

Название журнала		<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>			
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"			
Год выпуска	2013	Том		Номер выпуска	7 (61)



Название статьи		Страницы	Цит.
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>			
	<b>ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД КАРЬЕРНЫХ ОЗЕР ЮЖНОГО УРАЛА</b> Филиппова К.А., Аминов П.Г., Удачин В.Н., Кисин А.Ю., Гребенщикова В.И., Дерягин В.В., Петрищев В.П., Лонцакова Г.Ф., Удачина Л.Г.	3-8	1
	<b>МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ ПОЧВОГРУНТОВ: АГРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b> Щеголькова Н.М., Смагин А.В., Рыбка К.Ю.	9-17	0
	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ НАТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МАЛЫХ ВОДОТОКОВ НА МЕЛИОРИРОВАННЫХ ЗЕМЛЯХ РЕГИОНА</b> Великанов Н.Л., Наумов В.А., Маркова Л.В., Смирнова А.А.	18-26	3
<b>МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ</b>			
	<b>ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОЗЕР НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ ВОДЫ И ПИГМЕНТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ФИТОПЛАНКТОНА</b> Долматова Л.А., Котовщиков А.В.	28-34	2
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>			
	<b>АЭРОБНАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ АКТИВНОГО ИЛА 1. ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЕ АКТИВНОГО ИЛА ПРИ ОЧИСТКЕ МОДЕЛЬНЫХ СТОКОВ</b> Кузнецов А.Е., Колотилин Д.В., Хохлачев Н.С., Калёнов С.В., Занина О.С.	35-44	1
	<b>ТОНКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН С ГИДРАЗИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ</b> Дербишер Е.В., Быкова А.К., Дербишер В.Е., Черткова М.В., Воротынцев И.В.	47-50	0
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>			
	<b>КВАЛИМЕТРИЯ ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ (НА ПРИМЕРЕ УРАЛЬСКИХ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОЗЕР)</b> Копнова Е.Д., Розенталь О.М.	52-64	0
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>			
	<b>ПЦР-СКРИНИНГ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КУЛЬТУР, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРЕСНОВОДНОЙ ГУБКИ LUBOMIRSKIA VAICALENSIS, НА НАЛИЧИЕ ГЕНОВ СИНТЕЗА ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ</b> Калюжная О.В., Липко И.А., Ицкович В.Б., Калюжная О.В., Парфёнова В.В.	70-74	1
	<b>ЭКОЛОГО-ФАУНИСТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МАКРОБЕСПОЗВОНОЧНЫХ ЧОГРАЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА</b> Никитенко Е.В., Щербина Г.Х.	75-80	0
	<b>ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ФИТОЦЕНОТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВИДОВ РОДА ROTAMOGETON В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ (ЮЖНОЕ НЕЧЕРНОЗЕМЬЕ РОССИИ)</b> Анищенко Л.Н., Ворочай Ю.А.	81-86	0
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>			
	<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕДОКС-ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД</b> Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Никитина А.И., Байконурова А.О., Усольцева Г.А.	88-92	0
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>			
	<b>ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТНОГО И НИТРИТНОГО АЗОТА И МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТНОГО АЗОТА В ВОДАХ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТОВ В ТОНКОЙ СИЛИКОНОВОЙ ТРУБКЕ</b> Коренева Т.Г., Гаврина Л.Ю., Латковская Е.М., Пропп Л.Н.	94-98	0
<b>ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ</b>			

	<b>ОСОБЕННОСТЬ СЕПАРАЦИИ И КОНСТРУКТИВНОГО ОФОРМЛЕНИЯ КАПЛЕОТБОЙНЫХ УСТРОЙСТВ ГРАДИРЕН</b> <i>Афанасенко В.Г., Боев Е.В., Николаев Е.А.</i>	<b>99-108</b>	<b>5</b>
<b>ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>			
	<b>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АДСОРБЦИЮ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b> <i>Краснова Т.А., Беляева О.В.</i>	<b>109-112</b>	<b>0</b>
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>			
	<b>ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ</b> <i>Темирханов Б.А., Султыгова З.Х., Саламов А.Х.М., Арчакова Р.Д.</i>	<b>113-118</b>	<b>2</b>
	<b>ОЦЕНКА ТЕХНОГЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В ПРЕДЕЛАХ Г. УЛЬЯНОВСКА</b> <i>Завальцева О.А., Коновалова Л.В., Светухин В.В.</i>	<b>119-123</b>	<b>1</b>

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД КАРЬЕРНЫХ озер ЮЖНОГО УРАЛА

**Приведены результаты исследования новых гидроресурсов геотехнических систем — карьерных озер, сформировавшихся на территории Южного Урала после разработки колчеданных месторождений. Показано, что карьерные озера имеют общие черты с природными озерными системами: наличие выраженного термоклина, иногда оксиклина, дифференциация химического состава в вертикальном разрезе и т.д. Процессы окисления сульфидной массы оставшихся фрагментов рудных тел приводят к формированию в карьерных озерах кислой и слабокислой среды в диапазоне рН от 2,6 до 4,3. В отношении состава карьерных вод наблюдается коренное изменение и анионной, и катионной составляющей по сравнению с фоновыми водами.**

## Введение

**В** течение нескольких сотен лет в Уральской горнорудной провинции разрабатывается большое число месторождений различных полезных ископаемых. Каждое месторождение, обрабатываемое открытым способом, сопровождается изменением структуры водного баланса, преобразованием геохимического типа вод. Многие карьеры после отработки запасов затапливаются, формируя карьерные озера, являющиеся неотъемлемым структурным блоком формирующихся геотехнических систем (ГТС). Возникающие карьерные озера представляют собой новые гидроресурсы ГТС и проходят все стадии развития техногенеза [1].

В мировой литературе признано и широко используется понятие «*pit lake*» (карьерное озеро) [2-4]. В последние годы термин «карьерные озера», отражающий генезис и особенности формирования, нашел своё выражение и в отечественных публикациях [5-8]. Необходимость создания системы управ-

ления водными ресурсами ГТС определяет актуальность и практическую значимость изучения карьерных озер.

## Материалы и методы исследования

**И**зучены карьерные озера Южного Урала, сформировавшиеся после отработки колчеданных месторождений.

Блявинское медно-колчеданное месторождение обрабатывалось открытым способом с 1952 г. в течение 19 лет. В 1971 г. после отработки балансовых запасов руд, карьерная добыча была прекращена при глубине карьера 220 м от поверхности. В период с 1973 г. по 2005 г. уровень воды в карьерном озере периодически регулировался посредством сброса части вод через систему выработку подземного рудника и сбросом неочищенных кислых рудничных вод в р. Жирикля (правый приток р. Блява).

Яман-Касинское медно-цинково-колчеданное месторождение обрабатывалось с 1988 по 1999 гг. В 2003 г. верхняя отметка уреза воды карьерного озера достигла равновесия с уровнем зеркала подземных вод, и процесс формирования колонны воды на первом этапе завершился.

Маканское медно-цинково-колчеданное месторождение обрабатывалось карьером в период с 1963 по 1981 гг. В 1982 г. верхняя отметка уреза воды карьерного озера достигла уровня зеркала подземных вод, и формирование Маканского карьерного озера было завершено.

Основной объем серноколчеданных руд месторождения Куль-Юрт-Тау обрабатывался карьером с 1979 по 1988 гг. Карьерное озеро было сформировано в 1990 г.

Отбор проб воды на карьерных озерах выполнен в период двух климатических оптимумов — ранней весной при ледоставе и в середине лета 2007 г. В участках максимальных глубин батометром Молчанова на всю глубину водной колонны в 1,5-литровые емкости из полипропилена были отобраны гидрохи-

**К.А. Филиппова\***, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт минералогии Уральского отделения Российской академии наук

**П.Г. Аминов**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт минералогии Уральского отделения Российской академии наук

**В.Н. Удачин**, доктор геолого-минералогических наук, заместитель

\*Адрес для корреспонденции: kseniya@imeny.ac.ru

мические пробы. Некоторые физико-химические параметры (рН, Eh, растворенный кислород, электропроводность, температура) фиксировались на месте отбора проб. Водородный показатель и окислительно-восстановительный потенциал определялись с помощью рН-Eh-метра «Yokogawa 8221-E» (Япония). Измерение удельной электрической проводимости выполнялось кондуктомером «HI-933000» (Португалия) с температурным компенсатором. Концентрации растворенного кислорода и температуры фиксировались через 1 м до глубины 20 м оксиметром «Hanna-9300» (Португалия). Пробы в день отбора доставлялись в лабораторию. Анализы химического состава воды были выполнены в Южно-Уральском центре коллективного пользования по анализу минерального сырья (аттестат аккредитации №РОСС RU.001.514536). Химический состав воды определялся согласно общепринятым методикам химического анализа вод суши [9]. Высокие концентрации Cu, Zn, Fe, Al определялись атомно-абсорбционным методом в режиме ацетилен – воздух (атомно-абсорбционный спектрофотометр

директора по научной работе, ФГБУН Институт минералогии Уральского отделения Российской академии наук **А.Ю. Кисин**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук

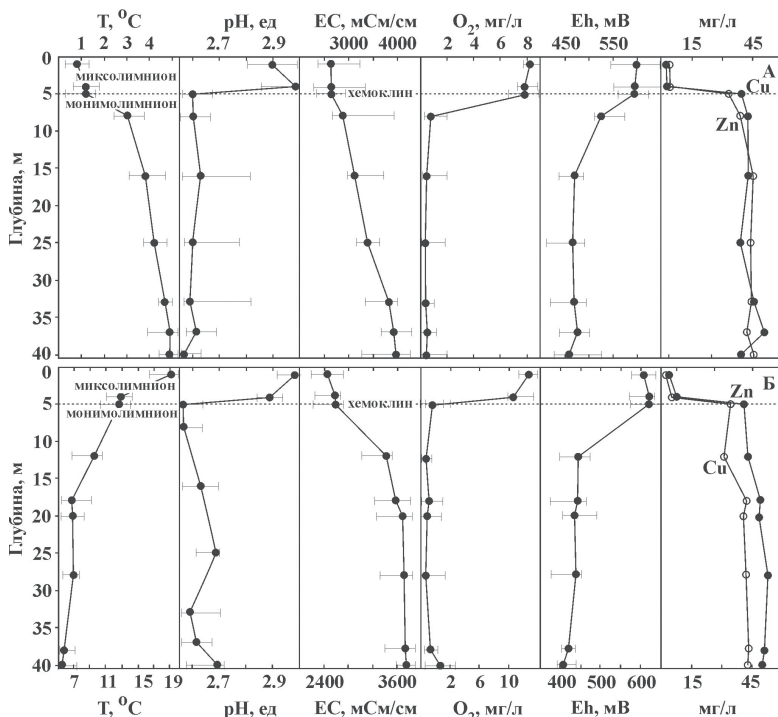
«Perkin Elmer 3110», США); К и Na в эмиссионном режиме на этом же спектрофотометре. Микроэлементы определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой («ELAN 9000», США) в лаборатории физико-химических методов исследований Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (аттестат аккредитации №001544).

## Результаты и их обсуждение

**К**арьерные озера формируются в результате смешения трещинных напорных вод, атмосферных осадков и поверхностного стока. После достижения стационарного режима в новом водном объекте возникает устойчивая вертикальная зональность, испытывающая сезонные циклы и определенную эволюцию. С момента возникновения озера между его водной массой и породами котловины происходит взаимодействие в виде сложных механических, физико-химических и биологических процессов. Первоначальный вид котловины постепенно начинает претерпевать изменения. Поскольку уступы бортов карьера устойчивы только в сухом виде, то при их затоплении начинают развиваться оползневые процессы, приводящие к сглаживанию уступов и выравниванию поверхности котловины. К механическому воздействию водной массы присоединяется химическое выветривание горных пород.

После отработки колчеданных месторождений, процессы окисления сульфидной массы оставшихся фрагментов рудных тел приводят к формированию в карьерных озерах кислой среды в диапазоне рН от 2,8 до 3,5. При глубине колонны воды на регрессивной стадии техногенеза в 40–45 м, кислой среде и высоком содержании всех макро- и микроэлементов возникает хорошо выраженная вертикальная стратификация в распределении параметров (рис. 1). Определяющим и «элементоконтролирующим» фактором является распределение кислорода по вертикали.

Три исследованных озера по величине водородного показателя относятся к категории кислых. Величина рН не поднимается выше 2,94 в карьерном оз. Яман-Касы, 2,92 – в карьерном оз. Блява и 2,57 – в оз. Куль-Юрт-Тау. Воды карьерного оз. Маканское относятся к слабокислым с рН от 4,20 до 4,31. Распределение физико-химических параметров по глубине карьерных озера наиболее



**Рис. 1.** Физико-химические параметры в колоннах воды карьерных озера Южного Урала и Башкортостана в зимний (А) и летний период (Б) (разбросы значений для карьерных озера Блява, Яман-Касы, Куль-Юрт-Тау, металлы на примере карьерного озера Блява).

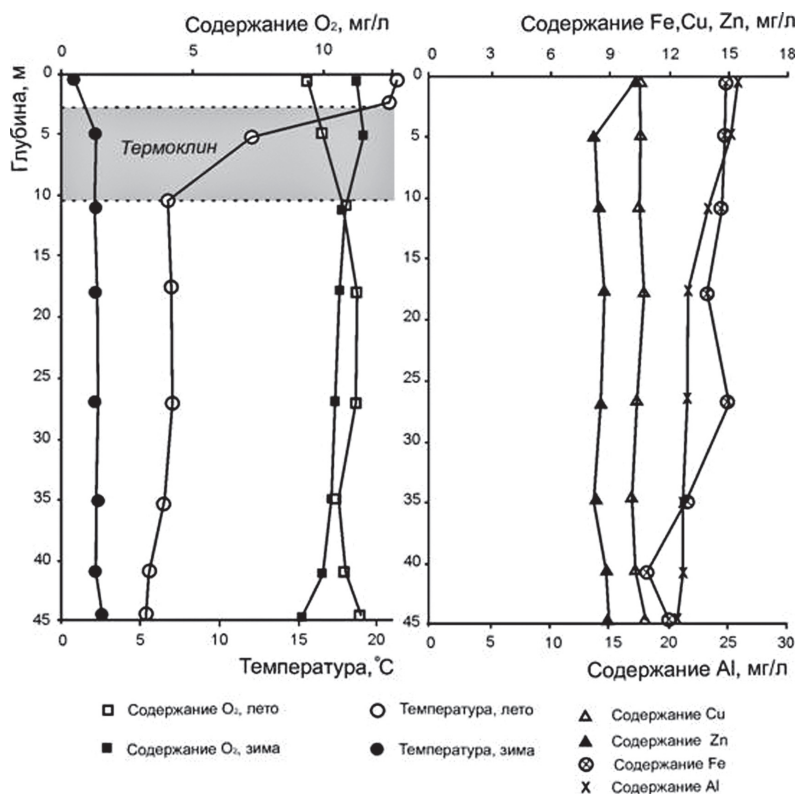


Рис. 2. Физико-химические параметры в колонне воды карьерного оз. Мокан.

контрастно проявляется при анализе температуры. Если в летний период в толще воды отмечается типичный и ярко выраженный прямой термоклин (интервал скачкообразного изменения температуры) с максимумом температуры от 18 °С до 13 °С в первых 7–8 м толщи воды, то ниже этой глубины температура в карьерном оз. Яман-Касы находится в диапазоне от 5 до 4,5 °С.

В карьерном оз. Блява на нижней границе термоклина отмечается минимальная температура 7 °С, которая с глубиной увеличивается до 8 °С на 14 м, до 9,5 °С на 26 м и остается на этом уровне до дна карьерного озера. В зимний период наблюдается обратный термоклин, но в карьерном оз. Яман-Касы он не контрастный с минимумом в 1–1,5 °С в верхних 3 м толщи воды и максимумом в 5 °С ниже глубины 17 м, а в карьерном оз. Блява зимний термоклин достаточно хорошо выражен с минимумом в 1 °С в верхних 5 м и максимумом в 7,5 °С ниже 14 м.

В летний период в толще воды карьерного оз. Куль-Юрт-Тау отмечается хорошо выраженный прямой термоклин с максимумом температуры от 19 °С до 14 °С в первых 4 м толщи воды, а ниже этой глубины температура в карьерном озере находится в пределах 5 °С. В зимний период температура подлед-

ной воды не превышает 1 °С, а ниже слабо проявленного обратного термоклина диапазон колебаний составляет от 3,5 до 4,8 °С.

В карьерном оз. Моканское летний термоклин значительно «растянут» и фиксируется летом в интервале между 3 и 10,5 м. Изменение температурного режима происходит при падении температуры от 21 °С выше термоклина до 5,5 °С ниже термоклина (рис. 2).

Содержание растворенного кислорода в толще воды карьерного оз. Яман-Касы выражается резко контрастным распределением по глубине с максимумом 10 мг/л летом и 9 мг/л зимой в верхних 3 м с резким уменьшением до 1 мг/л в оба климатических сезона на глубине 7 м. В карьерном оз. Блява такое же резкое изменение наблюдается летом: с 10 мг/л в верхних 3 м до 5 мг/л на 4 м и до 1 мг/л на 8 м. В зимний период концентрация кислорода колеблется от 12 до 13 мг/л в верхних 4 м толщи воды и к 8 м резко уменьшаются до 1 мг/л. Таким образом, в двух карьерных озерах на 3–4 м глубины отмечается четко выраженный оксиклин — область резкого уменьшения концентраций растворенного кислорода. В карьерном оз. Куль-Юрт-Тау наблюдается четко выраженный и контрастный по значениям оксиклин в диапазоне глубин с 4 по 7,5 м. Характер распределения растворенного кислорода однотипен для контрастных климатических сезонов и определяется резким падением концентраций с 7–7,5 мг/л на 4 м до 1,5–1 мг/л с 7,5 м. Распределение кислорода в водах Моканского карьерного озера равномерно возрастает от 9 мг/л в верхней части колонны воды до 11 мг/л летом и плавно понижается от 11 до 9,5 мг/л зимой. Таким образом, в этом карьерном озере, независимо от климатического периода, отсутствует оксиклин.

Сопоставление формул Курлова, отражающих химизм фоновых вод в области дренирования и вод карьерных озер, свидетельствует о глубокой трансформации химического состава вод в условиях техногенеза. В большей степени это относится к водам карьерных озер Яман-Касы, Блява и Куль-Юрт-Тау, в меньшей — Моканского. Если для фоновых вод, как правило, характерен гидрокарбонатный кальциевый тип вод, то в карьерном оз. Яман-Касы он отвечает сульфатному магниевому-алюминиевому (1), в карьерном оз. Блява — сульфатному железно-алюминиевому (2), в карьерном оз. Куль-Юрт-Тау — сульфатному железно-

**В.И. Гребенщикова**, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией проблем геохимического картирования и мониторинга, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук  
**В.В. Дерягин**, кандидат географических наук, заведующий кафедрой географии, ФГБОУ ВПО Челябинский государственный педагогический университет

кальциево-магниево-алюминиевому (3), а в карьерном оз. Маканское — сульфатному кальциево-магниево-натриево-алюминиевому (4),

$$M_{6.52} \frac{SO_4^{2-} 86.6 Cl^- 13.4}{Mg^{2+} 34.2 Al^{3+} 28.5 Ca^{2+} 21.7 Fe^{2+} 15.6} \quad (1)$$

$$M_{17.3} \frac{SO_4^{2-} 99.5 Cl^- 0.5}{Fe^{2+} 43.0 Al^{3+} 27.2 Mg^{2+} 22.4 Na^+ 7.4} \quad (2)$$

$$M_{2.81} \frac{SO_4^{2-} 98.6 Cl^- 1.3}{Fe^{2+} 44.6 Ca^{2+} 26.2 Mg^{2+} 15.8 Al^{3+} 13.4} \quad (3),$$

$$M_{3.53} \frac{SO_4^{2-} 80.9 Cl^- 19.1}{Ca^{2+} 32.8 Mg^{2+} 32.3 Na^+ 30.2 Al^{3+} 4.6} \quad (4)$$

т.е. наблюдается коренное изменение и анионной и катионной составляющей вод.

По абсолютным содержаниям доминирующими катионами в составе вод карьерного оз. Яман-Касы являются Fe, Zn, Al. Распределение этих элементов в толще воды носит закономерный характер и выражается в 5–6-кратном увеличении концентраций ниже оксиклина. Для карьерного оз. Блява типоморфными катионами являются Fe, Al, Cu, Zn. Наибольшей контрастностью в распределении концентраций по отношению к оксиклину характеризуется Fe — его содержания увеличиваются в 7 раз. Для Al, Cu, Zn характерен меньший контраст при 2–4-кратном увеличении содержаний ниже оксиклина. Максимальной степенью аномальности в водах карьерных озер Куль-Юрт-Тау и Маканское (с коэффициентом концентрации от 100 до 7000) характеризуются Cu, Cd, Mn, Sc, Co, Ni, Al, Fe, Zn, а минимальной (от 2 до 10) — As и V. Распределение содержаний химических элементов по вертикали в карьерном оз. Маканское, при отсутствии оксиклина, носит равномерный характер.

Распределение других элементов в вертикальном разрезе колонны воды карьерных озер позволяет, в первом приближении, разбить их на две условные группы: элементы, концентрации которых либо не определяются положением оксиклина, либо слабо от него зависят; элементы, концентрации которых полностью определяются положением оксиклина. К первой группе для карьерного оз. Яман-Касы следует отнести Mn, Sr, Y, Ag, Th. Во вторую группу входит большинство элементов: Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Ga, As, Se, Rb, Cd, In, Cs, Ba, вся группа РЗЭ, Tl, Pb, Bi, U.

**В.П. Петрищев**, доктор географических наук, заместитель директора по научной работе, ФГБУН Институт степи Уральского отделения Российской академии наук

**Г.Ф. Лонцакова**, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт минералогии Уральского отделения Российской академии наук

**Л.Г. Удачина**, инженер, ФГБУН Институт минералогии Уральского отделения Российской академии наук

Для вод карьерного оз. Блява перечисленная закономерность сохраняется, за исключением Se и Bi, которые следует отнести к первой группе. Максимальной степенью аномальности (с коэффициентом концентрации от 10000 до 100000) характеризуются Cu и Cd, минимальной (от 2 до 10) — Rb.

