЭС ПОСЛЕ МАССОВОЙ **ГИБЕЛИ ТИЛЯПИИ**

На примере самоочищения водоема-охладителя Курской АЭС после массовой гибели тилляпии в 2009 г. показан эколого-мелиоративный эффект системы технического водоснабжения АЭС. Проведены измерения перманганатной окисляемости проб воды из разных точек водоема и сопоставлены с показателями за предыдущие годы.



## Введение

**В**одоемы-охладители АЭС и ТЭС представляют собой отдельную категорию водных объектов [1, 2]. Эти водоемы имеют ряд специфических черт, не встречающихся ни в природных водоемах, ни в искусственных водоемах других типов. Так, ни в каких других водоемах не существует замкнутого кругового течения, делающего оборот всего за несколько суток. Помимо прочего, специфика структуры водных масс водоемов-охладителей обусловливает принципиально иной характер распределения загрязнителей, не встречающийся в других водных объектах [3]. Игнорирование этой особенности водоемов-охладителей при интерпретации полученных результатов может привести к принципиально неверным выводам.

Важность исследования процессов загрязнения водоемов-охладителей обуслов-

**К.С. Коткин\***,  
к.б.н., мл. научн. сотрудник,  
ОАО «Национальный  
исследовательский институт энергетических сооружений»

ливается несколькими причинами. С одной стороны, они постоянно испытывают различные антропогенные воздействия, с другой, практически всегда являются водоемами многоцелевого пользования. И наконец, отсутствие созданных методологии и технологий загрязнения водоемов-охладителей, дающей более объективную оценку реально существующей ситуации, крайне необходимо для разработки мероприятий, обеспечивающих безопасность работы АЭС.

В 2003-2004 гг. в водоем-охладитель Курской АЭС проник малавийский тилляпия (*Sarotherodon mossambicus*). Благоприятные условия для нереста и выгула позволили тилляпии стать массовым видом всего за несколько лет. Зимой 2009 г. в результате охлаждения водной массы тилляпии погибла. Вследствие массовой гибели рыбы произошел выброс большого количества органического вещества в водоем [4].

В настоящей работе приведены результаты перманганатной окисляемости (ПО) проб воды, взятых в различных частях во-

\*Адрес для корреспонденции: olf4@yandex.ru

доем -охл дителя в год м ссовой гибели тияпии и з несколько предыдущих лет. Сопост вление зн чений ПО проб воды из водоем -охл дителя после гибели тияпии с пок з телями з предыдущие годы позволяет оценить м сшт бы орг нического з -грязнения и дин мику процессов с моочиищения водоем -охл дителя.

## Материал и методы исследования

**П**робы отбир лись в м рте, июле, сентяб-ре и дек бре 2006, 2007, 2008 и 2009 гг. в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вод . Общие требов ния к отбору проб» [5]. Пробы отбир лись в емкости из стекл . Ан лиз производился не позднее, чем через 24 ч после отбор проб. Хр нение проб происходило при темпер туре при 2-5 °С.

Схем отбор проб был р зр бот н в соответствии с унифициров нной методикой исследов ния экологического состояния водоемов-охл дителей [6]. В ее основе лежит учет особенностей структуры и дин мики водных м сс водоемов-охл дителей.

По своей гидрологической структуре водоем-охл дитель — это водоем особого тип , отлич ющийся от всех типов естественных водоемов. В любом водоеме-охл дителе существует несколько водных м сс и условия, формирующиеся в з нятых ими уч стк х кв тории, могут существенно р злич ться. Во-первых, это водн я м сс циркуляционного течения, формирующ яся из вод, прошедших через систему технического водосн бжения АЭС и тр нсформиров нных в ней. Гр ницы этой водной м ссы, к к пр вило, д леко выходят з пределы подогрев емой зоны. Причем некоторые спекты воздействия р боты электрост нции (н -пример, постоянное течение воды) могут проявляться и н зн чительном уд лении от сброс АЭС, вплоть до р йон ее водоз -бор .