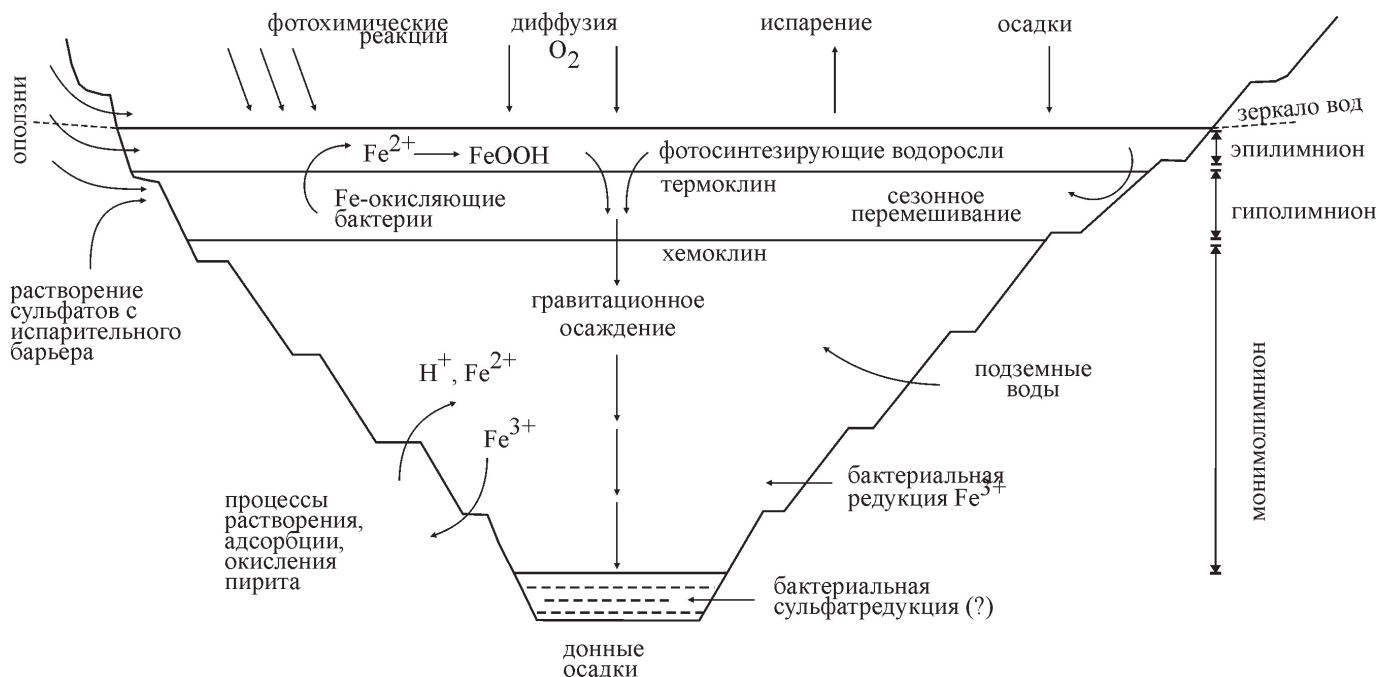
## Заключение

**Н**есмотря на различия в условиях образования, контролируемых процессами горнопромышленного техногенеза, карьерные озера как аквальные системы техногенного происхождения имеют и общие черты с природными озерными системами: наличие выраженного термоклина, иногда оксиклина, дифференциация химического состава в вертикальном разрезе и т.д. Обобщающая схема процессов, протекающих в этих аквальных системах, изображена на рис. 3.

До глубины 5–7 м в окисленной зоне с хорошей аэрацией в любой климатический оптимум существует контрастный слой в виде миксолимниона, который объединяет эпилимнион и гиполимнион. Ниже контрастно выраженного хемоклина (граница проводится по резкому падению содержания кислорода, изменению окислительно-восстановительного потенциала, величины электропроводности и отношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) расположен монимолимнион с анаэробными условиями, который не включается в процессы перемешивания водных масс в течение года. Таким образом, новые гидроресурсы уральских ГТС представлены техногенными карьерными озерами меромиктного типа.

Выполненные работы по оценке физико-химических параметров сформированных колонн воды карьерных озер позволили наметить общие особенности, свойственные этим аквальным системам техногенного происхождения: кислая реакция среды, хорошо выраженная стратифицированность по основным показателям, сезонность в распределении некоторых параметров [6, 7]. Положение оксиклина в колонне воды карьерных озер определяет и положение хемоклина — области резкого изменения концентраций химических элементов.

Изучение особенностей формирования и условий функционирования карьерных озер имеет важное значение как для познания гидрохимии техногенных систем, так и для ре-



**Рис. 3.** Схема процессов, сопровождающих развитие меромиктных карьерных озер (суммированы данные по карьерным озерам Евразии и Северной Америки) [10-15].

ализации мероприятий по реабилитации горнопромышленных ландшафтов.

Исследования выполнены при финансовом содействии РФФИ (проект №07-05-96024-р\_урал\_a), интеграционного проекта УрО – СО РАН «Геохимия окружающей среды горнопромышленных ландшафтов Сибири и Урала», Министерства образования и науки РФ (проект РНП 2.1.1.8), конкурсных программ фундаментальных исследований УрО РАН №12-И-5-2060, №12-И-5-2018, №12-С-5-1037, №12-У-1004 и программы поддержки научных исследований Южно-Уральского государственного университета.

## Литература

1. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: УрГУ, 1991. 256 с.
2. Bachmann T.M. Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acid mining lake / Bachmann T.M., Friese K., Zachmann D.W. // J. Geochem. Explor. 2001. V. 73. P. 75–86.
3. Castro J.M. Pit lakes: their characteristics and the potential for their remediation / Castro J.M., Moore J.N. // Environ. Geol. 2000. V. 39. № 11. P. 1254–1260.

**Ключевые слова:** карьерное озеро, геотехническая система, химический состав вод

4. Ramstedt M. Aqueous geochemistry in the Udden pit lake, northern Sweden / Ramstedt M., Carlsson E., Lovgren L. // Appl. Geochem. 2003. V. 18. P. 97–108.
5. Филиппова К.А. Гидрохимия карьерных озер Бакальской геотехнической системы (Южный Урал) / К.А. Филиппова, В.В. Дерягин // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 4. С. 470–476.
6. Удачин В.Н. Гидрохимия карьерных озер Южного Урала: геологическое строение месторождений и горнопромышленный техногенез / Удачин В.Н., Аминов П.Г., Дерягин В.В., Лонцакова Г.Ф. // Металлогения древних и современных океанов — 2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 324–328.
7. Удачин В.Н. Распределение физико-химических параметров в карьерных озерах Блявинского и Яман-Касинского месторождений (Южный Урал) / В.Н. Удачин, П.Г. Аминов, Г.Ф. Лонцакова, В.В. Дерягин // Вестник Оренбургского государственного университета. 2009. № 5. С. 167–172.
8. Филиппова К.А. Гидрохимия карьерного озера Центральное Бакальской геотехнической системы // Разведка и охрана недр, 2011. № 11. С. 57–60.
9. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: «Протектор», 2000. 839 с.
10. Gammons C.H. Creating lakes from open pit mines: processes and considerations, with emphasis

on northern environments / Gammons C.H., Harris L.N., Castro J.M., Cott P.A., Hanna B.W. // Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 2826. 2009. 106 p.

11. Balistrieri L. Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA / Balistrieri L., Seal R., Piatak N., Paul B. // Appl. Geochem. 2007. V. 22. P. 930–952.

12. Geochemistry and stable isotope composition of the Berkeley pit lake and surrounding mine waters, Butte, Montana / Pellicori D.A., Gammons C.H., Poulson S.R. // Appl. Geochem. 2005. V. 20. P. 2116–2137.

13. Espana J.S. The acidic mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry / Espana J.S., Pamo E.L., Pastor E.S., Ercilla M.D // Appl. Geochem. 2008. V. 23. P. 1260–1287.

14. Удачин В.Н. Химический состав техногенных вод в карьерных озерах Башкортостана / Удачин В.Н., Аминов П.Г., Дерягин В.В. // Башкирский хим. журнал. 2008. Т.15. №4. С. 64–69.

15. Удачин В.Н. Распределение физико-химических параметров в карьерных озерах Блявинского и Яман-Касинского колчеданных месторождений (Южный Урал) / Удачин В.Н., Аминов П.Г., Лонщикова Г.Ф., Дерягин В.В. // Вестник Оренбургского ун-та. 2009. №5. С. 65–71.

K.A. Filippova, P.G. Aminov, V.N. Udachin, A.Yu. Kisin, V.I. Grebenshchikova, V.V. Deryagin, V.P. Petrishchev, G.F. Lonshchakova, L.G. Udachina

## WATER CHEMICAL COMPOSITION IN PIT LAKES OF THE SOUTHERN URALS

The article represents data on research of water resources of geotechnical systems – pit lakes developed on the Southern Urals territory after pyrite mining. It was shown that pit lakes have similar features with natural lakes such as represented thermocline (oxycline in some cases), profile-differentiation of chemical composition, etc. Oxidation of sulfide ore leads to formation of acidic and weak acidic conditions with pH 2.6-4.3. Water anion and cation compositions fundamentally change in pit lakes in comparison with natural lakes.

**Key words:** pit lake, geotechnical system, water chemical composition



# МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

## конструирования почвогрунтов: АГРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Найдены методологические подходы, позволяющие прогнозировать физические свойства почвогрунтов при конструировании их из твердых отходов городского хозяйства. Показано, что использование осадка станций водоподготовки в качестве компонента почвогрунта позволяет повысить водоудерживающую способность почвогрунтов. При выращивании на таких почвогрунтах травянистых и древесных культур экономия воды на полив может составлять до 50% от нормы для средней полосы РФ. Разработанный методологический прием оценки гидрофизических свойств может быть применен для использования в технологии изготовления почвогрунтов в любой климатической зоне, особенно эффективен для засушливых регионов.**

### Введение

**П**роблема техногенного загрязнения и деградации почв является чрезвычайно актуальной для мегаполисов, в том числе для Москвы. К городским почвам предъявляются специфические требования: они должны обладать повышенной сопротивляемостью к неблагоприятным факторам. Когда плодородный слой загрязнен необратимо, необходимо полностью заменить его естественными или искусственными грунтами. Одним из путей решения проблемы загрязненных и деградированных городских почв является применение в зеленом строительстве города почвогрунтов с использованием осадков сооружений водоподготовки (ОСВП) и сооружений водоочистки (ОСВО). Еще в 90-е годы прошлого века доказано, что внесение ОСВП в почву в жидком или сухом виде в качестве удобрений под посевы различных сельскохозяйственных культур (кукурузы, сахарной свеклы, люцерны и др.) способствовало повышению их урожайности [1]. У осадка очистных со-

**Н.М. Щеголькова\***, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт водных проблем РАН, **А.В. Смагин**, доктор биологических наук, профессор, факультет почвоведения, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

оружений более богатая история использования в сельском хозяйстве. Первые очистные сооружения (поля орошения) являлись одновременно и полями для выращивания овощных культур. Прекращение повсеместного применения осадка для сельскохозяйственных целей произошло в 70-80-е годы 20 века, когда было показано, что ОСВО содержит токсичные элементы в концентрациях, превышающих ПДК для почв. Возврат к почвенной утилизации осадков произошел в первое десятилетие 21 века, когда осуществилось повсеместное снижение объемов загрязняющих веществ, поступающих с промышленными стоками в городские канализации. Это было обусловлено бурным развитием очистных установок для промышленных стоков (гальваношламов, смазочно-охлаждающих жидкостей, промывных вод ТЭЦ, стоков нефтеперерабатывающих и химических производств и др.). Изменение качества поступающей на очистку воды привело к «повышению» качества образующегося осадка. Содержание тяжелых металлов за период около 20 лет снизилось в Москве в 10-100 раз. Ежегодно на станциях водоподготовки образуется около 30 тыс. т сухого вещества ОСВП и около 200 тыс. т сухого вещества ОСВО [2]. Утилизация и использование этих осадков является, несомненно, важной, но мало освещенной в отечественной литературе проблемой, в то время как в зарубежной литературе можно найти достаточно большое количество публикаций на эту тему. Одной из причин этого является отсутствие достаточной теоретико-экспериментальной базы, которая делала бы возможным применение новых практических подходов по интенсификации использования осадков.

Осадок в том виде, в каком он поступает с иловых карт или после обезвоживания на центрифуге, имеет благоприятные агрохимические свойства (достаточное содержание азота, фосфора, калия, микроэлементов, благоприятный диапазон рН), но неблагоприятные агрофизические свойства (отсутствие

\*Адрес для корреспонденции: nsh Golkova@mail.ru

почвенной структуры, неблагоприятный водно-воздушный режим для семян и корней, способность растрескиваться при высыхании и т.п.). Возможность его использования в зеленом строительстве и сельском хозяйстве появляется только после специальной обработки. При влажности 75-80% осадок имеет вязкую структуру и плохо поддается перемешиванию с другими грунтами. В ОАО «Мосводоканал» была разработана технология производства почвогрунтов путем смешения твердых отходов города и осадков при влажности от 80% и ниже [3]. Однако остается открытым вопрос о прогнозировании физических свойств почвогрунтов при известных свойствах их составляющих. Это крайне важно, т.к. от способности почвогрунтов образовывать почвенную структуру с определенными водно-воздушными свойствами зависит их агрономическая ценность.

Целью работы являлось: 1) разработать методологию оперативной оценки водно-физических свойств почвогрунтов; 2) оценить роль ОСВО и ОВП в формировании гидрофизических свойств почвогрунтов.

## Материалы и методы исследования

**Н**еблагоприятные реологические и водно-физические свойства осадков обусловлены их высокой дисперсностью (высокой поверхностной энергией). Поэтому осадки характеризуются чрезвычайной набухаемостью при увлажнении и сильной усадкой при иссушении, высокой водоудерживающей способностью и низкой водоотдачей. В процессе приготовления смесей на основе ОСВО и ОСВП рекомендуется в качестве второго компонента использовать грунт лёгкого гранулометрического состава, нивелирующий высокую дисперсность осадков. В данной работе в качестве второго компо-

**К.Ю. Рыбка,** студент, факультет почвоведения, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

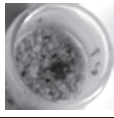
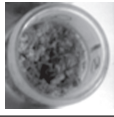
нента смесей использован кварцевый песок, который является в Московском регионе основным котлованным грунтом, добываемым в большом количестве и имеющим сравнительно небольшую стоимость. Обладая низкой дисперсностью и неблагоприятными гидрофизическими свойствами (весьма низкой водоудерживающей способностью и высокой фильтрацией), низким содержанием органического вещества и необходимых для растений питательных элементов, песок сам по себе не является подходящим субстратом для рекультивации почв нарушенных ландшафтов. Однако при добавлении к нему ОСВО и/или ОСВП его свойства улучшаются, и полученный почвогрунт можно использовать для озеленения городских парков, спортивных площадок, откосов дорог и т.д. Опыт использования таких смесей для обустройства газонов уже имеется у ОАО «Мосводоканал» [3].






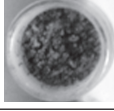
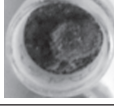
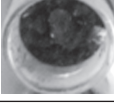




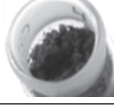
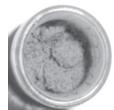
Для выявления количественного соотношения компонентов смеси, обеспечивающего наилучшие свойства последней, необходим комплексный анализ смесей. Лимитирующим фактором при принятии решения об использовании той или иной смеси является, в первую очередь, содержание токсичных элементов (тяжёлых металлов) в её составе. Оценка химического анализа смесей будет изложена в дальнейших публикациях на эту тему. В данной работе рассмотрены гидрофизические свойства смесей, позволяющие прогнозировать соотношение компонентов при их приготовлении.

С целью сравнительного анализа основных гидрофизических характеристик композиций песка с ОСВО и ОСВП и выявления диапазона концентраций осадков в песке, обеспечивающего наилучшие гидрофизические свойства смеси, были приготовлены 13 смесей с различной концентрацией осадков (по 5 двухкомпонентных смесей на основе

**Таблица 1**

Объекты исследования

Номер объекта	Обозначение объекта	Состав объекта	Фото объекта
Смеси на основе ОСВП,			
1	ОСВП 5%	ОСВП 5% + песок 95%	
2	ОСВП 10%	ОСВП 10% + песок 90%	

Номер объекта	Обозначение объекта	Состав объекта	Фото объекта
3	ОСВП 15%	ОСВП 15% + песок 85%	
4	ОСВП 20%	ОСВП 20% + песок 80%	
5	ОСВП 50%	ОСВП 50% + песок 50%	
Смеси на основе ОСВО			
6	ОСВО 5%	ОСВО 5% + песок 95%	
7	ОСВО 10%	ОСВО 10% + песок 90%	
8	ОСВО 15%	ОСВО 15% + песок 85%	
9	ОСВО 20%	ОСВО 20% + песок 80%	
10	ОСВО 50%	ОСВО 50% + песок 50%	
Трёхкомпонентные смеси (в частях)			
11	1 ОСВО / 2 ОСВП / 1 песок	ОСВО + осадок СВП + песок = 1:2:1	
12	1 ОСВО / 2 ОСВП / 3 песок	ОСВО + ОСВП + песок = 1:2:3	
13	1 ОСВО / 2 ОСВП / 9 песок	ОСВО + ОСВП + песок = 1:2:9	
Осадки в чистом виде			
14	ОСВО	ОСВО 100%	
15	ОСВП	ОСВП 100%	
Песок в чистом виде			
16	песок	песок 100%	

каждого из осадков и 3 трёхкомпонентные смеси, в состав которых входили оба осадка). Концентрация осадка в песке для двухкомпонентных смесей составляла 5, 10, 15, 20 и 50%. Трёхкомпонентные смеси представляли собой комбинации из ОСВО и ОСВП в соотношении 1:2, соответственно, и 25, 50 и 75% песка (все соотношения были рассчитаны в массовых процентах по сухому веществу). Были исследованы также осадки и песок в чистом виде. Всего было проанализировано 16 объектов (табл. 1).

Осадки были получены на станциях водоподготовки и водоочистки г. Москвы, песок взят из одного из строительных котлованов г. Москвы.

В качестве основного метода исследования выбран метод определения основной гидрофизической характеристики почв (ОГХ) методом равновесного центрифугирования (модификация Смагина А.В.) на лабораторной центрифуге типа ЦЛС-3 [4]. Метод равновесного центрифугирования основан на определении работы по извлечению из почвы влаги под действием центробежной силы и позволяет получить десорбционную ветвь ОГХ (кривую иссушения), которая и фигурирует в термодинамической концепции в качестве основного показателя физического состояния почвы [4]. После центрифугирования при максимальной скорости вращения в образцах определяется влажность термостатно-весовым методом [5].

Метод позволяет получить ОГХ в широком диапазоне варьирования её переменных. В данной работе кривая ОГХ была получена в диапазоне давления почвенной влаги от -0,39 кПа (3,9 см водн. ст.) при нулевой скорости вращения центрифуги до -808,31 кПа (-8080 см водн. ст.) при скорости вращения 6000 об/мин.

Использованный метод обладает рядом преимуществ: даёт возможность получить ОГХ в большом диапазоне варьирования давления почвенной влаги быстро, с высокой точностью, без значительных трудозатрат, на небольших почвенных образцах (4-6 г).

Всего в данной работе центрифугировалось 32 образца (по две повторности для каждого объекта исследования), в течение 2 ч на каждой скорости вращения ротора.

На основе полученных данных было построено 16 кривых ОГХ, для каждой точки на графике в качестве статистической характеристики были рассчитаны стандартные отклонения.

Определена также влажность осадков в естественном состоянии термостатно-весовым методом [5].

## Результаты и их обсуждение

**В**лажность и реологические свойства. Для ОСВО и ОСВП влажность является одним из важнейших показателей их физического состояния, т.к. она определяет такие свойства осадков, как объём, вязко-пластичное поведение, водно-воздушный режим и др. физические характеристики.

ОСВО, наряду с ОСВП, характеризуются очень высокими значениями начальной влажности — 99% и больше. После технологического обезвоживания влажность осадков уменьшается. Для ОСВО и ОСВП традиционно принято рассчитывать влажность в процентах от влажного вещества (в силу высокой влажности последних — масса воды в осадках ниже, превышает массу сухого вещества в несколько раз, табл. 2). Поэтому результаты помимо традиционного в почвоведении представления влажности (в процентах от сухого вещества —  $W_1$ ) выражены также и в процентах от влажного вещества (от общей массы —  $W_2$ ). Для сравнения в табл. 2 приведены также результаты измерения влажности песка.

Столь высокая естественная влажность осадков, при которой они поступают со станций водоочистки и водоподготовки, объясняется тяжёлым гранулометрическим составом последних (преобладанием частиц коллоидных размеров, которые обладают огромной удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией и образуют вокруг себя гидратную оболочку). Такие значения влажности, несомненно, отрицательно сказываются на водно-воздушных свойствах осадков (в естественном состоянии они являются двух-

Таблица 2

Определение влажности объектов исследования

Влажность ОСВО, ОСВП и песка		
	$W_{1\text{ ср.}}, \%$	$W_{2\text{ ср.}}, \%$
ОСВО	375,419	78,964
ОСВП	233,817	70,489
Песок	0,265	0,264

фазными системами, состоящими из твёрдой и жидкой фазы и практически лишенными газовой фазы). Естественно, столь высокая влажность сама по себе не позволяет использовать осадки в чистом виде в качестве почвогрунтов для выращивания культурных растений.

Помимо неблагоприятных водно-воздушных качеств высокая влажность определяет и плохие реологические и структурные свойства осадков. Гидратные оболочки на поверхности частиц твёрдой фазы препятствуют объединению последних и структурообразованию. Поэтому осадки при влажностях 70-80% представляют собой вязкую массу, похожую на пластилин. Однако при удалении влаги в сушильном шкафу при 105 °С осадки сильно уплотняются и растрескиваются, под-

вергаются значительной усадке. В результате образуются слитые структуры, напоминающие по своим физическим свойствам сланцы. Высокие значения их плотности не позволяют размельчить осадки даже в керамической ступке.

*Основная гидрофизическая характеристика (ОГХ)*

Основной задачей данной работы является исследование гидрофизических свойств ОСВО, ОСВП и их смесей с минеральным грунтом — песком. Для этого были построены и проанализированы 16 кривых ОГХ: 10 двухкомпонентных смесей на основе каждого из осадков, 3 трёхкомпонентных смесей, а также ОГХ осадков и песка в чистом виде.

Для удобства анализа полученные ОГХ можно разделить на три группы:

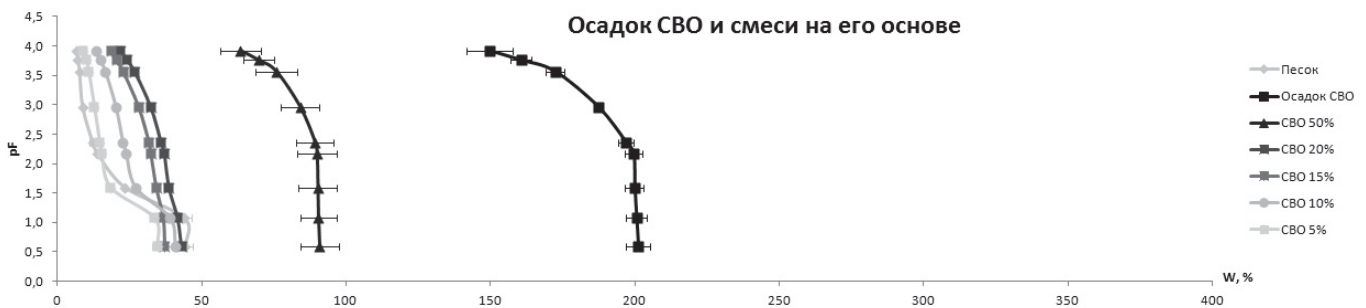


Рис. 1. ОГХ ОСВО, смесей на его основе и песка.

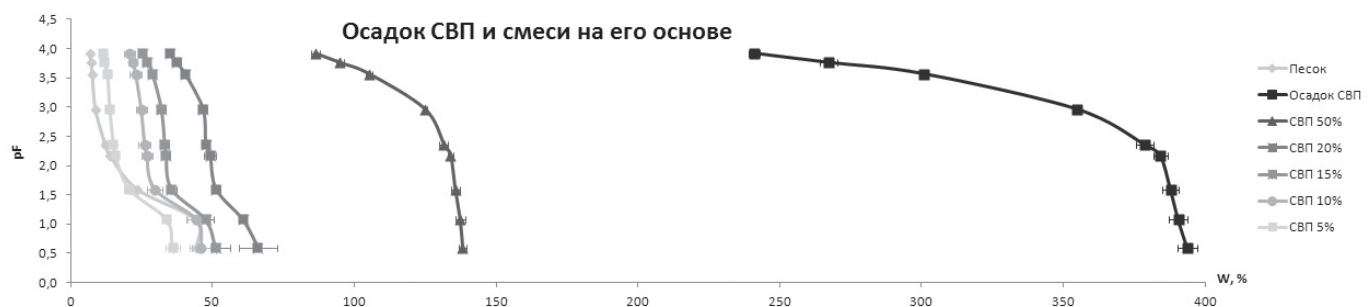


Рис. 2. ОГХ ОСВП, смесей на его основе и песка.

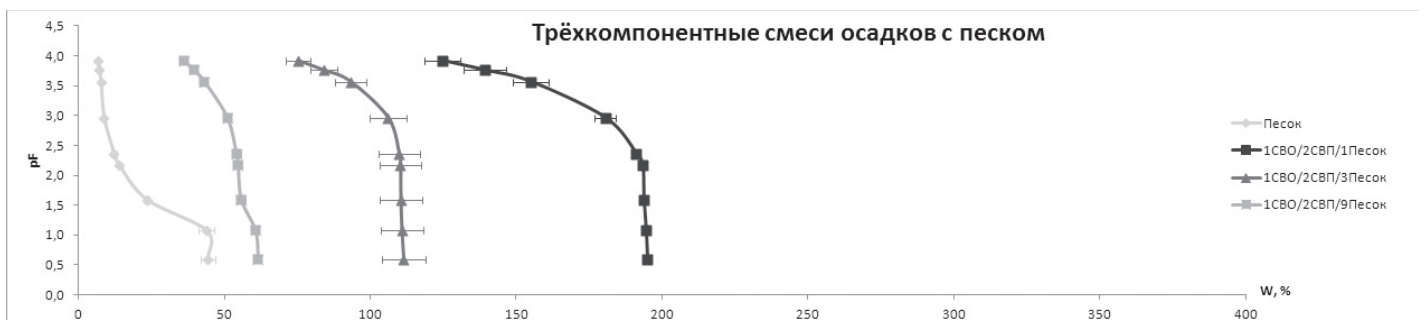


Рис. 3. ОГХ трёхкомпонентных смесей и песка.

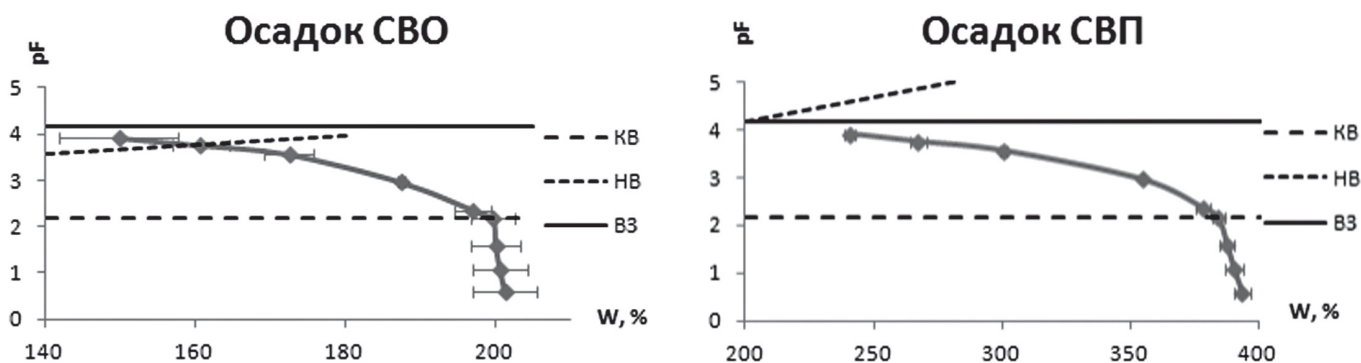


Рис. 4. ОГХ ОСВО (слева) и ОСВП (справа).

1. ОГХ ОСВО и смесей на его основе (рис. 1);
2. ОГХ ОСВП и смесей на его основе (рис. 2);
3. ОГХ трёхкомпонентных смесей (рис. 3).

Как и предполагалось, в зоне самых больших влажностей располагаются кривые осадков в чистом виде, а также смесей этих осадков с песком при концентрации осадка 50%. Рассмотрим подробнее кривые ОГХ осадков в чистом виде (рис. 4).

Особенностью анализа ОГХ является возможность в одном исследовании выделить несколько основных гидрофизических характеристик. По кривым ОГХ можно рассчитать такие важные для почв константы, как капиллярная влагоемкость (**КВ**), влажность разрыва капиллярной связи (**ВРК**), наименьшая влагоемкость (**НВ**) и влажность завядания растений (**ВЗ**). По двум последним характеристикам можно определить диапазон доступной (продуктивной) влаги.

Оба осадка располагаются в зоне высоких влажностей (более 100% по массе). При этом форма кривых ОГХ является нетрадиционной для почв, однако она характерна для коллоидных тел [6] и торфов. При большой влажности (и, соответственно, низких значениях  $pF$  — примерно до 2,2) влажность при увеличении давления почвенной влаги уменьшается медленно. Характерная точка изменения скорости иссушения соответствует значению  $pF$  примерно 2,17, что, согласно концепции [6] о категориях почвенной влаги, соответствует **КВ**, т.е. области перехода свободной гравитационной влаги в подвижную капиллярную, удерживаемую в почве капиллярными силами. Давление входа воздуха (давление барботирования, характеризующее изгиб на кривой ОГХ) близко по своему значению к давлению, соответствующему **КВ**. Таким образом, при наличии в осадке грави-

тационной влаги, его влажность близка к насыщению.

Вся верхняя часть кривых соответствует областям капиллярной и плёночно-капиллярной влаги, секущая **НВ** проходит выше конечной полученной на графике ОСВП точки. Оба графика располагаются ниже линии, соответствующей **ВЗ**. Причём даже при высоких давлениях влаги (600–800 кПа) при центрифугировании не удаётся извлечь и половины от общего количества влаги в осадках, и конечная равновесная влажность остаётся около 240% для ОСВП и около 150% для ОСВО. Это означает, что в чистом виде в том и другом осадке диапазон доступной растениям влаги близок к нулю, несмотря на высокую (по сравнению с почвами) влажность осадков.

Таким образом, из анализа ОГХ становятся очевидными неблагоприятные гидрофизические свойства осадков — при высокой естественной влажности осадки представляют собой двухфазную систему, обладающую высокой водоудерживающей способностью и низкой влагопроводностью.

Схожие кривые характерны и для смесей осадков с песком с высокой концентрацией осадка (50% и более) и для трёхкомпонентных смесей с аналогичным содержанием осадков (рис. 1-3). Однако нужно заметить, что добавление 50% песка значительно изменяет свойства осадка, происходит смещение всей кривой влево (в область меньших влажностей), но форма ОГХ при этом практически не изменяется.

Что касается песка (рис. 5), то полученная для него ОГХ в целом вполне стандартна для почв лёгкого гранулометрического состава и также отражает его неблагоприятные воднофизические свойства, такие как низкая водоудерживающая способность и высокая влагопроводность. Таким образом, как песок, так

и оба осадка по отдельности обладают неблагоприятными свойствами, противоположны по своим значениям.

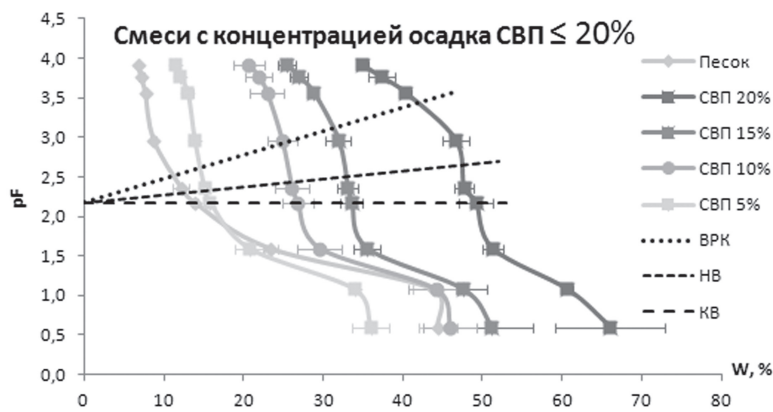
Форма кривых ОГХ при увеличении доли песка в смеси (и, соответственно, уменьшении содержания осадка) изменяется, приобретая постепенно более характерный для почв S-образный вид. При этом значения полной влагоёмкости (**ПВ**) всех смесей с концентрацией осадка не более 20 % близки для ОСВО (ПВ от 35 до 44 %), но различаются для ОСВП (ПВ от 36 до 66 %). Как видно из рис. 6, ПВ для смесей с ОСВО оказалась даже меньше, чем у песка. Таким образом, на водно-физические свойства песка в большей степени оказывает влияние ОСВП, чем ОСВО (при равном процентном содержании обоих осадков).

Сравним основные почвенно-гидрологических константы, полученные на основе кривых ОГХ (табл. 3).

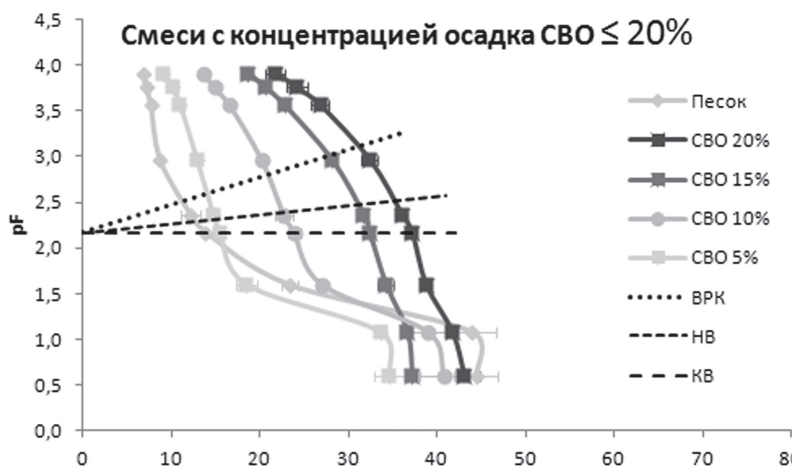
**Таблица 3**

Значения влажностей основных почвенно-гидрологических констант для смесей с разной концентрацией

Объект	КВ, %	НВ, %	ВРК, %
песок	15	13	11
ОСВП 5%	17	16	15
ОСВП 10%	28	26	25
ОСВП 15%	34	32	31
ОСВП 20%	50	47	42
ОСВО 5%	17	15	14
ОСВО 10%	27	25	22
ОСВО 15%	33	31	29
ОСВО 20%	38	35	31



**Рис. 5.** Смесей ОСВП и песка при небольших влажностях.



**Рис. 6.** Смесей ОСВО и песка при небольших влажностях.

Для смесей с невысокой концентрацией осадка можно сделать вывод, что в целом они обладают более благоприятными свойствами, чем осадки и песок по отдельности, однако смеси с концентрацией осадка 5 % улучшают гидрофизические свойства песка весьма незначительно (ОГХ смесей и песка близки). Таким образом, минимальное содержание осадка в смеси, оказывающее заметное влияние на физические свойства песчаных почв, составляет 10 % по сухому веществу.

Что же касается трёхкомпонентных смесей, то, как наиболее благоприятную с точки зрения гидрофизических показателей, можно выделить смесь с содержанием песка 25%. Полная влагоёмкость для неё составляет 61%, КВ – 54%, НВ – 52%, ВРК – 45%.

*Разработка методологии прогнозирования агрофизических свойств почвогрунтов*

Выше были изложены результаты, показывающие, что осадки оказывают благоприятное влияние на повышение влагоёмкости легких грунтов. Это означает, что осадки можно использовать в качестве мелиоранта для улучшения гидрофизических свойств таких грунтов. Учитывая неоднородность гранулометрического состава грунтов, поступающих на предприятия по производству почвогрунтов, необходимо разработать методологию прогнозирования свойств получаемых смесей на основе известных свойств исходных осадков и строительных грунтов. Для этого необходимо определить: 1) какова зависимость гидрофизических свойств почвогрунтов от количества добавляемых осадков и 2) является ли эта зависимость прямой, т.е. изменяются ли основные гидрофизические характеристики почвогрунтов аддитивно-но доли осадков.

### Зависимость КВ, НВ и ВРК от концентрации осадка СВО

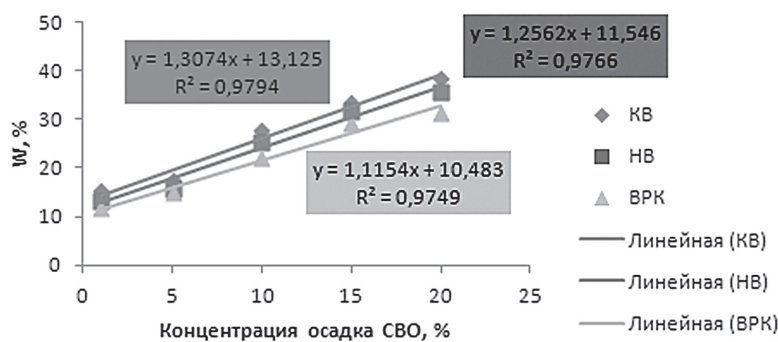


Рис. 7. Аппроксимация зависимости основных почвенно-гидрологических констант от концентрации ОСВО.

### Зависимость КВ, НВ и ВРК от концентрации осадка СВП

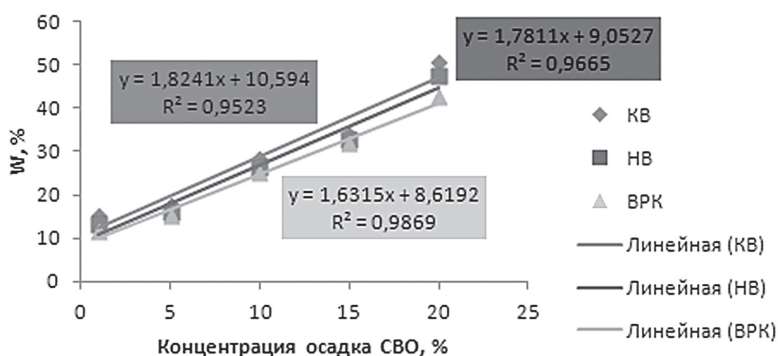


Рис. 8. Аппроксимация зависимости основных почвенно-гидрологических констант от концентрации ОСВП.

### Зависимость КВ от концентрации осадков СВП и СВО

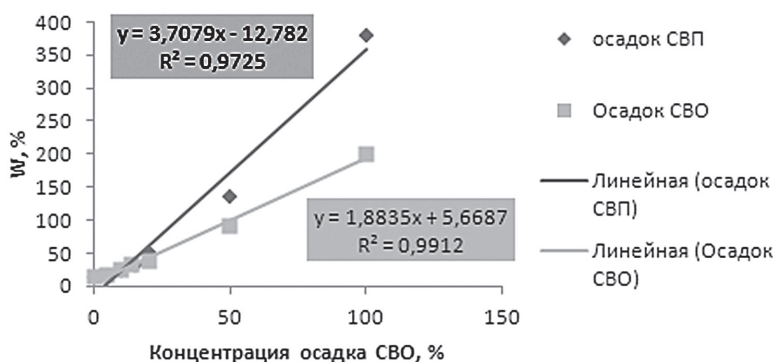


Рис. 9. Аппроксимация зависимости КВ от концентрации ОСВП и ОСВО.

Для проверки аддитивности свойств смесей при различной концентрации осадков были построены графики зависимости основных гидрологических констант (КВ, НВ и ВРК) от концентрации осадков (рис. 7, 8). Графики построены для смесей с содержанием осадков 0, 5, 10, 15 и 20 %, т.к. для смесей с большим содержанием осадков не были получены данные по НВ и ВРК (им соответствуют очень высокие значения давления почвенной влаги).

Из приведённых графиков видно, что зависимости основных почвенно-гидрологических констант от влажностей обоих осадков можно аппроксимировать уравнением прямой с достаточно высокой точностью (квадрат коэффициента вариации  $R^2$  изменяется от 0,95 до 0,99). Данные свидетельствуют о наличии аддитивных свойств у смесей с различными концентрациями ОСВП и ОСВО как минимум в области небольших влажностей. Это позволяет прогнозировать основные гидрофизические свойства смесей, исходя из их состава.

Для зоны больших влажностей аддитивность была оценена по капиллярной влагоемкости, т.к. секущие остальных почвенно-гидрологических констант проходят выше полученной ОГХ. Зависимость КВ от концентрации осадков и результаты её аппроксимации уравнением прямой приведены на рис. 9. Коэффициент вариации в этом случае также достаточно велик. Таким образом, можно утверждать, что КВ, НВ и ВРК почвогрунтов прямо пропорциональны доле осадка в почвогрунте (по сухому веществу).

### Заключение

Проведенное исследование является первым в области методологического обоснования изготовления почвогрунтов. На основе проведенных исследований гидрофизических характеристик ОСВО и ОСВП можно сделать следующие выводы.

- Оба осадка после обезвоживания обладают неблагоприятными гидрофизическими свойствами. При высокой естественной влажности осадки представляют собой двухфазную систему, обладающую высокой водоудерживающей способностью, низкой влагопроводностью, полным отсутствием воздушной фазы и практически полным отсутствием доступной растениям влаги. Такие свойства не позволяют использовать осадки в



чистом виде в качестве субстрата для наземной растительности.

Смеси осадков с легкими по гранулометрическому составу грунтами обладают улучшенными гидрофизическими свойствами (по сравнению с каждым из компонентов в отдельности). Оптимальный диапазон концентраций осадка в смесях с песком с точки зрения гидрофизических свойств от 10 до 20%. Такие смеси обладают хорошей водоудерживающей способностью и потенциалом для структурообразования.

Можно утверждать, что использованный метод анализа основных гидрофизических показателей на основе ОГХ позволяет прогнозировать свойства почвогрунтов, т.к. КВ, НВ и ВРК почвогрунтов прямо пропорциональны доле осадка в почвогрунте (по сухому веществу).

## Литература

1. Мерзлая Г.Е., Афанасьев Р.А. Применение осадков водопроводных станций на удобрение / (по ссылке <http://www.agroxxi.ru/journal/199905/199905008.pdf>).

2. Щеголькова Н.М. Формирование искусственных почвогрунтов в городской среде: новые подходы к решению экологических проблем мегаполисов / Н.М. Щеголькова, А.Я. Ванюшина // Сб. матер. III Междунар. конф. «Современные проблемы загрязнения почв». М.: ф-т почвоведения МГУ, 2010. С. 180-182.

3. Хренов К.Е. Исследование свойств новых почвогрунтов, полученных с применением осадков станций водоподготовки / К.Е. Хренов, М.Н. Козлов, Н.М. Щеголькова, А.Я. Ванюшина, В.А. Грачев // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. №10. С. 20-25

4. Теории и методы физики почв. Коллективная монография. / Под ред. Е.В.Шеина и Л.О.Карпачевского М.: Гриф и К. 2007. 616 с.

5. Вадюнина А.Ф. Методы исследования физических свойств почв. / А.Ф. Вадюнина, Э.А. Корчагина. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.

6. Воронин А. Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во МГУ, 1984.

N.M. Shchegolkova, A.V. Smagin, K.Yu. Rybka

## METHODOLOGICAL ASPECTS OF SOIL ENGINEERING: AGROPHYSICAL PROPERTIES

Predictive methodological approaches to physical properties during soil engineering using urban solid wastes were revealed. It was shown that addition of sludge of water treatment facilities increases water-holding capacity of developed soils. Cultivation of herbs and trees on these soils allows saving up to 50% of water standard for the central Russia. Developed methodological approach of estimation of hydrophysical properties may be applied for soil engineering in any climatic zone and it is especially effective in arid regions.