Во-вторых, пр ктически во всех водоем х-охл дителях существуют уч стки, воды которых не вовлек ются в систему охл ждения электрост нции. К к пр вило, они р спол г ются по периферии водоем -охл дителя.

Ст нции отбор проб р спол г лись т -ким обр зом, чтобы проследить к чество воды в циркуляционном течении и в периферической водной м ссе (рис. 1).

Ст нция отбор проб № 1 — уч сток сброс подогретых вод из системы технического водосн бжения (СТВ) действующей

**Ключевые слова:** водоем-охл дитель, перм нг н тн я окисляемость, с моочиищение

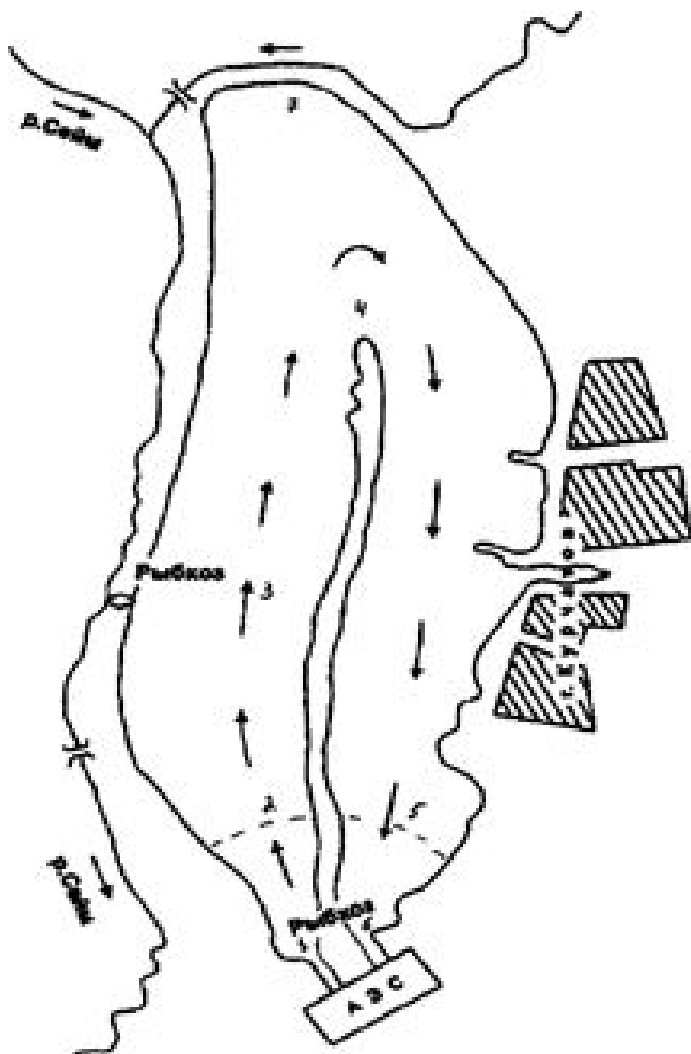
щей очереди АЭС. Особенности д нного уч стк являются: м ксим льный уровень подогрев вод, постоянное очень быстро течение (ч сто 1 м/с и более), присутствие в воде зн чительного количеств пл нктонных орг низмов, тр вмиров нных при прохождении через СТВ. В этой точке воздействие р боты АЭС н гидрохимический режим водоем -охл дителя проявляется н иболее сильно. Отбор проб проводился непосредственно из водосброс .

Ст нция отбор проб № 2 — р йон струер зделительной д мбы. Этот уч сток к в тории входит в зону сильного подогрев , скорость течения, к к пр вило, сост вляет несколько метров в минуту. Довольно ч сто здесь отмеч ются скопления рыб, вероятно поед ющих тр вмиров нных зоопл нктеров. Большую ч сть год н д водой обр зуется тум н, вследствие чего освещенность более низк я, чем в других ч стях кв тории. Погруженн я р стительность и м -кробентос предст влены лишь отдельными экземплярами. Отбор проб проводился с к тер .