**Key words:** soils, water-holding capacity of soil, sludge of water treatment facilities, sludge of wastewater treatment facilities

# Результаты **НАТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ** МАЛЫХ ВОДОТОКОВ на мелиорированных ЗЕМЛЯХ РЕГИОНА

**Проведена оценка качества воды водных объектов, находящихся в различных районах на территории Калининградской области. Учтены требования нормативных документов для водных объектов питьевого водоснабжения и рыбохозяйственного значения, даны рекомендации по улучшению качества воды.**

## Введение

**В** водном кодексе РФ [1] и Водной стратегии РФ [2] поставлена задача сокращения антропогенного воздействия на водные объекты и их водосборные территории, предотвращения деградации малых рек. Для решения этой задачи необходим мониторинг малых рек и анализ полученных данных [3, 4].

Цель проведения работ заключалась в оценке качества воды водных объектов, находящихся в различных районах на территории Калининградской области.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- отбор 25 проб воды водных объектов с описанием места отборов, замерами глубины и скорости течения воды в створах отбора;
- проведение химических анализов воды в лабораторных условиях;
- оценка качества воды на основании проведенных исследований с учетом требований нормативных документов для водных объектов питьевого водоснабжения и рыбохозяйственного значения, выдача рекомендаций по улучшению качества воды.

## Материалы и методы исследования

**В** период май — июнь 2012 г. был выполнен отбор проб воды с описанием мест отборов, замерами глубины и скоростей

**Н.Л. Великанов\***,

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры водных ресурсов и водопользования, ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

**В.А. Наумов,**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водных ресурсов и водопользования, ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

**Л.В. Маркова,**

аспирантка, ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

течения воды в створах отбора на следующих 25 водных объектах (табл. 1).

Объекты расположены в 9 административных районах региона, что составляет почти половину области. Зеленоградский р-н омывается водами Калининградского залива с юга, Балтийского моря — с запада и севера, Куршского залива — с северо-запада. Нестеровский р-н расположен в юго-восточной части области, Гусевский — в восточной. Краснознаменский р-н находится на северо-восточной окраине Калининградской обл., граничит с Литовской Республикой по рекам Неман и Шешупе. Озерский и Правдинский р-ны расположены в южной части Калининградской обл., Черняховский р-н — в центральной. Гурьевский р-н территориально расположен вокруг г. Калининграда, частично проходит по Куршскому заливу, южная граница захватывает часть акватории Калининградского залива. По его территории протекает крупнейшая в области р. Преголя, впадающая в Калининградский залив и судоходная на всем протяжении. Славский р-н расположен в северной части Калининградской обл., на северо-западе омывается водами Куршского залива. Полесский р-н расположен в северной части Калининградской обл., на северо-западе омывается водами Куршского залива.

По всем 25 пробам воды были проведены химические анализы в лабораторных условиях с определением содержания: кальция, натрия, фосфора, калия, закисного железа, кислорода свободного, гидрокарбонат-иона, хлоридов, сульфатов, нитратов, БПК<sub>5</sub>, окисляемости перманганатной, аммония, рН, цветности, запаха при 20 °С и 60 °С, привкуса при 20 °С.

Были проведены дополнительные химические анализы воды в лабораторных условиях с определением содержания свинца, меди, ртути, мышьяка на следующих пяти объектах: р. Медвежья; межхозяйственные каналы РВ-2, АН-26, М-39-1; водоприемник р. Немонинка.

\*Адрес для корреспонденции: monolit8@yandex.ru.

**Таблица 1**

Исследованные водные объекты Калининградской области

№объекта	Наименование водотока	Район
1	р. Медвежья	Зеленоградский
2	р. Зеленоградка	Зеленоградский
3	р. Тростянка	Зеленоградский
4	Межхозяйственный канал РВ-2	Нестеровский
5	Межхозяйственный канал РВ-0	Нестеровский
6	Межхозяйственный канал РВ-1-2	Нестеровский
7	р. Туманная	Нестеровский
8	р. Нерпа	Гусевский
9	Межхозяйственный канал П-21	Гусевский
10	р. Веснянка	Краснознаменский
11	Межхозяйственный канал АН-26	Озерский
12	Межхозяйственный канал АУ-18	Черняховский
13	Межхозяйственный канал АН-7	Черняховский
14	р. Голубая	Черняховский
15	р. Полная	Черняховский
16	Межхозяйственный канал ОМ-13	Правдинский
17	р. Гурьевка	Гурьевский
18	р. Прохладная	Гурьевский
19	Межхозяйственный канал М-51	Славский
20	Межхозяйственный канал М-39-1	Славский
21	р. Немонинка	Славский
22	р. Старая Матросовка	Славский
23	р. Большаковка	Славский
24	Межхозяйственный канал М-1	Полесский
25	р. Овражка	Полесский

## Результаты и их обсуждение

Описание мест отбора проб, глубин и скоростей течения воды приведены в табл. 2, результаты анализов в лабораторных условиях — в табл. 3-6.

В соответствии с утвержденной методикой [9] в лабораторных условиях были выполнены дополнительные химические анализы проб воды, отобранных в створах объектов 1, 4, 11, 20, 21. В указанных пробах не обнаружены свинец, медь, ртуть, мышьяк.

*Оценка качества воды с учетом требований нормативных документов*

**А.А. Смирнова,**  
аспирантка,  
ФГБОУ ВПО  
Калининградский  
государственный  
технический уни-  
верситет»

Предельно допустимые концентрации вредных веществ (ПДК), установленные для воды централизованных систем питьевого водоснабжения [5] и водных объектов рыбохозяйственного значения [6], представлены в табл. 7.

В соответствии с рекомендациями [7] в качестве норматива следует использовать наиболее жесткие (минимальные) значения из совмещенных списков ПДК вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов, а также водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Таблица 2

Описание мест отбора проб, глубин и скоростей течения воды

№ объекта	Ширина водотока по урезу воды, м	Глубина, м	Температура воды, град. Цельсия	Скорость течения, м/с	Примечание
1	1,5-3	0,3	14,5	0,2	Берега, заросшие водной растительностью
2	5-6	1	14,0	0,08	Правый берег, заросший водной растительностью, левый — подмыт
3	2,5-5	0,65-1	14,0	.*	Берега, заросшие водной растительностью, имеется ряска
4	1,5	0,1	20,0	-	Русло, свободное от водной растительности
5	0,7	0,1	12,0	0,04	Русло, заросшее водной растительностью, заиленное дно
6	2	0,3-0,4		0,05	Русло, сильно заросшее водной растительностью, заиленное дно, зафиксирован резкий запах сероводорода
7	3-4	0,6	13,0	0,1	Русло, заросшее водной растительностью, заиленное дно
8	1-1,5	0,1-0,2	13,0	0,5	Русло, свободное от водной растительности, берега заросшие
9	1,6-2	0,1-0,5	12,0	-	Русло, заросшее водной растительностью
10	1,5-2	0,25	13,0	0,1	В воде много мусора, хозяйственно-бытовых отходов, веток. Русло, заросшее водной растительностью
11	2-3	-	12,0	-	По берегам растут ивы, бурный поток, заметный запах антропогенного происхождения
12	2-3	0,5	13,0	0,08	Русло очищено, берега окошены.
13	2,2	0,45	14,5	0,2	Русло, частично заросшее водной растительностью
14	7-9		13,0	0,75	Берега, заросшие водной растительностью, бурное течение, порожистое дно
15	2-3	0,4	12,0	0,1	Русло засорено мусором
16	1,5-2	0,25	12,0	-	Берега окошены, характерный запах антропогенного происхождения, дно заилено
17	3	0,85	16,0	0,2	Берега, заросшие камышом
18	24		16,0	0,1	Берега, заросшие камышом
19	8-8,5	0,7	-	-	Русло, сильно заросшее водной растительностью, течение практически отсутствует
20	6-7	-	20,0	-	Берега, частично заросшие растительностью
21	14-15	-	-	-	Русло, частично заросшее водной растительностью, берега заросшие, течение отсутствует
22	10	0,9	21	0,04	Берега, заросшие растительностью
23	2,5-3	0,35	15,0	0,08	Русло, заросшее водной растительностью
24	6-8		20,0	-	Канал частично зарос водной растительностью
25	9-10	0,45	17,0	-	Русло, частично заросшее водной растительностью, берега заросшие, течение отсутствует

Примечание: «-» — параметр не определялся.

Таблица 3

Обобщенные показатели качества воды

№ объекта	Значение pH	Окисляемость перманганатная, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Кислород	
				мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Насыщение, %
1	7,68	10,17	3,37	7,68	83
2	7,81	13,95	3,72	8,47	91
3	7,65	18,14	4,4	5,57	60
4	7,53	25,78	5,82	1,12	11
5	7,22	19,53	3,57	9,47	97
6	7,37	22,94	3,85	0,09	1
7	7,56	23,56	2,57	7,84	80
8	7,24	13,32	2,53	8,72	89
9	7,42	14,09	1,91	7,9	80
10	7,17	10,74	2,29	6,77	69
11	7,15	12,85	6,04	6,8	73
12	8,05	16,27	0,9	7,03	76
13	7,52	39,02	1,92	9,14	93
14	8,09	18,38	1,18	7,75	84
15	7,4	12,08	0,87	7,62	78
16	7,17	15,34	6,96	3,8	41
17	7,8	15,21	4,28	9,61	104
18	7,96	15,27	1,36	8,03	87
19	7,52	37,84	5,79	4,05	45
20	7,61	20,15	4,09	7,31	81
21	7,63	28,93	1,74	6,97	77
22	8,17	14,62	0,88	8,02	89
23	8,01	14,56	0,61	6,23	69
24	7,45	51,03	5,39	6,21	67
25	7,91	12,48	4,57	7,41	78

Таблица 4

Содержание ионов в воде

№ объекта	Сульфаты	Хлориды	Гидрокарбонаты		Кальций	Натрий	Калий
	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>
1	30,7	44,5	342,6	84,5	49,3	6,3	
2	21,3	18,6	286,7	75,4	27,0	3,4	
3	24,3	39,1	412,4	76,9	76,5	9,8	
4	11,7	23,7	596,3	123,8	60,3	7,7	
5	12,8	47,0	558,3	114,5	70,4	9,0	
6	31,0	80,8	628,1	97,2	145,0	18,5	
7	14,1	37,1	488,5	98,7	63,0	8,0	
8	15,0	30,9	507,5	103,4	55,4	7,1	
9	22,6	21,8	483,4	108,9	41,7	5,3	
10	58,3	43,7	440,3	111,2	54,8	7,0	
11	13,2	16,4	393,3	74,6	45,8	5,8	
12	10,3	12,9	392,1	87,1	31,6	4,0	
13	17,9	18,0	414,9	72,3	34,8	4,4	
14	22,7	29,7	380,6	84,8	42,0	5,4	
15	13,2	24,9	409,8	78,5	45,9	5,9	
16	24,4	138,3	520,2	9,7	164,7	21,0	
17	24,6	20,3	281,7	69,3	33,8	4,3	
18	18,9	22,5	340,0	77,0	36,0	4,6	

№ объекта	Сульфаты	Хлориды	Гидрокарбонаты		Кальций	Натрий	Калий
	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>
19	11,5	23,8	411,1	88,6	40,5	5,2	
20	14,9	23,1	329,9	70,0	36,5	4,7	
21	24,3	36,8	342,6	83,7	41,4	5,3	
22	11,3	18,6	418,7	71,5	44,2	5,6	
23	11,3	13,8	530,4	105,7	43,3	5,5	
24	14,7	19,7	360,3	85,8	35,2	4,5	
25	19,9	18,6	479,6	106,1	38,9	5,0	

Таблица 5

Содержание химических веществ в воде

№ объекта	Аммонийный азот, мгN/дм <sup>3</sup>	Азот нитратов, мгN/дм <sup>3</sup>	Фосфор фосфатов, мгP/дм <sup>3</sup>	Железо закисное, мг/дм <sup>3</sup>
1	3,153	0,07	0,244	0,15
2	0,705	0,25	0,272	0,37
3	0,681	0,17	0,372	0,22
4	8,430	0,40	1,401	0,34
5	0,754	0,17	1,182	0,09
6	27,136	0,18	1,720	0,31
7	0,744	0,78	0,318	0,13
8	0,664	0,30	0,116	0,14
9	0,471	0,61	0,155	0,15
10	0,873	4,56	0,164	0,10
11	2,172	0,37	0,315	0,02
12	0,526	0,47	0,116	0,02
13	0,533	1,23	0,077	0,21
14	0,716	0,32	0,153	0,05
15	0,606	0,68	0,112	0,13
16	8,149	0,12	0,480	0,16
17	1,688	0,14	0,319	0,18
18	3,153	0,50	0,177	0,22
19	0,705	0,27	0,040	0,31
20	0,681	0,23	0,067	0,21
21	8,430	0,23	0,026	0,10
22	0,754	0,11	0,029	0,08
23	27,136	0,45	0,059	0,09
24	0,744	0,32	0,138	0,32
25	0,664	0,21	0,037	0,08

Таблица 6

Физические показатели качества воды

№ объекта	Запах при 20 °С		Запах при 60 °С		Привкус при 20 °С интенсивность, баллы; характеристика	Цветность, градусы
	интенсивность, баллы	характеристика	интенсивность, баллы	характеристика		
1	4	отчетливая	3	заметная	3, заметная	60
2	3	заметная	3	заметная	3, заметная	50
3	4	отчетливая	3	заметная	4, отчетливая	60
4	4	отчетливая	4	отчетливая	4, отчетливая	100
5	2	слабая	1	очень слабая	2, слабая	60
6	5	очень сильная	5	очень сильная	5, очень сильная	150
7	2	слабая	2	слабая	2, слабая	50

№ объекта	Запах при 20 °С		Запах при 60 °С		Привкус при 20 °С интенсивность, баллы; характеристика	Цветность, градусы
	интенсивность, баллы	характеристика	интенсивность, баллы	характеристика		
8	3	заметная	3	заметная	2, слабая	30
9	2	слабая	1	очень слабая	2, слабая	20
10	4	отчетливая	3	заметная	3, заметная	40
11	3	отчетливая	2	слабая	2, слабая	60
12	1	очень слабая	2	слабая	1, очень слабая	20
13	2	слабая	2	слабая	2, слабая	50
14	3	заметная	3	заметная	3, заметная	40
15	2	слабая	2	слабая	1, очень слабая	20
16	4	отчетливая	5	очень сильная	4, отчетливая	80
17	3	заметная	3	заметная	3, заметная	60
18	3	заметная	3	заметная	3, заметная	60
19	4	отчетливая	4	отчетливая	3, заметная	60
20	2	слабая	2	слабая	2, слабая	30
21	3	заметная	3	заметная	3, заметная	80
22	2	слабая	3	заметная	2, слабая	20
23	4	отчетливая	3	заметная	3, заметная	100
24	2	слабая	3	заметная	2, слабая	50
25	4	отчетливая	4	отчетливая	3, заметная	30

Превышение норматива (ПДК) по всем показателям, кроме содержания кислорода, вычислялось по формуле

$$\beta_i = \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}, \quad (1)$$

где  $C_i$  – содержание  $i$ -го вещества в воде.

Превышение норматива по содержанию кислорода (для лета  $\text{NN}_{\text{O}_2} = 6 \text{ мг/дм}^3$ ) вычислялось по формуле [7]

$$\beta_{\text{O}_2} = \frac{\text{NN}_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}}. \quad (2)$$

Ни в одной пробе не зафиксировано нарушений норматива по водородному показателю (рН 6-9), превышения ПДК по содержанию в воде хлоридов, сульфатов, калия, кальция, азота нитратов. Превышение ПДК по содержанию натрия зафиксировано только на двух объектах – 6 (1,21) и 16 (1,98).

По другим веществам были зафиксированы многочисленные и существенные превышения нормативов. Ниже они представлены по каждому водному объекту. Индекс загрязнения воды вычислялся по шести показателям (содержание кислорода, БПК<sub>5</sub>, окисляемость перманганатная, азот аммонийный, фосфор фосфатов, железо закисное):

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \beta_i. \quad (3)$$

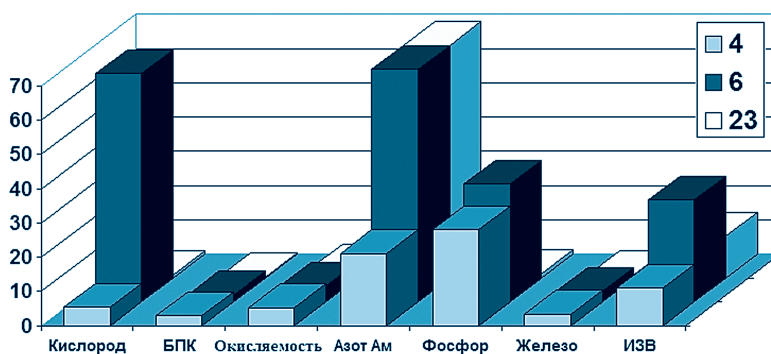


Рис. 1. Кратность превышения нормативов экстремально грязных вод и индекс загрязнения на объектах 4, 6, 23.

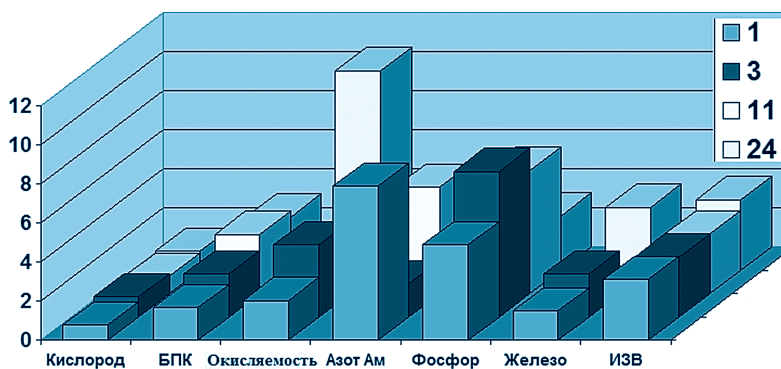


Рис. 2. Кратность превышения нормативов загрязненных вод и индекс загрязнения на объектах 1, 3, 11, 24.

Таблица 7

Пределно допустимые концентрации вредных веществ

№ п/п	Показатель	Единицы измерения	Нормативы ПДК	
			СанПиН [5] 2.1.4.1074-01	Водных объектов рыбохозяйственного значения [6]
Обобщенные показатели				
1	Водородный показатель	ед. рН	6-9	-*
2	Окисляемость перманганатная	мг O <sub>2</sub> /л	5,0	-
3	Растворенный кислород	мг O <sub>2</sub> /л	-	-
4	БПК <sub>5</sub>	мг O <sub>2</sub> /л	2,0	-
Химические показатели				
1	Азот аммонийный	мг/л	-	0,4
2	Азот нитратов	мг/л	-	9
3	Железо закисное	мг/л	0,3	0,1
4	Калий	мг/л	-	50
5	Кальций	мг/л	-	180
6	Сульфаты	мг/л	500	100
7	Хлориды	мг/л	350	300
8	Натрий	мг/л	200	120
9	Фосфор фосфатов	мг/л	-	0,05
Дополнительные химические показатели				
1	Ртуть	мг/л	0,0005	отсутствие
2	Свинец	мг/л	0,03	0,006
3	Мышьяк	мг/л	0,05	0,05
4	Медь	мг/л	1,0	0,001
Органолептические показатели				
1	Запах при 20°С/60°С	баллы	2	-
2	Привкус	баллы	2	-
3	Цветность	градусы	20 (35)	-

\* Примечание: «-» – ПДК по данному веществу в нормативном документе не установлен.

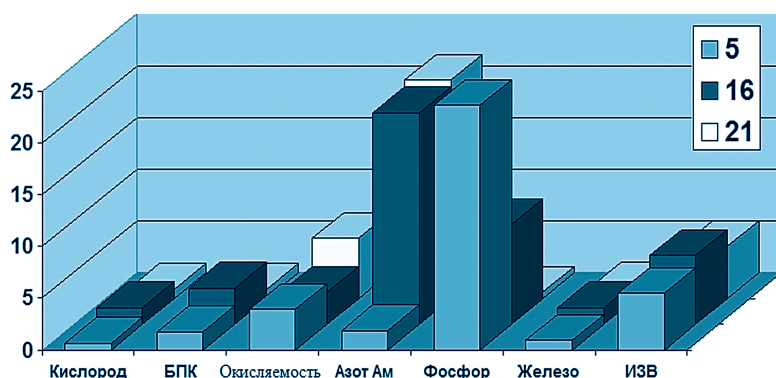


Рис. 3. Кратность превышения нормативов грязных вод и индекс загрязнения на объектах 5, 16, 21.

Результаты расчетов по зависимостям (1) – (3) приведены в табл. 8.

К 5-му классу качества вод (экстремально грязным) отнесены пробы из объектов 4, 6, 23, в которых многократно превышены ПДК по содержанию азота аммонийного и фосфора фосфатов.

Повышение концентрации аммонийного азота указывает на свежее загрязнение. Источниками поступления в водоёмы ионов аммония являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, сточные воды предприятий пищевой и химической промышленности; стоки с полей, на которые были внесены аммонийные удобрения.



Таблица 8

Кратность превышения нормативов и индекс загрязнения воды

№ объекта	Кратность превышения норматива, $v_i$						ИЗВ
	Кислород	БПК <sub>5</sub>	Окисляемость перманганатная	Азот аммонийный	Фосфор фосфатов	Железо закисное	
1	0,78	1,68	2,03	7,88	4,88	1,50	3,12
2	0,71	1,86	2,79	1,76	5,44	3,70	2,71
3	1,04	2,20	3,68	1,70	7,44	2,20	3,04
4	5,36	2,93	5,16	21,1	28,0	3,40	10,9
5	0,63	1,78	3,91	1,88	23,6	0,90	5,45
6	66,7	1,93	4,59	67,8	34,4	3,10	29,7
7	0,77	1,28	4,71	1,86	6,36	1,30	2,71
8	0,69	1,26	2,66	1,66	2,32	1,40	1,66
9	0,76	0,96	2,82	1,18	3,10	1,50	1,72
10	0,89	1,14	2,25	2,18	3,28	1,0	1,79
11	0,88	3,02	2,57	5,43	6,30	0,20	3,06
12	0,85	0,45	3,25	1,32	2,32	0,20	1,40
13	0,66	0,96	7,80	1,32	1,54	2,10	2,40
14	0,77	0,59	3,68	1,79	3,06	0,50	1,73
15	0,79	0,44	2,42	1,52	2,24	1,30	1,45
16	1,58	3,48	3,07	20,4	9,60	1,60	6,62
17	0,62	2,14	3,04	4,22	6,38	1,80	3,03
18	0,75	0,68	3,05	7,88	3,54	2,20	3,02
19	1,48	2,87	7,57	1,76	0,80	3,10	2,93
20	0,82	2,04	4,03	1,70	1,34	2,10	2,01
21	0,86	0,87	5,79	21,1	0,58	1,0	5,03
22	0,75	0,44	2,93	1,88	0,58	0,80	1,23
23	0,96	0,31	2,91	67,8	1,18	0,90	12,3
24	0,96	2,70	10,2	1,86	2,76	3,20	3,61
25	0,81	2,28	2,50	1,66	0,74	0,80	1,46

Основным источником дополнительно поступления фосфатов в природные воды служат бытовые сточные воды, содержащие фосфаты моющих средств и конечных продуктов жизнедеятельности животных и человека; удобрения, смываемыми с полей; городские ливневые стоки.