Ст нция отбор проб № 3 — уч сток циркуляционного течения н против рыбхоз , входит в зону интенсивного подогрев . В летний период темпер тур воды здесь иногда достиг ет экстрем льных зн чений (более 30 °С). Скорость циркуляционного течения н ст нции № 3 существенно ниже, чем н ст нции № 2, и в зн чительной мере з висит от гидрометеорологических условий. Н этом уч стке существуют мест с глубин ми более 10 м, в придонных слоях которых формируются специфические условия и времен ми отмеч ется обр зов ние скоплений зоопл нктон . Отбор проб проводился с к тер .

Ст нция отбор проб № 4 — р йон поворот циркуляционного течения у д льного конц струен пр вляющей д мбы. Д нный уч сток можно р ссм трив ть к к условную гр ницу зон сильного и сл бого подогрев вод. Повышение темпер туры в летний период не достиг ет критических зн чений, поэтому ссоци ции погруженной р стительности здесь р звив ются в полной мере. Отбор проб проводился с к тер .

Ст нция отбор проб № 5 — р йон рыбоз гр дительной д мбы. Этот уч сток относится к зоне сл бого подогрев , в летний период темпер тур здесь близк к естественному уровню. Оди ко зимой ледовый покров обр зуется лишь в сильные морозы. Иногда н ст нции № 5, по ср внению с уч стк ми ст нций № 2-4, отмеч ется изме-



**Рис. 1.** Схема отбора проб. Цифрами показаны номера станций, стрелками — направление циркуляционного течения.

нение ряд гидрохимических показателей, укзывающих на повышение уровня загрязненности вод. Последнее связано с поступлением стоков с территории г. Курчатов и попаданием их в воды циркуляционного течения. Отбор проб проводился с берега.

Станция отбора проб № 6 — водозборный (подводящий) канал. Скорость циркуляционного течения на этом участке значительно возрастает. В предшествующие годы здесь иногда отмечалось некоторое повышение уровня загрязненности вод, связанное с поступлением загрязнений с близлежащей территории. Отбор проб проводился с берега.

Станция отбора проб № 7 — прибрежная зона в наиболее удаленном от АЭС участке территории. Воды циркуляционного течения распространяются сюда только во

время ветровых нагонов. В остальное время в прибрежной зоне станции № 7 образуется тонкий слой воды, который отличается по своим гидрохимическим и гидробиологическим параметрам от основной циркуляционной массы. Это обусловливает специфический гидролого-гидрохимический режим в данной части территории, для которого характерны резкие изменения температуры и ряд гидрохимических показателей. Отбор проб проводился с берега.

ПО измерялся в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.4.154-99 [7].

Окисляемость — это показатель, отражающий общее количество содержащихся в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями (бихроматом или перманганатом). Показатель ПО характеризует содержание в воде легкоокисляемой фракции органического вещества.

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в пробе воды, известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении в течение 10 мин. Не вошедший в реакцию перманганат калия восстановит щелевой кислотой, избыток которой оттитровывают раствором перманганата калия.

ПО является мерой загрязнения воды органическими и окисляемыми неорганическими веществами. Он в основном предназначен для оценки качеств водопроводной и природных вод, включая поверхностные воды. Более загрязненные воды можно анализировать после очистки и предварительного разбавления.

## Результаты и их обсуждение

Результаты анализа проб, отобранных в марте 2006, 2007, 2008 и 2009 гг. представлены на рис. 1.

На всех станциях отбор проб в 2009 г. наблюдался заметное повышение значений ПО по сравнению со значениями предыдущих лет. Повышение количества легкоокисляемой органики связано с массовой гибелью тиляпии и последующим ее разложением.

Следующий отбор проб проводился в июле 2009 г. Результаты этих проб в сравнении с результатами предыдущих лет представлены на рис. 2.

В июле 2009 г. показатели ПО на всех станциях отбора проб пришли в соответствие со среднегодовыми значениями для этого времени года.

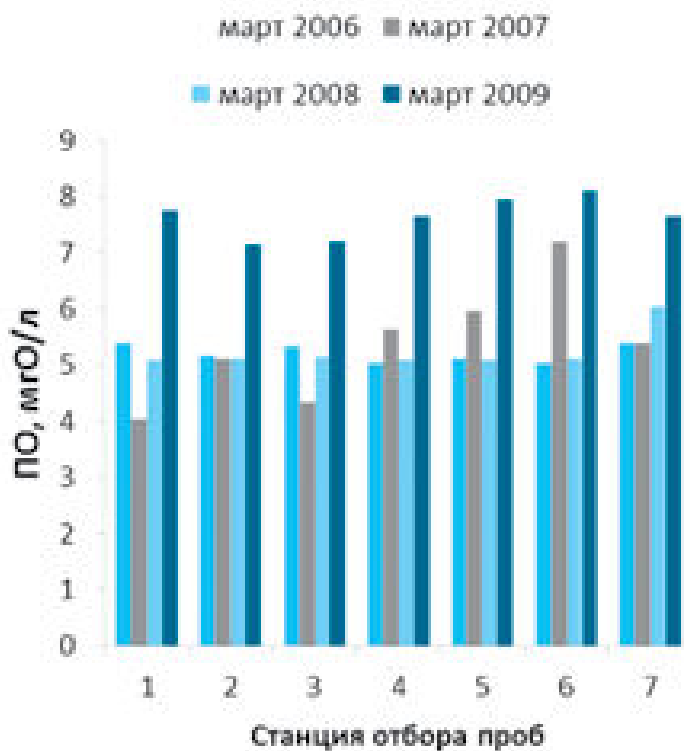


Рис. 1. Перманганатная окисляемость проб воды, отобранных в марте.

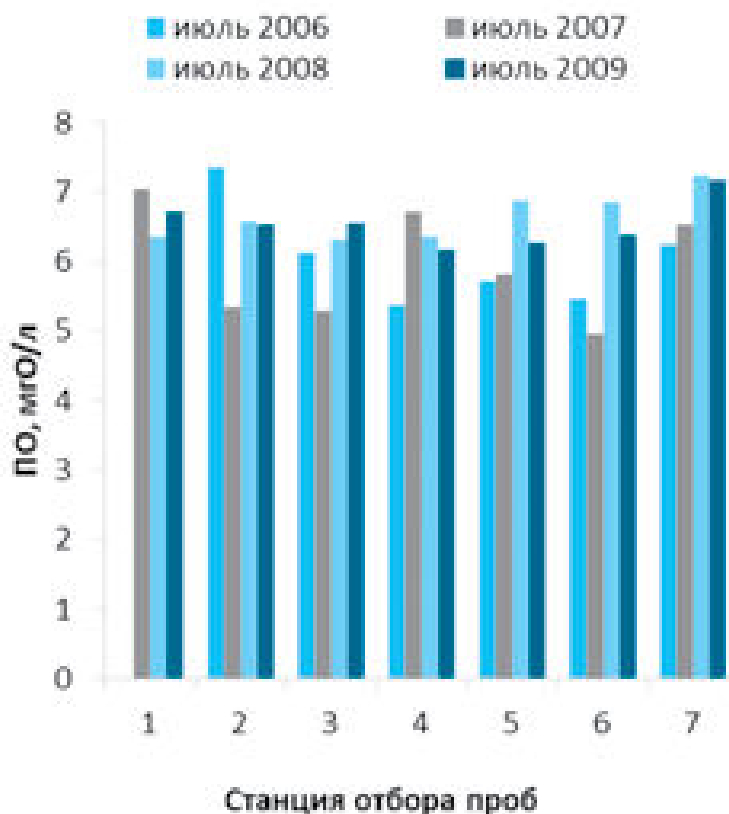


Рис. 2. Перманганатная окисляемость проб воды, отобранных в июле.

Показатели ПО, полученные при анализе проб воды, взятых в сентябре и декабре 2009 г., подтвердили полное приведение величины ПО к среднегодовым значениям.