К 4-му классу качества вод (грязным) отнесены пробы из объектов 5, 16, 21.

К 3-му классу качества вод (загрязненным) отнесены пробы из объектов 1-3, 7, 11, 13, 17-19, 20, 24.

К 2-му классу качества вод (слабо загрязненным) отнесены пробы из объектов: 8, 9, 10, 12, 14, 15, 22, 25. В пробах из объектов 9, 12, 15, 22 нет превышения нормативов по запаху, привкусу, цветности.

Наглядно результаты исследования качества вод по различным классам представлены на рис. 1-3.

#### Ключевые

**слова:** водоток, химический анализ воды, оценка качества воды

#### Заключение

**В** пробах воды не обнаружены свинец, медь, ртуть, мышьяк.

Во всех пробах имеются превышения нормативов (ПДК вредных веществ).

Пробы, отобранные на 3-х объектах (створы 4, 6, 23), отнесены к 5-му классу качества вод (экстремально грязные). Имеют явные признаки загрязнения хозяйственно-бытовыми стоками.

Пробы, отобранные на 3-х объектах (створы 5, 16, 21), отнесены к 4-му классу качества вод (грязные).

Пробы, отобранные на 11 объектах, отнесены к 2-му классу качества вод (загрязненные). На остальных 8 объектах воды классифицированы по 2-му классу качества (слабо загрязненные).

В створах с 5-м (экстремально грязные) и 4-м классом (грязные) качеством вод тре-

буется принять меры к выявлению и устранению несанкционированных хозяйственно-бытовых и промышленных стоков.

Целесообразно разработать меры по увеличению проточности водотоков (скорости, расходы воды) в указанных створах.

## Литература

1. Водный кодекс Российской Федерации. Федеральный закон принят Государственной Думой РФ 12 апреля 2006 года. Действующая редакция закона от 28.12.2010, №420-ФЗ.
2. Водная стратегия Российской Федерации. Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 27 августа 2009, №1235-р. URL: [http://www.meteo.ru/publish\\_law/izdan/docs/236-2.htm](http://www.meteo.ru/publish_law/izdan/docs/236-2.htm).
3. Великанов Н.Л. Особенности мониторинга состояния водотоков рыбохозяйственного значения / Н.Л. Великанов, В.А. Наумов, М.Н. Великанова // Вода: химия, экология. 2012. №3. С. 27-32.
4. Коваленко С.Н. Результаты статистической обработки натурной информации при изучении биогенного загрязнения малых рек, принимающих стоки с мелиорируемых сельскохозяйственных территорий // Природообустройство. 2009. №4. С. 73-77.
5. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01. Утверждены Главным государственным

ным санитарным врачом Российской Федерации 26.09.2001. Зарегистрировано в Министерстве юстиции РФ 31 октября 2001 г., №3011.

6. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах рыбохозяйственного значения. Утверждено приказом Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010, №20. Зарегистрировано в Министерстве юстиции РФ 09.02.2010, №16326.

7. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2307-07 – «Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 19.12.2007, №90. Зарегистрировано в Минюсте РФ 21 января 2008 г., №10923.

8. Руководящий документ РД 52.24.643-2002 «Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям». Утвержден и введен в действие Росгидрометом 03.12.2002 г.

9. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии. ПНД Ф 14.1;2;4.139-98. Утверждено Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 25.06.1998 г.

N.L. Velikanov, V.A. Naumov, L.V. Markova, A.A. Smirnova

## RESULTS OF NATURAL RESEARCHES OF SMALL WATER FLOWS ON RECLAIMED SOILS

Evaluation test of water of aqueous objects which are in various areas of the Kaliningrad region was made. Requirements of standard documents for aqueous objects of drinking water supply and fishery values are considered, recommendations for improvement of water quality are made.

**Key words:** watercourse, water chemical analysis, water evaluation test

# Оценка ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОЗЕР Новосибирской области по ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ ВОДЫ и ПИГМЕНТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ФИТОПЛАНКТОНА

**Исследованы химический состав воды и пигментные характеристики фитопланктона 12 озер Причановского и Сумы-Чебаклинского озерных ландшафтов юга Обь-Иртышского междуречья. По результатам анализа ионного состава, органических и биогенных веществ, а также фотосинтетических пигментов фитопланктона был определен тип воды, трофическое состояние озер, дана оценка качества вод, функционального состояния фитопланктона и озерных экосистем в целом.**

## Введение

**Ю**г Западной Сибири является одним из наиболее заозеренных регионов страны [1, 2]. Здесь насчитывается свыше 12400 водоемов различной степени солености, преимущественно малых размеров [3]. Несмотря на многочисленные достоинства озерных ресурсов (запасы различных солей, береговые отложения песков и глин, сапропелевые отложения и лечебные грязи, наличие на берегах благоприятных мест для отдыха населения и т.д.), они слабо задействованы в производственных процессах и социальной сфере, что объясняется их недостаточной изученностью.

Целью работы являлось исследование химического состава воды и пигментных характеристик фитопланктона разнотипных озер Новосибирской области и оценка их экологического состояния.

## Материалы и методы исследования

**И**сследованные озера расположены в границах Здвинского и Чистоозерного р-нов Новосибирской обл. (табл. 1).

**Л.А. Долматова\***,

кандидат химических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

**А.В. Котовщиков,**

кандидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

Озера имеют различное происхождение котловин и отнесены к Сумы-Чебаклинскому остаточно-озерному ландшафту и Причановскому крупно озерному ландшафту [3]. Площадь водного зеркала каждого из озер не превышает 20 км<sup>2</sup>.

Пробы воды отбирали 25–29 июня 2007 г. в прибрежье (точки №.1) и в центре (точки №.2) озер. Химический состав анализировали по известным методикам [4–7]. Результаты анализа за октябрь 2007 г. и июль 2003 г. получены в Лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ «Верхнеобьрегионводхоз» и использованы для сравнительного анализа. Концентрацию фотосинтетических пигментов определяли стандартным методом [8].

## Результаты и их обсуждение

**Р**езультаты химического анализа проб приведены в табл. 2.

Озерные котловины Причановского ландшафта (Фадиха, Котленок, Широкая Курья) относятся к генетическому типу остаточно-реликтовых озер древнеозерных равнин [4]. По минерализации вода данных озер относится к -мезогалинным солоноватым водам [9], тип воды хлоридно-натриевый [10]. Реакция среды озер слабощелочная. Содержание органических веществ было больше в прибрежье, чем в центре озер. Наблюдали повышенное содержание ионов аммония, нитратов и фосфатов.

Известно [11, 12], что сухой остаток пресных и солоноватых озер имеет тенденцию к увеличению при движении с севера на юг. В исследованных озерах минерализация воды возрастала с севера на юг от 1226 до 3407 мг/дм<sup>3</sup>, отмечено также некоторое нарастание содержания азотсодержащих солей и органических веществ.

\*Адрес для корреспонденции: dolmatova@iwep.ru

Таблица 1

Характеристика пунктов исследования озер Новосибирской обл. 25–29 июня 2007 г.

Название озера	№ точки	Координаты	глубина, м	T, °C	УЭП, $\chi$ , мСм/см
Крутобережное	1.1	N 54°35'01" E 75°55'09"	0,06	21,4	207
	1.2	N 54°35'05" E 75°55'20"	0,25	–*	242
Фатеево	2.1	N 54°36'03" E 75°55'17"	–	–	13,1
	2.2	N 54°36'10" E 75°55'29"	0,60	18,2	12,7
Горькое	3.1	N 54°36'52" E 75°53'56"	–	–	19,7
	3.2	N 54°36'53" E 75°53'55"	–	–	–
Левое Полянково	4.1	N 54°34'52" E 75°55'47"	0,12	22,7	73,0
	4.2	N 54°34'49" E 75°55'47"	0,24	22,2	75,2
Илюбайсор	5.1	N 54°25'21" E 75°41'40"	–	–	15,7
	5.2	N 54°25'19" E 75°41'40"	0,18	21,0	10,5
Дунёнок	6.1	N 54°30'56" E 75°58'24"	0,08	28,1	3,75
	6.2	N 54°30'54" E 75°58'24"	0,37	22,5	2,81
Каменное	7.1	N 54°29'38" E 75°54'26"	0,50	23,1	1,73
	7.2	N 54°29'34" E 75°54'32"	1,20	22,2	1,64
Абушкан	8.1	N 54°41'20" E 76°12'42"	0,14	21,0	8,64
	8.2	N 54°41'19" E 76°12'39"	0,54	21,0	8,60
Чебаклы	9.1	–	0,14	28,5	121
	9.2	N 54°37'56" E 76°50'45"	0,50	23,7	118
Фадиха	10.1	–	0,60	25,2	2,26
	10.2	N 54°36'35" E 78°13'15"	0,50	25,5	2,22
Котленок	11.1	N 54°34'04" E 78°17'58"	0,20	27,7	2,65
	11.2	N 54°34'05" E 78°17'56"	0,60	23,1	2,62
Широкая Курья	12.1	N 54°34'06" E 78°09'12"	0,50	21,6	5,45
	12.2	–	1,00	22,4	5,48

\* Примечание: «–» — нет данных.

Сезонные изменения солености озерных вод связаны с водным балансом, главным образом, с изменением объема водных масс озера от весны к зиме. В октябре 2007 г. минерализация воды в исследуемых озерах Причановского ландшафта также возрастала с севера на юг от 1934 до 4425 мг/дм<sup>3</sup>. Тип вод не изменился по сравнению с июлем. Наблюдали снижение концентрации биогенных веществ.

Озера Сумы-Чебаклинского ландшафта (Чебаклы, Абушкан, Горькое, Дунёнок, Крутобережное, Фатеево, Левое Полянково, Илюбайсор и Каменное). Для этих озер не выявлена зависимость химического состава вод от географической зональности. Минерализация озер летом 2007 г. колебалась в широком интервале от  $\beta$ -мезогалинных солоноватых вод (озера Дунёнок, Каменное, Абушкан) до ультрагалинных соленых вод (озера Левое Полянково, Чебаклы, Крутобережное). Тип воды этих озер — хлоридно-натриевый [10]. Водородный показатель изменялся от нейтрального (озера Дунёнок и Каменное) до сильно щелочного (оз. Абушкан). Перманганатная окисляемость озер высокая и изменялась от 10,9 до 135,2 мг О/дм<sup>3</sup>. Наблюдали повышенное содержание биогенных веществ с наибольшими значениями в оз. Крутобережное.

Сравнительный анализ полученных нами данных о концентрации биогенных веществ в некоторых озерах (Абушкан, Чебаклы, Фатеево, Горькое, Крутобережное) и данных Лаборатории ФГУ «Верхнеобьрегионводхоз» за другие годы и сезоны показал, что в октябре 2007 г. наблюдали повышение концентрации фосфатов (0,32–4,55 мг/дм<sup>3</sup>) и иногда нитратов (озера Абушкан, Чебаклы — 5,74–8,00 мг/дм<sup>3</sup>), содержание же ионов аммония в 2007 г. было меньше осенью, чем летом. В июле 2003 г. были отмечены высокие концентрации ионов аммония и нитратов в оз. Чебаклы (15,1 и 17,9 мг/дм<sup>3</sup>). Минерализация воды озер осенью 2007 г. и летом 2003 г. была выше (до 250924 и 362551 мг/дм<sup>3</sup>) по сравнению с летом 2007 г.

В табл. 3 приведены типы вод исследованных озер по химическому составу, дана оценка трофического состояния и качества вод по содержанию минеральных форм азота и органических веществ.

Содержание основного фотосинтетического пигмента фитопланктона — хлорофилла *a* — является интегральным и доступным показателем уровня развития водорослей, трофического состояния водоема и качества

Таблица 2

Химический состав воды озер Новосибирской области 25–29 июня 2007 г.

Озеро	№ точки	pH	Окисляемость, мг О/дм <sup>3</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг P/дм <sup>3</sup>	мг N/дм <sup>3</sup>				мг/дм <sup>3</sup>				жесткость, °Ж	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	ΣNa <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Сумма ионов, Σи
					NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							
Крутобережное	1.1	7,50	135	0,62	11,0	0,015	4,31	486	70900	19333	775	9246	40295	141071			
	1.2	7,50	131	0,65	7,29	0,012	3,59	481	70014	18667	775	9058	39708	138730			
Фатеево	2.1	7,90	17,8	0,02	0,99	0,036	0,94	337	3900	800	129	408	2309	7889			
	2.2	8,20	*	<0,02	1,43	0,027	1,11	439	4254	104	98,0	363	2364	12322			
Горькое	3.1	8,40	–	0,06	0,79	0,069	1,76	366	7125	173	106	564	3972	12316			
	3.2	8,50	18,6	–	–	–	–	256	6171	1040	114	677	3467	11725			
Левое Полянково	4.1	8,75	59,2	0,02	3,94	<0,006	0,31	309	21979	4067	124	1843	13803	42132			
	4.2	8,85	62,4	<0,02	2,96	<0,006	1,34	348	21625	3625	119	1884	13262	40873			
Илбайсор	5.1	8,80	23,4	<0,02	2,56	<0,006	1,96	481	4467	488	51,0	343	2836	8678			
	5.2	8,80	16,1	<0,02	2,46	<0,006	1,31	405	3040	350	58,0	240	1929	6031			
Дунёнок	6.1	7,60	36,4	0,21	3,65	<0,006	1,48	589	833	88,0	41,0	91,0	640	2294			
	6.2	7,05	38,6	0,12	1,97	<0,006	2,13	457	629	137	40,0	73,0	505	1854			
Каменное	7.1	7,05	26,9	<0,02	1,97	<0,006	0,82	371	372	19,0	33,0	42,0	298	1141			
	7.2	6,91	22,6	0,02	1,38	<0,006	0,68	359	355	14,0	33,0	41,0	281	1088			
Абулшкан	8.1	9,70	12,0	<0,02	1,58	<0,006	0,82	621	2096	260	8,00	290	1266	4547			
	8.2	9,95	10,9	<0,02	2,56	<0,006	1,68	598	2408	244	10,0	326	1265	4862			
Чебаклы	9.1	8,50	112	0,02	3,20	<0,006	1,68	1468	38641	10357	52,0	4726	23475	78730			
	9.2	8,52	123	<0,02	4,83	0,006	3,12	1465	38109	11429	52,0	4639	23836	79551			
Фадиха	10.1	6,85	24,6	0,25	5,12	<0,006	0,14	297	416	168	72,0	91,0	228	1280			
	10.2	7,67	16,6	0,26	2,91	<0,006	0,91	277	409	153	62,0	89,0	224	1226			
Котленок	11.1	7,45	45,6	0,07	4,04	<0,006	1,34	584	532	116	72,0	89,0	406	1811			
	11.2	7,80	35,2	0,05	2,76	<0,006	1,48	564	517	86,0	72,0	88,0	374	1711			
Широкая курья	12.1	8,00	36,1	0,21	4,24	<0,006	2,17	754	1257	290	83,0	245	744	3389			
	12.2	8,15	34,7	0,13	3,47	<0,006	1,83	755	1285	260	72,0	232	790	3407			

\* Примечание: «–» – нет данных.

**Таблица 3**

Тип вод и экологическое состояние озер по химическому составу воды

Озеро	Тип вод		Категория трофности (разряд) [9]	Разряд качества воды [9]
	по степени минерализации [9]	по ионному составу [10]		
Крутобережное	ультрагалинные	хлоридно-натриевые III типа	гипертрофная	предельно грязная
Фатеево	α-мезогалинные	хлоридно-натриевые III типа	эвполитрофная — политрофная	умеренно загрязненная — сильно загрязненная
Горькое	α-мезогалинные	хлоридно-натриевые III типа	эвполитрофная — политрофная	умеренно загрязненная — сильно загрязненная
Левое Поляново	ультрагалинные	хлоридно-натриевые III типа	мезоэвтрофная — гипертрофная	достаточно чистая — предельно грязная
Илюбайсор	α-мезогалинные	хлоридно-натриевые III типа	политрофная — полигипертрофная	сильно загрязненная — весьма грязная
Дунёнок	β-мезогалинные	хлоридно-натриевые II-III типа	политрофная — гипертрофная	сильно загрязненная — предельно грязная
Каменное	β-мезогалинные	хлоридно-натриевые I типа	эвтрофная — гипертрофная	слабо загрязненная — предельно грязная
Абушкан	β-мезогалинные	хлоридно-натриевые III типа	эвполитрофная — полигипертрофная	умеренно загрязненная — весьма грязная
Чебаклы	ультрагалинные	хлоридно-натриевые III типа	политрофная — гипертрофная	сильно загрязненная — предельно грязная
Фадиха	β-мезогалинные	хлоридно-натриевые III типа	эвполитрофная — гипертрофная	умеренно загрязненная — предельно грязная
Котлёнок	β-мезогалинные	хлоридно-натриевые II типа	эвтрофная — гипертрофная	слабо загрязненная — предельно грязная
Широкая Курья	β-мезогалинные	хлоридно-натриевые III типа	эвполитрофная — гипертрофная	умеренно загрязненная — предельно грязная

воды [9, 13-15]. Для оценки функционального состояния сообщества водорослей используют относительные пигментные показатели — пигментный индекс и пигментное отношение, выраженные через отношение оптических плотностей ацетонового экстракта в соответствующих максимумах поглощения  $E_{430}/E_{664}$  [16] и  $E_{480}/E_{664}$  [17]. Содержание деградированных форм хлорофиллов фитопланктона (феопигментов) также характеризует функциональную активность и физиологическое состояние сообщества фитопланктона [18].

Содержание хлорофилла *a* в воде озер, а также относительные пигментные показатели фитопланктона в озерах изменялись в широких пределах (табл. 4).

Далее нами дана оценка экологического состояния озер по пигментным характеристикам фитопланктона на основе существующих классификаций и шкал (табл. 5).

## Заключение

Исследованные в летний период 12 озер Причановского и Сумы-Чебаклинского озерных ландшафтов юга Обь-Иртышского

**Ключевые слова:** озера, экологическое состояние, качество воды, ионный состав, фотосинтетические пигменты

междуречья различны по минерализации, которая колеблется от β-мезогалинных соленоватых до ультрагалинных соленых вод. Химический состав воды озер однотипен, все они относятся к хлоридно-натриевым водам. Для озер Причановского ландшафта соблюдается подчиненность химического состава воды географической зональности. Сравнительный анализ данных по некоторым исследованным озерам, полученных летом и осенью 2007 г. и летом 2003 г., показал их сезонную и межгодовую динамику.

Качество воды, оцененное по химическим показателям (содержание минеральных форм азота и органического вещества) оказалось значительно ниже, чем по содержанию хлорофилла *a* фитопланктона. По химическим показателям все исследованные озера отнесены к разрядам сильно загрязненная — предельно грязная, их категория трофности соответствует эвтрофной и гиперэвтрофной. По содержанию хлорофилла *a* картина более разнообразная. Наиболее загрязненными являются гиперэвтрофные озера Фатеево, Фадиха и Широкая Курья, а озера Илюбайсор, Дунёнок и Абушкан попадают в разряд предельно чистых вод. Экосистема

Таблица 4

Пигментные характеристики фитопланктона озер Новосибирской области 25–29 июня 2007 г.

Озеро	Точка	Хлорофилл <i>a</i> , мг/м <sup>3</sup>	Пигментный индекс (E <sub>430</sub> /E <sub>664</sub> )	Пигментное отношение (E <sub>480</sub> /E <sub>664</sub> )	Феопигменты, %
Крутобережное	1.1	13,2	3,0	1,7	–
	1.2	11,7	3,3	2,0	8,2
Фатеево	2.1	61,0	3,2	1,8	60,0
	2.2	82,1	3,1	1,7	42,9
Горькое	3.1	20,3	4,6	3,1	67,0
	3.2	13,0	2,9	1,9	28,6
Левое Полянново	4.1	5,8	2,6	1,6	19,6
	4.2	7,5	2,5	1,5	7,6
Сумы	5.1	2,4	5,0	3,0	–
	5.2	3,0	5,1	3,2	4,8
Дунёнок	6.1	1,4	3,0	0,3	52,4
	6.2	7,9	2,5	0,9	64,3
Каменное	7.1	12,7	2,1	0,7	58,5
	7.2	15,4	2,3	1,2	1,5
Абушкан	8.1	2,8	5,8	3,4	4,8
	8.2	3,4	7,3	4,7	–*
Чебаклы	9.1	14,9	3,1	1,7	–
	9.2	7,1	5,0	3,2	–
Фадиха	10.1	41,3	2,1	0,8	27,9
	10.2	18,5	2,2	0,9	46,8
Котлёнок	11.1	5,7	3,2	1,3	57,7
	11.2	12,6	2,3	0,9	36,2
Широкая Курья	12.1	29,9	2,0	0,7	30,5
	12.2	30,9	2,0	0,7	31,3

\* Примечание: «–» – нет данных.

оз. Фатеево находится в состоянии экологического бедствия, но необходимы дальнейшие наблюдения для выявления стабильности или нестабильности этого состояния. Наиболее благоприятное функциональное состояние фитопланктона наблюдается в озерах различного трофического состояния: Дунёнок, Каменное, Фадиха, Котленок, Широкая Курья. Старение сообщества водорослей при дефиците азотного питания отмечено в озерах Илюбайсор и Абушкан.

Таким образом, наши исследования показали, что оценка экологического состояния озер по разным критериям отличается. По содержанию минеральных форм азота и органических веществ вода озер является более грязной, чем по содержанию хлорофилла, что объясняется повышенной мине-

рализацией озер и свидетельствует о несбалансированности экосистемы с перевесом в сторону трофических веществ. Это необходимо учитывать при мониторинге, хозяйственном и рекреационном использовании солоноватых озер.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ИВЭП СО РАН: к.б.н. Безматерных Д.М., Соколовой М.И. за помощь в отборе проб воды и к.б.н. Ермолаевой Н.И. за помощь в обсуждении материалов статьи.*

## Литература

1. Белецкая Н.П. Об озерности Западно-Сибирской равнины // Водные ресурсы. 1985. №1. С. 166–170.
2. Белецкая Н.П. Озерные районы Западно-Сибирской равнины // Рельеф Западно-Сибирской равнины. Новосибирск: Наука, СО АН СССР. 1988. С. 93–99.
3. Савченко Н.В. Озера южных равнин Западной Сибири. Новосибирск.: Изд-во СО РАН, 1997. 183 с.
4. Руководство по гидрохимическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1973. С. 351–373.
5. Методы исследования качества воды водоемов / Под ред. А.П. Шицковой. М.: Медицина, 1990. 400 с.
6. ПНД Ф 14.1.2.99-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержания гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом. М.: Госком РФ по охране окружающей среды, 1997. 13 с.
7. РД 33 -5.3.04-96. Качество вод. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом с солью серебра. М.: Роскомвод, 1996. 16 с.
8. ГОСТ 17.1.4.02-90. Государственный контроль качества воды. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла «а». М.: Изд-во стандартов, 2003. С. 587–600.
9. Оксийок О.П. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши / О.П. Оксийок, В.Н. Жукинский, Л.П. Брагинский, П.Н. Линник, М.И. Кузьменко, В.Г. Кленус // Гидробиол. журн. 1993. №29 (4). С. 62–76.
10. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1953. 295 с.
11. Поползин А.Г. Зональная типология озер юга Обь-Иртышского бассейна // Вопросы гидроло-

**Таблица 5** Характеристика экологического состояния озера по содержанию хлорофилла а и относительным пигментным характеристикам фитопланктона

Озеро	Трофическое состояние [13]	Разряд качества воды [9]	Состояние экосистемы в целом [19]	Оценка кризисности экосистемы [20]	Оценка функционального состояния фитопланктона [17, 21, 22]
Крутобережное	эвтрофное	вполне чистая	относительно удовлетворительное переходное	природно-чистые воды	нормальное функционирование с преобладанием живых клеток при умеренном дефиците азотного питания
Фатеево	гиперэвтрофное	умеренно загрязненная – сильно загрязненная	экологическое бедствие	на пороге перехода в кризисное состояние	нормальное функционирование при невысоком содержании живых клеток и умеренном дефиците азотного питания
Горькое	эвтрофное	вполне чистая – достаточно чистая	относительно удовлетворительное переходное	способна к самоочищению до природного фона	нормальное функционирование с переходом на старение при невысоком содержании живых клеток и умеренном (сильном) дефиците азотного питания
Левое Полянково	мезотрофное	очень чистая	относительно удовлетворительное	природно-чистые воды	нормальное функционирование с преобладанием живых клеток при умеренном дефиците азотного питания
Илlobайсор	олиготрофно-мезотрофное	предельно чистая	относительно удовлетворительное	природно-чистые воды	старение сообщества, сильный дефицит азотного питания
Дунёнок	олиготрофно-мезотрофное	предельно чистая – очень чистая	относительно удовлетворительное	природно-чистые воды	нормальное функционирование с преобладанием жизнеспособных активных клеток при отсутствии дефицита азотного питания
Каменное	эвтрофное	вполне чистая	относительно удовлетворительное переходное	природно-чистые воды	нормальное функционирование, преобладание жизнеспособных активных клеток, отсутствие дефицита азотного питания
Абушкан	мезотрофное	предельно чистая	относительно удовлетворительное	природно-чистые воды	сильное старение сообщества, сильный дефицит азотного питания
Чебаклы	мезотрофно-эвтрофное	очень чистая – вполне чистая	относительно удовлетворительное переходное	природно-чистые воды	нормальное функционирование с переходом на старение при умеренном (сильном) дефиците азотного питания
Фадиха	эвтрофно-гиперэвтрофное	достаточно чистая – слабо загрязненная	относительно удовлетворительное переходное в чрезвычайную экологическую ситуацию	способна к самоочищению до природного фона с угрозой перехода в кризисное состояние	нормальное функционирование, преобладание жизнеспособных активных клеток, отсутствие дефицита азотного питания
Котлёнок	мезотрофно-эвтрофное	очень чистая – вполне чистая	относительно удовлетворительное переходное	природно-чистые воды	нормальное функционирование, преобладание жизнеспособных активных клеток, отсутствие дефицита азотного питания
Широкая Курья	гиперэвтрофное	слабо загрязненная	на грани чрезвычайной экологической ситуации	угроза перехода в кризисное состояние	нормальное функционирование, преобладание жизнеспособных активных клеток, отсутствие дефицита азотного питания



гии Западной Сибири. Новосибирск: Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1965. С. 13–43.

12. Никольская Ю.П. Процессы солеобразования в озерах и водах Кулундинской степи. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1961. 181 с.

13. OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) (1982) Eutrophication of waters. Monitoring assessment and control. Final report. OECD Cooperative Programme on monitoring of Inland Waters (Eutrophication Control), Environment Directorate. Paris, 1982. 154 p.

14. Грифонова И.С. Оценка трофического статуса водоемов по содержанию хлорофилла «а» в планктоне // Методические вопросы изучения первичной продукции планктона внутренних водоемов. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. С. 158–166.

15. Минеева Н.М. Растительные пигменты как показатели биомассы фитопланктона // Альгология. 2011. Т. 21. №3. С. 385–395.

16. Margalef R. Correlations entre certain caracteres synthetiques des populations de phytoplankton // Hydrobiologia. 1961. V. 18. P. 155–164.

17. Watson R.A. An algal pigment ratio as an indicator of the nitrogen supply to phytoplankton in three Norfolk broads / Watson R.A., Osborne P.L. // Freshwater Biol. 1979. V. 9. №6. P. 585–594.

18. Клайн Н.П. Оценка качества воды малых рек по содержанию хлорофилла / Н.П. Клайн, Г.А. Виноградов // Биология внутренних вод. 2002. №1. С. 56–61.

19. Критерии оценки экологической ситуации территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации или зон экологического бедствия. Мин. экологии и природных ресурсов РФ. М.: Минприроды, 1992. 50 с.

20. Баринаева С.С. Биоразнообразие водорослей-индикаторов окружающей среды. / С.С. Баринаева, Л.А. Медведева, О.В. Анисимова. Тель-Авив: Pilies Studio, 2006. 500 с.

21. Бульон В.В. Закономерности первичной продукции в лимнических экосистемах. СПб.: Наука, 1994. 222 с.

22. Минеева Н.М. Растительные пигменты в воде Волжских водохранилищ. М.: Наука, 2004. 156 с.

L.A. Dolmatova, A.V. Kotovshchikov

## EVALUATION OF ECOLOGICAL STATE OF LAKES IN THE NOVOSIBIRSK REGION USING WATER CHEMICAL COMPOSITION AND PHYTOPLANKTON PIGMENT CHARACTERISTICS

Water chemical composition and phytoplankton pigment characteristics of 12 lakes of the Prichanovskii and the Sumy-Chebaklinskii lake landscapes of south of the Ob-Irtysh interstream area were studied. Evaluations of water quality, phytoplankton function state and totally lakes were given and water type, trophic state were determined using composition analysis of ions, organic and biogenic substances.

**Key words:** lakes, ecological state, water quality, ionic composition, photosynthetic pigments

# Аэробная **БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА** СТОЧНЫХ вод в УСЛОВИЯХ ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ АКТИВНОГО ИЛА.

## I. Гранулообразование активного ила при очистке модельных стоков

**Исследовалось гранулообразование аэробного активного ила в условиях очистки модельных стоков в отъемно-доливном режиме. Гранулы ила образуются в наибольшем количестве и с наибольшей скоростью при создании селективных условий для гранулирующих микроорганизмов, в отсутствие лимитирования растворенного кислорода в среде, при уровне ХПК в сточной воде от 400 до 5000 мг/л, в диапазоне pH 7–8,5. Показано, что пассирование активного ила к сублетальным дозам пероксида водорода способствует гранулообразованию и стабилизации новообразованных гранул.**

### Введение

Один из путей совершенствования аэробной биологической очистки сточных вод связан с управлением качеством активного ила (АИ) с целью поддержания его высокой окислительной способности, уменьшения вспухаемости и пенообразования в аэротенках, улучшения седиментационных свойств во вторичном отстойнике, адгезии ила при очистке на биофильтрах и в биотенках и, напротив, снижения адгезионных, адсорбционных свойств при очистке, например, в мембранных биореакторах, для которых проблема загрязнения АИ и, как следствие, снижение проницаемости мембран является приоритетной [1, 2]. В этой связи определенный интерес могут представлять возможности формирования в очищаемой среде гранулированного ила. Получение стабильных микрогранул ила при непрерывной аэрации среды и отсутствии лимитирования процесса биологической очистки поступлением кислорода внутрь таких микрогранул позволило бы существенно по-

**А.Е. Кузнецов\***,  
кандидат технических наук, доцент,  
заместитель заведующего кафедрой биотехнологии, ФГБОУ ВПО  
Российский химико-технологический университет им.  
Д.И. Менделеева  
**Д.В. Колотилин**,  
научный сотрудник  
лаборатории №19,  
ООО Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий  
(«НИИЭМИ»)

высить производительность аэробных реакторов с минимальным выносом взвешенных веществ из реакторов и вторичных отстойников, обеспечить повышение качества очистки и хорошие фильтрационные свойства ила при его обезвоживании.

Гранулированный ил самообразуется в аэробных реакторах современных конструкций (USBR — Upflow Sequence Bioreactor, EGSBR — Expanded Granular Sludge Bed Reactor) [3, 4]. Гранулообразование возможно с участием относительно медленно растущих микроорганизмов при нитрификации, окислении сульфидов, при определенном гидродинамическом режиме. Гранулы ила размером 1–5 мм могут образовываться и в аэробных непроточных и в проточных условиях при окислении органических веществ. Гранулы ила образуются при работе SB-реактора с попеременным чередованием аэрации, осаднения ила, слива части осветленной воды, добавлении новой порции исходной воды и без механического перемешивания, разрушающего новообразующиеся гранулы [5–9]. Аэробные гранулы намного полнее удаляют загрязнения воды, выдерживают изменение нагрузки [6], практически не образуют избыточной биомассы [8]. Однако гранулы, образованные в SBR (Sequencing Batch Reactor), как правило, нестабильны и распадаются через 2–3 месяца с момента новообразования.

Имеются некоторые данные о возможности образования гранул аэробного ила в проточных условиях [11]. Гранулы образуются в режиме восходящего потока, аналогичном используемому в реакторе со взвешенным слоем загрузки с фиксированной био пленкой. В таких постоянно строго аэробных условиях стабильный гранулированный ил, как и в SBR, не удается получить [6, 11]. Нестабильные аэробные микробные гранулы распадаются по неизвестным пока при-

\*Адрес для корреспонденции: ae-kuz@yandex.ru

чинам [6-10], время их существования может составлять от недели до трех месяцев, и ясно, что на стабильность аэробных гранул влияет множество неучтенных факторов, роль которых необходимо выявить.

Таким образом, крайне интересным представляется выяснение условий образования и поддержания стабильности гранул ила на основе аэробных ассоциаций микроорганизмов. Если бы удалось найти и обеспечить условия формирования гранул АИ в аэробном и непрерывном проточном режиме, то можно было бы существенно улучшить показатели работы аэробных биореакторов. В этой связи целью наших исследований было выяснение условий формирования гранул аэробного ила, их влияния на формирование и стабильность гранул и качество очистки.

## Материалы и методы исследования

### Исходный АИ

Использовались:

1) АИ №1, отобранный из очистных сооружений Вороновского завода по переработке солода (ВЗПС, пос. Вороново, Московская обл.); активность ила постоянно поддерживалась путем пересевов на стоки ВЗПС или модельный сток и аэрирования ила со стоком в колбах на качалке;

2) АИ №2, полученный смешением образцов ила, отобранных из городской канализационной системы, эвтрофицированного и неэвтрофицированного прудов, речного ила, АИ аэротенка городских очистных сооружений; активность ила постоянно поддерживалась путем пересевов на модельный сток и аэрирования ила со стоком в колбах на качалке.

### Модельные стоки

Использовались:

1) Модельный сток пивоварения (сток №1), приготовленный разбавлением пива «Балтика 0», ХПК 1000 мг/л.

2) Сток переработки сои (сток №2), полученный из соевого лепестка экстракцией этанолом для извлечения углеводов. Этанол из полученного экстракта отгонялся. Полученная после отгонки этанола меласса разбавлялась в 20 раз и подвергалась аэробной ферментации с использованием дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* раса XII. Полученная после ферментации суспензия фуговалась для отделения дрожжей.

**Н.С. Хохлачев**, аспирант, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И.

Менделеева

**С.В. Калёнов**, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И.

Менделеева

**О.С. Занина**, студентка, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И.

Менделеева

Надосадочная жидкость представляла собой сток с ХПК 10000–15000, рН 4,0–5,0.

3) Модельный хозяйственно-бытовой сток (сток №3), полученный смешением отвара водных вытяжек из отмеренных количеств продуктов питания с ХПК  $400 \pm 50$  мгО<sub>2</sub>/л, РО<sub>4</sub><sup>3-</sup>  $5 \pm 1$  мг/л, N<sub>общ.</sub>  $25 \pm 3$  мг/л, рН  $8 \pm 0,5$ .

4) Сток лабораторного UASB-реактора (сток №4), на вход которого подавался модельный сток №1 на основе пива «Балтика 0». Характеристика стока №4 приведена в табл. 1.

### Методика пересева образцов АИ

Формирование гранул аэробного ила изучалось в периодических условиях с циклическим режимом очистки подобно тому, как это осуществляется в SB-реакторах.

Аэробный ил культивировали при аэрации на шейкере при 180–200 об/мин в конических колбах объемом 250 мл при рабочем объеме иловой взвеси 100 мл при температуре 20–25 °С, рН 6,8–8,5. Объем исходного посевного материала, представляющего отстоявшийся осадок хлопьев ила, составлял 30 мл. Для поддержания активности ила пересевы проводились, как правило, 1 раз в 4–7 сут. В ходе пересева содержащую ил среду переносили в мерный цилиндр, отстаивали в течение 5–10 мин., затем сливали 60–70 мл надосадочной жидкости. Осевший ил заливали новой порцией сточной воды до объема 100 мл, переносили обратно в коническую колбу и ставили на шейкер.

В ходе культивирования определяли рН, концентрацию АИ, содержание ХПК бихроматным методом [12], морфологию хлопьев

Таблица 1

Характеристика модельного стока №4 после лабораторного UASB-реактора

Показатель	Значение
рН	6,2–6,5
ХПК, мг/л	2100–3000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N, мг/л	14–33
N <sub>общ.</sub> , мг/л	110–150
P <sub>общ.</sub> , мг/л	46–50
Углеводы (моносахара в пересчете на глюкозу), мг/л	200–250
Сухой остаток, мг/л	3500–4000

и новообразующихся гранул АИ под микроскопом с получением микрофотографий ила. В качестве характеристики гранул использовался диаметр гранул и их цвет.

При изучении влияния условий очистки на формирование и стабильность гранул и качество очистки проверялась, в том числе, возможность повышения степени очистки и стабильности гранул при внесении пероксида водорода в сточную воду. Ранее нами было показано, что внесение  $H_2O_2$  в ферментационную среду или в сточную воду в определенных условиях может улучшить показатели ферментации и процесса биологической очистки [13–15]. Учитывая также, что в распаде гранул аэробного ила важную роль может играть дефицит кислорода во внутренних зонах гранул, можно было бы ожидать стабилизации размера гранул аэробного ила при внесении  $H_2O_2$ , что увеличило бы продолжительность эффективной жизнедеятельности гранулообразующего консорциума.

Для изучения влияния  $H_2O_2$  на очистку и гранулообразование путем последовательных пересевов (пассирований) вели контрольные линии АИ — без добавления и с добавлением  $H_2O_2$ . В последнем случае через определенное количество пересевов получали АИ, более устойчивый к внесению пероксида, по сравнению с контрольным, непассированным илом. Пероксид водорода вносили в среду по ходу процесса в дозах 100–200 мг/л в виде 10 %  $H_2O_2$ . Каждая линия поддерживалась в нескольких повторностях. Температура, аэрация, объем среды и колб, условия освещения во всех линиях были одинаковы. Другие компоненты вносили в зависимости от целей эксперимента.

#### Оборудование

Для аэрации использовались шейкеры Ш8 с термостатом Т8 (НПФ «Флоби», г. Москва), Heidolph Unimax 2010. В шейкере Ш8 перемешивание среды осуществляется за счет сложного орбитального движения платформы с колбами в горизонтальной и вертикальной плоскости. В шейкере Heidolph Unimax 2010 перемешивание среды осуществляется за счет орбитального движения платформы только в горизонтальной плоскости.

Значения рН измерялись рН-метром SevenCompact рН/Ion S220, Mettler Toledo. Морфология АИ изучалась с помощью оптического микроскопа Микромед-2 (вариант 2-20), 100x10 иммерсионный объектив.

**Ключевые слова:** активный ил, аэробные гранулы, биологическая очистка

## Результаты и их обсуждение

Основные эксперименты проводили с модельным стоком №1 на основе пива «Балтика 0» при ведении 4-х линий АИ №1, исходно взятого из очистных сооружений ВЗПС:

Линия 1 — контрольная без добавления  $H_2O_2$ .

Линия 2 — с добавлением 100 мг/л  $H_2O_2$ .

Линия 3 — с добавлением 200 мг/л  $H_2O_2$ .

Линия 4 — с добавлением 7,5 мг/л  $Mn^{2+}$ .

Уже после 2–3 циклов (пассирований) в колбах начали образовываться гранулы, которые постепенно увеличивались в размере по мере роста числа циклов очистки стока. Гранулы были способны образовываться при очистке модельного стока, стока солодовни и стока переработки сои.

На *рис. 1* приведена характеристика формирующихся гранул по мере пересева ила на новые порции модельного стока на основе пива «Балтика 0» при культивировании на шейкере Ш8.

Гранулы разделяются на три основные группы по цвету (*рис. 2*): черные, белые, бурые.

Черные гранулы новообразуются и доминируют в линиях ила №1, 2, 3.

Белые гранулы также новообразуются и впоследствии часть их трансформируется в гранулы черного цвета (*рис. 1, А, Б*).

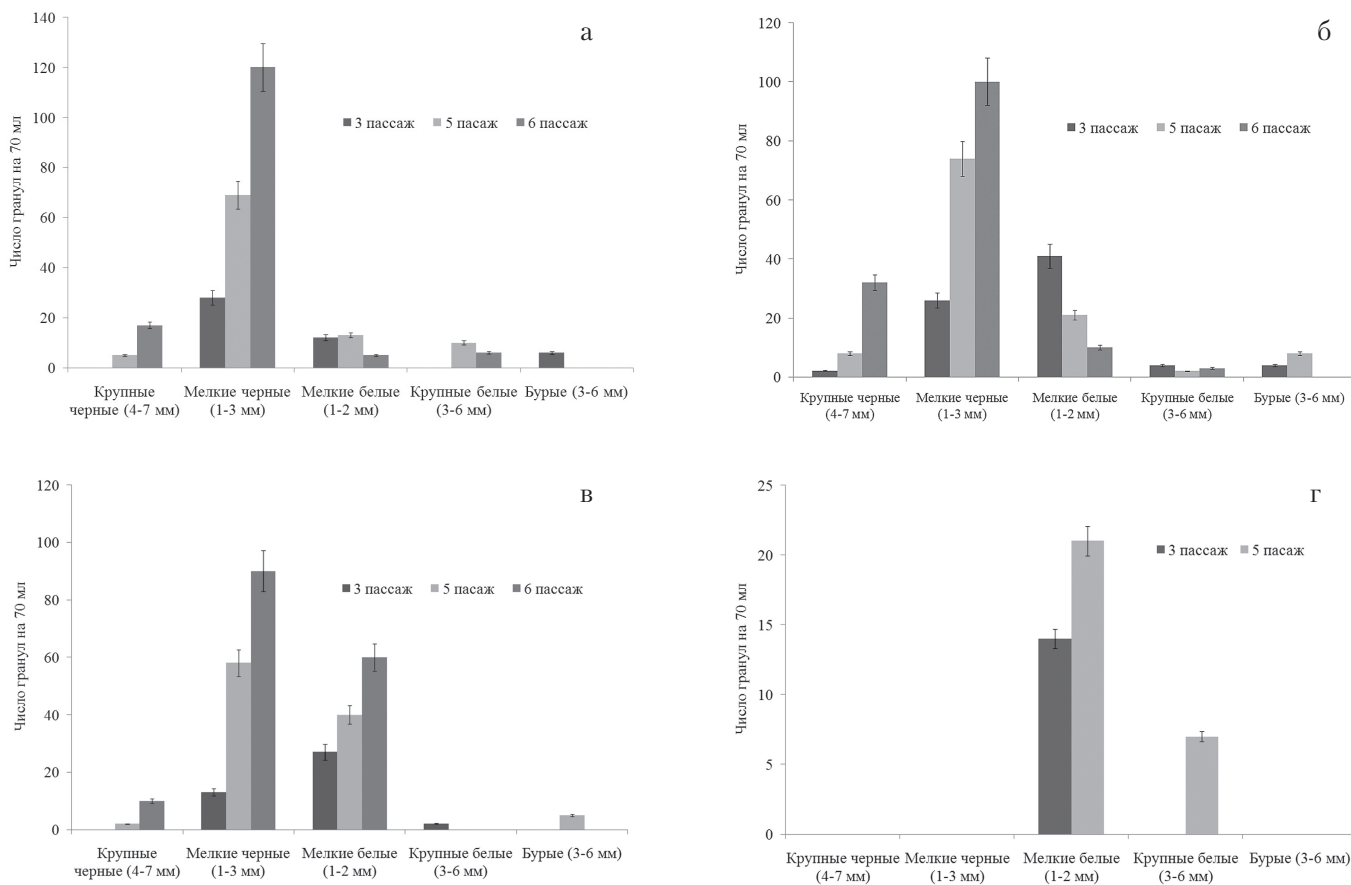
Бурые гранулы, образующиеся в модельной среде на основе пива «Балтика 0», встречаются редко в виде крупных форм.