Связано это с тем, что робот СТВ АЭС, благодаря интенсивной аэрации и перемешиванию вод, интенсифицирует процессы самоочищения. В результате, несмотря на поступление в водоем большого количества биогенных органических веществ (результатом массовой гибели тилапии), общий уровень его содержания в водном циркуляционном течении достаточно быстро приходит к нормальным показателям.

## Заключение

Безrobot системы водоснабжения качество вод Курчатовского водохранилища было бы существенно ниже, после массовой гибели тилапии ухудшилось бы до критических значений. Известно, что для улучшения экологического состояния сильно загрязненных водоемов в настоящее время сооружаются специальные циркуляционные системы, интенсифицирующие процессы самоочищения вод путем их интенсивного перемешивания и аэрации [8]. С этой точки зрения СТВ АЭС можно считать основным ресурсом для создания циркуляционной системы, робот которой значительно улучшает качество водной среды. При этом, в отличие от циркуляционных устройств, разработанных для экологической реабилитации загрязненных водоемов, кондиционирующий эффект в данном случае значительно повышается за счет подогрева вод. Следует отметить, что явление интенсификации процессов самоочищения и улучшения качества водной среды ранее уже описывалось в работе по сбросу подогретых вод в водоем ТЭС [9].

## Литература

1. Суздальев А.Л. Изменение гидрологической структуры водоемов и сукцессия биоценозов при их превращении в водоемы-охладители томной (тепловой) электростанции / А.Л. Суздальев, В.Н. Безносков // Инженерная экология. 2000. № 2. С. 47-55.
2. Суздальев А.Л. Структура и экологическое состояние природно-техногенных систем водоемов-охладителей АЭС. Автореф. дис. ... д-р биол. наук. М.: МГУ, 2002. 53 с.

3. Суздальев А.Л. Особенности загрязнения водоемов-охладителей тепловых и атомных электростанций. // Природообустройство и экол. проблемы водн. хоз-ва и мелиорации. М.: МГУП, 1999. С. 61-62.
4. Коткин К.С. Эколого-мелиоративный эффект работы систем технического водоснабжения на примере реабилитации экосистемы после массовой гибели тилапии в водоеме-охладителе Курской АЭС / К.С. Коткин, Д.В. Фомин // Материалы междунар. з.оч. и уч.-практ. конф. «Актуальные проблемы естественных наук». Тамбов: Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2010. С. 167-171.
5. ГОСТ Р 51592-2000. Воды. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2008. 28 с.
6. Суздальев А.Л. Унифицированные методики исследования экологического состояния водоемов-охладителей тепловых и атомных электростанций // Региональная экология. 2000. № 1-2. С. 58-61.
7. ПНД Ф 14.1:2:4.154-99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения из-

мерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом. М.: Аналитический центр контроля качества воды, ЗАО «РОСА», 1999. (издание 2004 г.)

8. Волшник В.В. Инженерные пути решения проблемы улучшения экологического состояния прудов и малых рек / В.В. Волшник, А.Г. Пешнин, В.Б. Родионов, А.Н. Юрченко, Н.Н. Амиров, И.В. Доркин // Безопасность энергетических сооружений. Научно-технический и производственный сборник. Вып. 12. М.: Изд-во ОАО «НИИЭС», 2003. С. 367-377.

9. Кошелев С.И. Формирование гидрохимического режима водоемов-охладителей // Гидробиология водоемов-охладителей тепловых и атомных электростанций Украины / Отв. ред. М.Ф. Поливнин; АН УССР, Ин-т Гидробиологии, Киев: Науков думк, 1991. С. 24-49.



K.S. Kotkin

## SELF-REGENERATION OF ECOSYSTEM OF KURSK NPP COOLING RESERVOIR AFTER MASS TILAPIA MORTALITY

An ecological meliorative effect of technical water supply was shown by the example of the Kursk NPP cooling reservoir self-purification after the mass tilapia mortality in 2009. A permanganate index of water samples from different parts of the reservoir was measured and compared with values obtained for prior years.

**Key words:** cooling reservoir, permanganate index, self-purification