Наблюдения показали, что гранулы в своем развитии проходят ряд стадий, всего их было выделено 5.

1 стадия: в среде идет образование биомассы и АИ. Концентрация биомассы увеличивается.

2 стадия: свободная биомасса в среде агрегирует в белые или бурые хлопья ила (белые хлопья в среде на основе модельного стока пивоварения, бурые — в среде на основе стока переработки сои). Кроме того, часть ила адгезируется на стенках колб с образованием биопленки. Продолжительность стадии зависит (см. ниже) от уровня ХПК, степени аэрации, частоты обновления среды со сливом части надосадочной жидкости (при этом, очевидно, часть несфлуктурированного и неосевшего ила удаляется из среды) и составляет от 1 до 3 недель.

3 стадия: хлопья принимают округлую форму и уплотняются, образуя первые белые или бурые гранулы. Интенсивность зарастания стенок колбы снижается.



**Рис. 1.** Характеристика гранул ила, образующихся при пересеве АИ на модельный сток №1 на основе пива «Балтика 0» (представлены данные 3, 5, 6-го пассажей). А — контрольная линия без добавления  $H_2O_2$ . Б — с добавлением 100 мг/л  $H_2O_2$ . В — с добавлением 200 мг/л  $H_2O_2$ . Г — с добавлением 7,5 мг/л  $Mn^{2+}$ .

4 стадия: белые гранулы укрупняются и равномерно чернеют.

5 стадия: начало распада крупных гранул на части. Начало этой стадии может спровоцировать резкое изменение ХПК среды, pH, степени аэрации и добавление ионов  $Mn^{2+}$ . В среднем, стадия наступает через 50–100 сут с момента образования первых гранул.

Цвет гранул зависит от условий, в которых существует гранула. Примечателен тот факт, что переходные формы в аэробных условиях встречаются крайне редко.

Микроскопирование препаратов микроорганизмов из гранул показало, что микроорганизмы, составляющие гранулы в различные периоды развития, различны. Гранулы на первой стадии развития образованы, большей частью, грибными культурами. Эти гранулы мало устойчивы и разрушаются в течение нескольких дней из-за лизиса содержимого во внутренней части гранул. Однако в ходе развития грибных гранул-колоний к

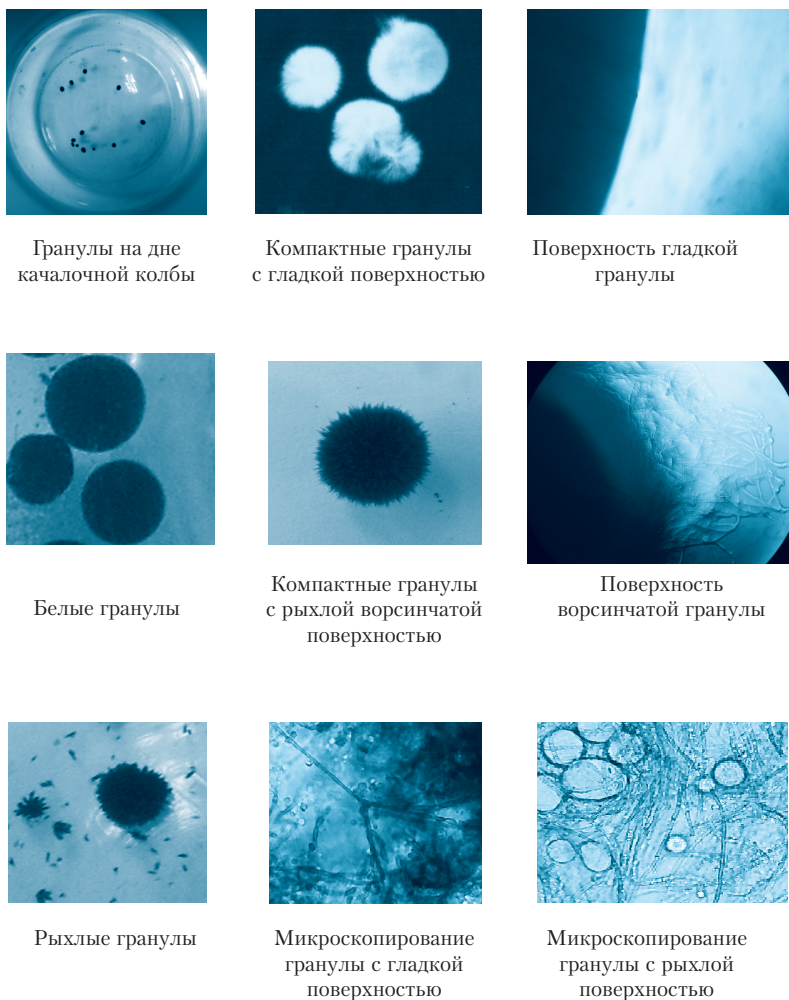
ним присоединяются и на них закрепляются бактериальные колонии. Таким образом, гранула — это реактор, в котором взаимодействуют гетеротрофные бактерии, грибные культуры и, вероятно, бактерии-нитрификаторы и денитрификаторы, что отчасти подтверждается посевами на агаризованные селективные среды.

На рис. 3 приведена характеристика формирующихся гранул ила сразу же после его пересева на сток переработки сои (сток №2). При пересеве использовался ил 10-го пассажа, выращенный на стоке №1. Использовались следующие варианты ведения линий ила:

Вариант 1: без добавления  $H_2O_2$ , засевной ил контрольной линии, гранулы не вносятся.

Вариант 2: без добавления  $H_2O_2$ , засевной ил контрольной линии, гранулы вносятся с засевным илом.

Вариант 3 — с добавлением 100 мг/л  $H_2O_2$ , засевной ил линии, культивируемой с



**Рис. 2.** Гранулы АИ, образующиеся при очистке стоков в периодических условиях отъемно-доливным методом с удерживанием ила седиментацией.

добавлением 100 мг/л  $H_2O_2$ , гранулы вносятся с засевным илом.

Вариант 4 — с добавлением 200 мг/л  $H_2O_2$ , засевной ил линии, культивируемой с добавлением 100 мг/л  $H_2O_2$ , гранулы вносятся с засевным илом.

В опытах со стоком переработки сои гранулы белого цвета не встречаются; идет новообразование и развитие (увеличение в размере) во всех вариантах гранул черного и бурого цвета.

Таким образом, способность к новообразованию и росту гранул не зависит от вида стока, который, однако, влияет на морфологию и цвет формирующихся гранул. Возможно, что цвет гранул в какой-то степени обусловлен сорбцией красящих веществ, содержащихся в стоке, на гранулах ила.

В последующих экспериментах было изучено влияние условий очистки (культивирования) на размер, морфологию и стабильность гранул ила. Эксперименты проводились с использованием шейкера Ш8.

#### *Влияние аэрации на грануляцию*

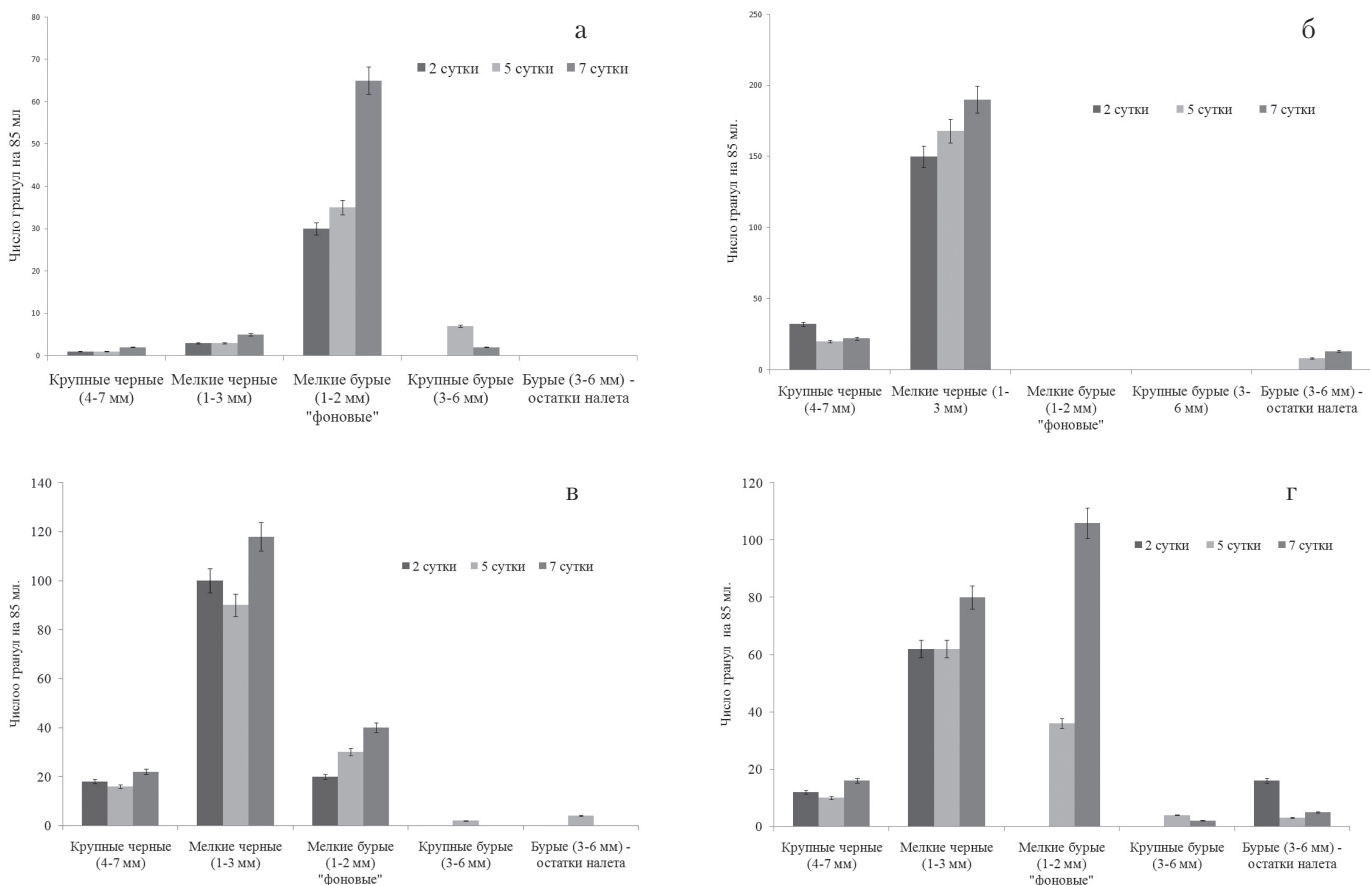
Для установления влияния интенсивности аэрации на грануляцию ила в 3 конические колбы было залито 50, 100 и 150 мл среды (субстрат — сток №1, ХПК 1000 мг/л) и внесена суспензия засеваемого аэрировавшегося ила №1 с черными крупными гранулами с отношением суспензия засеваемого ила:новая среда как 1:5. Колбы были поставлены на шейкер. Через 2 недели в колбе с наименьшим объемом среды образовалось наибольшее число мелких новообразованных гранул; в колбе с объемом среды 100 мл численность гранул была меньше, а их размер больше. При наихудших условиях аэрации (объем среды 150 мл) численность гранул была наименьшей, их новообразование практически не происходило.

В другом эксперименте гранулы аэробного ила №1 поместили в 2 герметично закрытые конические колбы, каждая из которых содержала 50 мл стока на основе пива «Балтика 0». Через 3 сут окраска ила сменилась с черной на бурую, в среде и на поверхности гранул появились пузырьки газа. Через 5 сут структура всех гранул изменилась — их поверхность стала более рыхлой, вместе с тем наблюдалось и новообразование гранул. При последующем повторном аэрировании ила с бурыми гранулами последние вновь приобретали черный цвет.

Таким образом, гранулы достаточно устойчивы в условиях ограниченной аэрации или даже при ее отсутствии, но их морфология и фракционное соотношение в среде меняются. Высокий уровень аэрации способствует повышению скорости гранулообразования.

#### *Влияние концентрации субстрата на грануляцию*

В ходе эксперимента гранулы, полученные на модельной среде №1 с ХПК<sub>исх.</sub> 1000 мг/л, были внесены в ту же модельную среду, разбавленную водой до ХПК<sub>исх.</sub> 400 мг/л и помещены на качалку для аэрации. Через 3 сут гранулы в среднем стали крупнее. Их поверхность из гладкой стала более шероховатой, покрытой ворсинками. При более длительном пребывании в разбавленной среде



**Рис. 3.** Характеристика гранул ила, образующихся непосредственно после пересева АИ №1 10-го пассажира на сток №2 переработки сои.

А — без добавления  $H_2O_2$ , засевной ил контрольной линии, гранулы не вносятся.

Б — без добавления  $H_2O_2$ , засевной ил контрольной линии, гранулы вносятся с засевным илом.

В — с добавлением 100 мг/л  $H_2O_2$ , засевной ил линии, культивируемой с добавлением 100 мг/л  $H_2O_2$ , гранулы вносятся с засевным илом.

Г — с добавлением 200 мг/л  $H_2O_2$ , засевной ил линии, культивируемой с добавлением 100 мг/л  $H_2O_2$ , гранулы вносятся с засевным илом.

доля мелкой фракции гранул падала, и возрастало количество крупных черных гранул с размером 4–8 мм.

С повышением ХПК в среде новообразование гранул происходило быстрее. Гранулы увеличивались в размере при ХПК до 7000 мг/л. При более высоком ХПК новообразование гранул замедлялось.

При резком изменении концентрации субстрата в среде наблюдался распад части крупных, «старых» гранул.

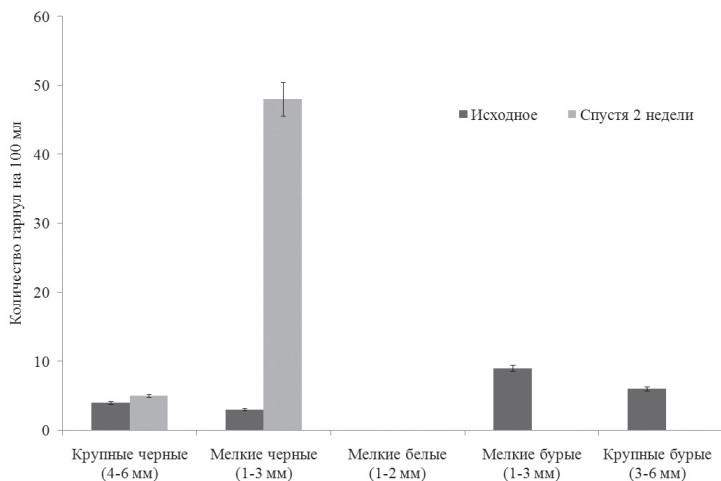
Таким образом, аэробные гранулы хорошо переносят высокие концентрации загрязнений в среде (ХПК до 5000–7000 мг/л).

#### *Влияние pH на грануляцию*

В три колбы было внесено по 10 мл биомассы ила №1 с гранулами и по 20 мл среды. В первой колбе среда имела pH 8, во вто-

рой — 6, в третьей — 10. Через 3 сут в первой колбе pH составил до 7,8, во второй — 7,6, в третьей — 8,2. Гранулы в колбе №2 были наиболее крупными, в №1 и 3 наблюдалось некоторое измельчение и разрушение крупных гранул.

Таким образом, значения pH среды, не типичные для условий развития гранул, могут способствовать их разрушению. Микроскопирование микроорганизмов, входящих в состав гранул, показало, что в кислой области pH начинают развиваться грибы, на поверхности появляются филаменты, гранулы становятся рыхлыми. Можно предполагать, что для процесса гранулирования ила с хорошей способностью к осаждению оптимальным может являться нейтральное или слегка щелочное значение pH.



**Рис. 4.** Влияние негранулирующей (супендированной) биомассы ила на гранулообразование.

#### *Влияние добавок нерастворимых компонентов на грануляцию*

В две аэрируемые колбы внесли биомассу ила №1, не содержащую гранул. Первая колба — контрольная, во вторую добавлен мел как нерастворимая добавка, частицы которой могут служить центрами гранулообразования. Гранулообразование началось на третьей неделе после засева. Добавки мела на образование и рост гранул не повлияли.

#### *Влияние $Mn^{2+}$ и $Fe^{3+}$ на грануляцию*

В линию 4 ила №1 с добавлением 7,5 мг/л  $Mn^{2+}$  (рис. 1, г) в среду дополнительно добавлялось 10 мг/л  $Mn^{2+}$  (в виде  $MnSO_4$ ). Линия, содержащая марганец, показала лучший прирост биомассы и хорошие показатели по снижению ХПК. Однако грануляция ила или не наблюдалась, или же шла медленно, сформировавшиеся гранулы разрушались.

Таким образом, добавление ионов марганца подавляет грануляцию.

Внесение 20 мг/л  $Fe^{3+}$  вызывало лишь почернение гранул без изменения прочих особенностей их образования и роста.

#### *Влияние уровня негранулированной биомассы в среде на грануляцию ила*

В аэрируемую колбу со 100 мл среды №1 без биомассы было добавлено небольшое количество гранул и повышенное количество биомассы ила №1, находящейся в среде в виде взвеси. Опыт продолжался в течение 5 недель после пересева.

В данном случае по мере ведения опыта также наблюдалось образование (рис. 4), преимущественно, черных гранул, одна-

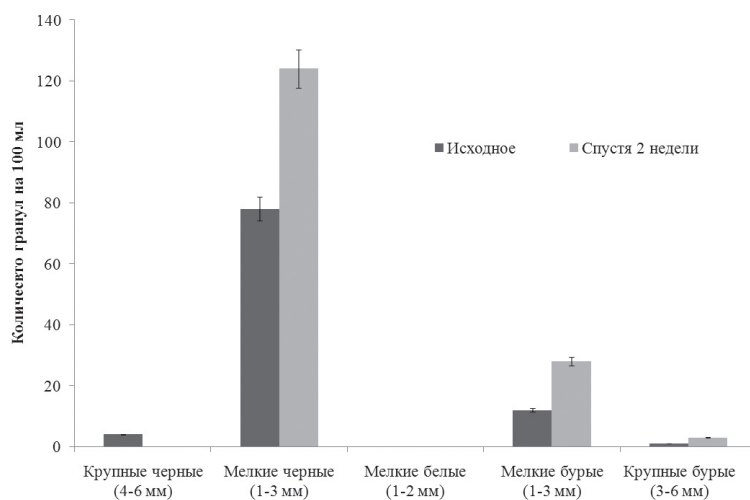
ко последние начали формироваться только спустя 2 недели от начала эксперимента. Вместе с тем в среде поддерживалась высокая концентрация биомассы и скорость окисления загрязнений. Возможно, замедление гранулообразования было обусловлено присутствием в среде большого количества негранулирующих микроорганизмов, мешающих развиваться гранулирующим.

Таким образом, для начала образования гранул требуется некоторый критический уровень доли биомассы гранулообразующих микроорганизмов в среде. Для повышения их доли и увеличения скорости гранулообразования важно создание селективных условий, благоприятствующих удержанию гранулообразующей биомассы в реакторе. Наличие гранул в среде ускоряет процессы их новообразования.

#### *Грануляция при обработке стока, прошедшего анаэробное сбраживание*

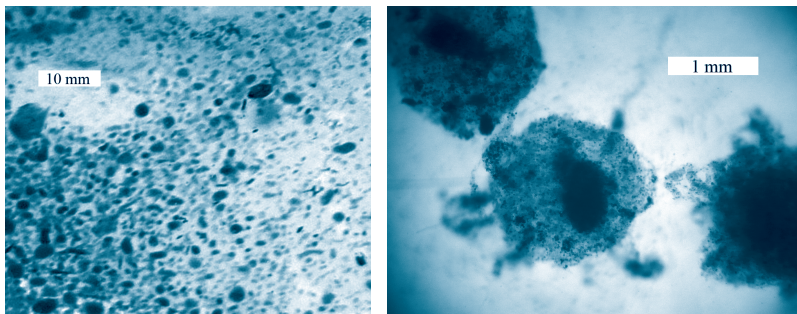
Было изучено поведение использованного в экспериментах АИ №1 при обработке надильной жидкости, образовавшейся после анаэробного сбраживания в UASB-реакторе стока от переработки сои.

В первом варианте было взято 35 мл ила с гранулами после 10 минутного осаждения из 100 мл содержащей гранулы суспензии. Гранулы были распределены между двумя коническими колбами на 250 мл, залиты прошедшим анаэробный реактор стоком до уровня 100 мл и помещены на шейкер Ш8 для аэрации содержимого. В последующем через каждые 3–4 сут в те-

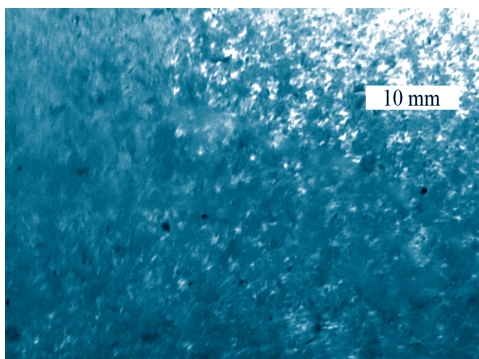


**Рис. 5.** Влияние надильной жидкости, образующейся после анаэробного сбраживания стока переработки сои, на формирование и устойчивость гранул.





**Рис. 6.** Гранулы АИ, полученные в SBR режиме после пиковой нагрузки и голода.



**Рис. 7.** Структура агрегатов АИ, полученных в SBR режиме после пиковой нагрузки без длительного голодания.

чение 2 недель проводился пересев содержимого колб (в объеме 35 мл) на новую порцию стока (100 мл среды) после UASB-реактора (сток №4).

Результаты показали (рис. 5), что ил способен развиваться в надилловой жидкости, снижая ХПК среды без резкого распада гранул.

Во втором варианте в качалочную колбу были помещены 20 мл не содержащей гранул суспензии ила и 30 мл прошедшей через анаэробный реактор надилловой жидкости. По ходу опыта через каждые 3 сут осуществлялся пересев на новую порцию надилловой жидкости. Через 2 недели начиналось гранулообразование.

#### *Грануляция при дефиците питания*

Исследования, проведенные с модельным хозяйственно-бытовым стоком №3 и АИ №2 с использованием шейкера Heidolph Unimax 2010, показали, что важным условием новообразования гранул является их голодание после истощения органического субстрата в загрязненном стоке. Формированию гранул способствовал циклический режим очистки с доливом стока с высоким ХПК<sub>исх.</sub> (до 2000

мг/л) с последующим длительным, около 10 сут, голоданием биоценоза после истощения субстрата. Голодание после пиковой нагрузки являлось определяющим фактором гранулообразования (рис. 6, 7).

При последующем стандартном циклическом режиме очистки (96 ч) модельного стока №3 с ХПК<sub>исх.</sub> 350–450 мг/л примерно в 25% случаев гранулы не распались в течение 5 месяцев, но становились более рыхлыми и постепенно теряли свою форму и окислительную способность.

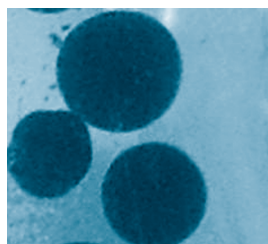
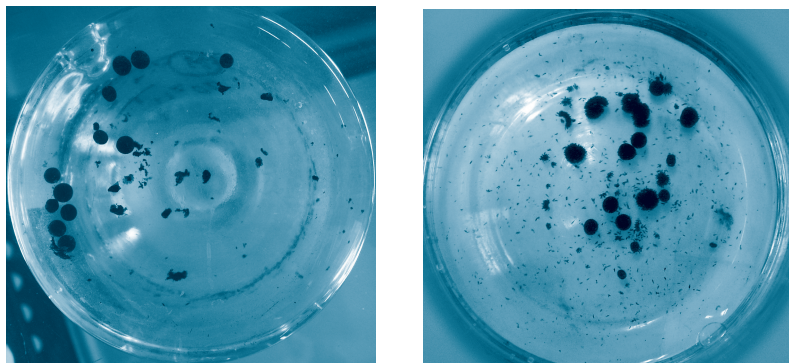
#### *Влияние пероксида водорода на грануляцию непассированного к H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ила*

Исследования с добавлением пероксида водорода показали, что добавление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> к непассированному к H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> илу снижает скорость гранулообразования и увеличивает время развития гранул. В опытах, проведенных с илом №1 и стоком №2, в течение месяца в контрольном варианте без добавления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> произошло развитие гранул до стадии черного ила, в колбах с добавлением пероксида водорода равновесного количества гранул в среде не было достигнуто — в среде продолжалось гранулообразование. Кроме того, гранул в среде было меньше.

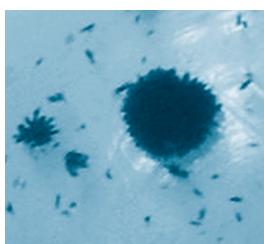
Однако при использовании ила, предварительно пассированного к H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, пероксид водорода в концентрациях вплоть до 0,6–1 г/л не угнетал развитие аэробного ила. Напротив, наблюдалась тенденция превышения скорости и уровня накопления биомассы в вариантах с внесением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> относительно контроля (рис. 8).

Показанная с использованием различных модельных стоков и консорциумов микроорганизмов возможность образования гранулированного АИ в отъемно-доливном режиме в условиях постоянного аэрирования (за исключением 5-10 минутной стадии седиментации ила) указывает на универсальность явления гранулообразования, мало связанного с составом стоков и компонентов микробиоценоза, а также с особенностями механического перемешивания среды в условиях, не разрушающих гранулы.

По-видимому, решающими в процессе гранулообразования являются периодические отъемно-доливные условия автоселекции ила, происходящей при использовании режима окисления загрязнений при аэрации среды — седиментация АИ — удаление неседиментированной части клеток, а также длительное голодание ила.



При добавлении  $H_2O_2$



Без добавления  $H_2O_2$

**Рис. 8.** Сравнение морфологии гранул ила, образующихся при добавлении  $H_2O_2$  в очищаемый сток.  $H_2O_2$  добавляется к илу, предварительно пассированному к  $H_2O_2$ .

Гранулы ила образуются в наибольшем количестве, с наибольшей скоростью и компактностью:

- при создании селективных условий для гранулирующих микроорганизмов;
- при достаточной аэрации среды;
- при уровне ХПК до 7000 мг/л;
- при pH в диапазоне 7–8,5.

Присутствие в небольшом количестве таких водонерастворимых компонентов, как  $CaCO_3$ , не влияет на грануляцию ила. Повышенное содержание микроэлементов ( $Mn^{2+}$  и др.) в среде отрицательно влияет на гранулообразование. Во всех случаях гранулы нестабильны и распадаются через 50–60 сут после начала гранулообразования.

Внесение пероксида водорода в среду с гранулирующим илом, предварительно не пассированным к  $H_2O_2$ , приводило к существенному ухудшению скорости гранулообразования, однако если ил предварительно был пассирован к действию  $H_2O_2$ , что проявлялось в его способности выдерживать более высокие концентрации пероксида водорода по сравнению с непассированным илом, внесение  $H_2O_2$  способствовало гранулообразованию и повышало стабильность гранул.

Моделирование пиковых нагрузок по ХПК и последующего голодания АИ позво-

лило подобрать режим, в котором формировались гранулы диаметром от 2 до 5 мм с хорошей очищающей способностью. Эти гранулы стабилизировались при пассивировании с пероксидом водорода и выдерживали впоследствии до 1 г/л разового внесения пероксида водорода без угнетения активности ила.

## Заключение

Полученные данные позволяют предложить новый прием к поддержанию устойчивости и работоспособности аэробного АИ в форме флоккул и гранул путем использования оптимальных доз пероксида водорода и ила, предварительно пассированного (адаптированного) к действию пероксида. Для выяснения эффективности данного приема применительно к совершенствованию аэробной стадии очистки целесообразны дальнейшие исследования по получению гранулированного аэробного АИ и использованию пероксида водорода.

*Работа поддержана грантом Минобрнауки «Биоинженерия и биологическая основа новых высокоэффективных методов культивирования микроорганизмов и их применение в микробиологическом синтезе, при переработке отходов и биологической очистке» ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 02.740.11.0784).*

## Литература

1. Psoch C. Critical flux aspect of air sparging and backflushing on membrane bioreactors / C. Psoch, S. Schiewer // Desalination. 2005. V. 175. №. 1. P. 61-71. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.023>.
2. Feng D. Ultrasonic defouling of reverse osmosis membranes used to treat wastewater effluents / D. Feng, J.S.J. van Deventer, C. Aldrich // Sep. Purif. Technol. 2006. V. 50, №. 3. P. 318-323. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.005>
3. Quarmby J. A comparative study of the structure of thermophilic and mesophilic anaerobic granules / J. Quarmby, C.F. Forster // Enzyme Microb. Tech. 1995. V. 17, №. 6. P. 493-498, URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0141-0229\(94\)00051-R](http://dx.doi.org/10.1016/0141-0229(94)00051-R).
4. Singh R.P. A critique on operational strategies for start-up of UASB reactors: effects of sludge loading rate and seed/biomass concentration / R.P. Singh, S.

- Kumar, C.S.P. Ojha // *Biochem. Eng. J.* 1998. V. 1, №. 2. P. 107-119. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00086-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00086-7).
5. An-jie Li. Effect of the food-to-microorganism (F/M) ratio on the formation and size of aerobic sludge granules / An-jie Li, Xiao-yan Li, Han-qing Yu // *Process Biochem.* 2011. V. 46, №. 12. P. 2269-2276. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2011.09.007>
6. Gobi K. Development and utilization of aerobic granules for the palm oil mill (POM) wastewater treatment / K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 174, №. 1. P. 213-220. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.002>
7. Norhayati A. Aerobic granular sludge formation for high strength agro-based wastewater treatment / A. Norhayati, U. Zaini, Y. Adibah // *Biores. Technol.* 2011. V. 102, №12. P. 6778-6781. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.009>
8. Wan J. Evolution of bioaggregate strength during aerobic granular sludge formation / J. Wan, I. Mozo, A. Filali, A. Liné, Y. Bessière, M. Spérandio // *Biochem. Eng. J.* 2011. V. 58–59. P. 69-78. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2011.08.015>.
9. Su B. Optimal cultivation and characteristics of aerobic granules with typical domestic sewage in an alternating anaerobic/aerobic sequencing batch reactor / B. Su, X. Cui, J. Zhu // *Biores. Technol.* 2012. V. 110. P. 125-129. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.127>
10. Шагинурова Г.И. Биологические и биосорбционные процессы очистки сточных вод с применением микробных агрегатов на основе культур активного ила. Дис. на соискание ученой степени канд. тех.наук. Казань, 2002. 125 с.
11. Beun, J.J. Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor / J.J. Beun., M.C.M. van Loosdrecht, J.J. Heijnen // *Water Research.* 2002. V. 36. №3. P. 702-712. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00250-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00250-0).
12. РД 52.24.421-2012. Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим методом. Ростов–на–Дону: Росгидромет, 2012. 20 с.
13. Каленов С.В. Культивирование дрожжей и галобактерий в условиях контролируемого окислительного стресса. Дис.на соискание ученой степени канд. тех. наук. М., 2007. 200 с.
14. Пат. 2394098 РФ / Каленов С.В., Кузнецов А.Е. Способ культивирования дрожжей для спиртового производства. Заявлено 28.11.2007. Опубликовано: 10.07.2010. Бюл. №19. Приоритет 28.11.2007.
15. Сафронов В.В. Интенсивная малоотходная система биодеструкции загрязнений высококонцентрированных стоков. Диссертация на соискание степени канд. техн. наук. М., 2004. 195 с.

A.E. Kuznetsov, D.V. Kolotilin, N.S. Khokhlachev, S.V. Kalenov

## AEROBIC BIOLOGICAL WASTE WATER TREATMENT UNDER CONDITIONS OF GRANULE FORMATION OF ACTIVE SLUDGE.

### I. GRANULE FORMATION OF ACTIVE SLUDGE DURING TREATMENT OF MODEL EFFLUENTS.

Granule formation of aerobic active sludge during treatment of model effluents was studied. Most quantity of granules forms under conditions with pH 7–8.5, ХПК 400 - 5000 mg/L, without oxygen limit. It was shown that addition of active sludge to sublethal rate of hydrogen peroxide leads to granule formation and stabilization of new granules.

**Key words:** active sludge, aerobic granules, biological waste water treatment

# ТОНКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН С ГИДРАЗИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

**Представлены исследования по модификации мембран гидразином и его производными и возможность их применения при тонкой очистке малоконцентрированных водных растворов солей.**

## Введение

**В** настоящее время по-прежнему остается труднорешаемой проблема водоподготовки и водоочистки, в частности, тонкой очистки. Здесь требуется как усовершенствование существующих процессов водоочистки, так и создание новых.

По данным ВОЗ, плохое качество воды в недалеком прошлом отнимало жизнь у более чем 12 тыс. человек [1]. Среди ключевых моментов эксперты выделяют растущие требования к качеству потребляемой воды — питьевой, используемой в пищевом производстве, других отраслях, как указано ниже. Интересные возможности в этом ключе имеют мембранные технологии.

Опыт, в основном зарубежный, демонстрирует, что мембранные процессы (электромембранные, мембранно-биореакторные, мембранно-дегазационные и др.) в сочетании с другими возможностями, с включением инновационных компонентов, могут существенно повысить эффективность и производительность тонкой водоочистки.

Сегодня доля российского рынка в общемировом объеме мембранных технологий незначительна и по разным оценкам составляет около 3% в натуральном и менее 1% в стоимостном выражении. Это связано, как указывают аналитики, с низкой ценой на воду, высокой стоимостью мембран и оборудования для их использования и причинами системного характера [2]. На основе опытных работ пока приходится декларировать

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

**А.К. Быкова**,  
студентка,  
ФГБОУ ВПО  
Волгоградский  
государственный  
технический университет

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

**М.В. Черткова**,  
аспирантка,  
ФГБОУ ВПО  
Волгоградский  
государственный  
технический университет

перспективность мембранных технологий в водоподготовке для многих отраслей — помимо указанных выше атомной, тепловой энергетики, радиотехнической промышленности, микроэлектроники, биотехнологии, химической отрасли, жилищно-коммунальном хозяйстве и т.д. Это разнообразие, имеющее отношение к мембранной проблематике водоочистки, отражено на *рис. 1*.

В то же время, мембранные технологии, по мнению тех же экспертов и отдельных исследователей, являются активно прогрессирующей сферой развития водоочистки и водоподготовки. Это связано с их малой энергоемкостью, высокой технической эффективностью, а в ряде редких случаев — экономической целесообразностью. Мембранные процессы практически безреагентны и обладают, по сравнению с другими методами водоочистки, повышенной экологичностью [3, 4].

Укажем также на то, что сегодня постоянно меняется разнообразие требований, предъявляемых к параметрам мембранной водоочистки и ассортименту мембран, снижению скорости их старения, регулированию гидрофильности — гидрофобности, водонепроницаемости, размеру пор и т.п., что порождает необходимость постоянно увеличивать их ассортимент, совершенствовать свойства и расширять их возможности и параметры. Эта тема обширна и мы рассмотрели здесь лишь ее часть.

## Материалы и методы исследования

**С**егодняшние наиболее оперативные пути улучшения свойств и расширения ассортимента мембран — это химическая модификация последних и стандартных пористых подложек в гетерогенных условиях, т.е. обработка поверхности полотен активными реагентами, такими как растворы аминов, щелочей, спиртов, высокомолекулярных соединений и т.д. [5].

Среди этих реагентов, в рамках наших научных интересов, можно указать на ги-

\*Адрес для корреспонденции: [derbisher2@vstu.ru](mailto:derbisher2@vstu.ru)



Рис. 1. Мембранные процессы в водоподготовке.

дразин  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  и такие его производные, как гидразингидрат ( $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), соли ( $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{MeX}$ ) и др.

Здесь необходимо провести прямую аналогию с сорбентами для водоочистки — производными гидразина. Мы уже сообщали [6, 7] о том, что в полимерных сорбентах этой природы, опробованных в лабораторных условиях при тонкой водоочистке методом фильтрации низкоконцентрированных водных растворов наличие гидразидной группировки ( $-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$ ), имеющей иминный ( $-\text{NH}-$ ) и аминный ( $-\text{NH}_2$ ) фрагменты, приводит как к расширению ассортимента удаляемых из загрязненной воды ионов металлов переменной валентности ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.), так и улучшению ряда других параметров процесса. При этом введение гидразидной группировки в матричный полимер (при удачном выборе полимерной матрицы) синтетических трудностей не создает и заключается в кипячении сорбента в среде гидразинсодержащего раствора (чаще всего водного) и промывке его водой [8].

В данной работе мы решили использовать примерно эту же технологию, подвергая обработке гидразингидратом готовые мембраны,

**И.В. Воротынец**, доктор технических наук, профессор кафедры «Физика и технология материалов и компонентов электронной техники», ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный технический университет им Р.Е. Алексеева

приготовленные фазоинверсионным способом с применением полиметакриловой кислоты, имеющей группировку  $-\text{COOH}$ , способную взаимодействовать с производными гидразина. Мембраны, полученные на основе полиакрилонитрила с такой группировкой уже упоминались в технологии водоподготовки [9, 10]. Они представляют собой многослойные композиты. Анализ научно-технической литературы и научно-технической рекламы показывает, что такие российские предприятия как «Экспресс-Эко», ЗАО «Фильтр», НПП «Технофильтр», ЗАО «Тензор-Микрофильтр» и особенно ООО «Инновационное предприятие «Щекиноазот» имеют все условия для производства мембран, в том числе для опытных партий. Нами использована другая основа и изменена технология с учетом указанного выше опыта.

Мы готовили мембраны для испытаний в лабораторных условиях «ручным способом». Для формирования активного слоя и включения полиакриловой кислоты в полимерную матрицу выливали 2%-ый водный раствор полиакриловой кислоты на пористую подложку, в качестве которой использовали сульфокатионитовую противоположающую

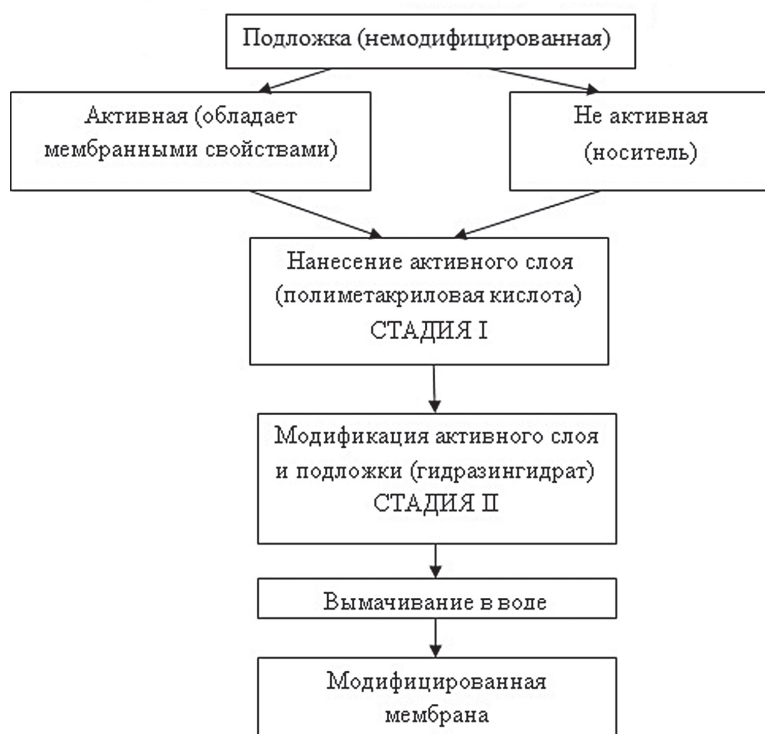


Рис. 2. Последовательность операций при модификации мембран.

мембрану (полотно, толщина 50 мкм) типа МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург). Эти мембраны в качестве основы для получения гибридных мембран подробно исследованы, например, в работе [11]. Ее помещали на полированную стеклянную пластину (110×110 мм) с последующим высушиванием при  $50 \pm 5$  °С до постоянной массы и кратковременной термообработкой (150 °С, 10 мин). После этого образцы помещали в пятикратный (по массе) избыток гидразингидрата и кипятили ( $\approx 100$  °С) в течение определенного времени. Затем выдерживали 1,5-2 ч в бидистиллированной воде и опреде-

Таблица 1

Изменение структуры мембран

Характеристика	Исходная	После обработки:	
		водным раствором полиметакриловой кислоты	гидразином, гидразингидратом
Обозначение	МФ	МФПА	МФПГ
Средний диаметр* пор на поверхности подложки, Å	160±80	120±25	90±30
Толщина** поверхностных (селективных) диффузионных слоев, мкм	0,12±0,03	0,13±0,03	0,12±0,03

\*Средний диаметр пор определялся с помощью порозиметра высоко давления Pascal 240 (фирма «Benelux Scientific», Бельгия);

\*\* Толщина определялась известным методом [12] с помощью двулучевого сканирующего электронного микроскопа Versa 3D DualBeam (разрешение до 0,8нм, производитель – FEI Company, США).

ляли изменение массы и обменной емкости мембраны во времени. Последовательность операций, как прообраз возможной технологии, приведена на рис. 2.

На стадии I (рис. 2) можно регулировать толщину мембраны (50-100 мкм), а на стадии II – ионообменную емкость. Результаты получены с использованием доступных нам методов и средств (см. ниже). Изменение морфологических свойств мембранного полотна по стадиям обработки (время гидролиза 2 ч) представлено в табл. 1.

Накопление гидразидных фрагментов в мембране (по результатам титрования) в зависимости от времени гидраинолиза показано на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что для полного замещения –COOH групп требуется немногим более 2 ч. Примерно одинаковые результаты получаются как при использовании гидразина, так и гидразингидрата.

С увеличением времени гидраинолиза растет не только степень замещения –COOH групп, но и, как следствие, обменная емкость (рис. 4).

Эксперимент по тонкой очистке воды от загрязнений проводился на лабораторной установке и заключался в следующем. Над мембраной с рабочей площадью  $1 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>, закрепленной и герметизированной в ячейке фланцевого типа, с помощью циркуляционного насоса прокачивалось 10 л термостатированного водного раствора определенного состава, в качестве которого использовалась водопроводная вода, а также сточная, бытовая вода и взятая с автомойки с измеренными параметрами загрязнений. Подмембранное пространство, вместе с приемником пермеата, вакуумировали (остаточное давление 3 мм рт. ст.). Пермеат собирали в приемник. Состав воды определялся стандартными методами [13, 14].

Таблица 2

Характеристики мембран

Вид мембраны (принятое обозначение)	Водопроницаемость, л/м <sup>2</sup> ч	Прочность при разрыве в сухом состоянии, МПа	Общая максимальная обменная емкость, мг-экв/г	Поверхностное электрическое сопротивление, Ом/см
МФ	215-260	10±2,5	0,80	11±0,5
МФПА	150-180	11±2,5	1,60	12±0,5
МФПГ	160-210	10±2,0	2,80	13±1,0

## Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены сравнительные результаты испытаний водопроницаемости и некоторых других характеристик исходной, промежуточной и модифицированных мембран.

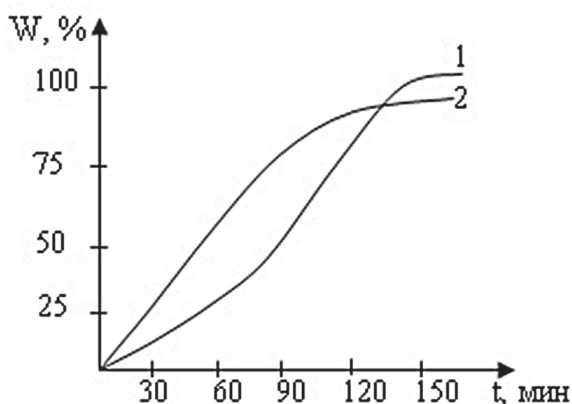


Рис. 3. Зависимость степени замещения -COOH групп (W) (по результатам титрования гидразидных групп) от времени гидразинолиза (t); 1 – гидразин; 2 – гидразингидрат.

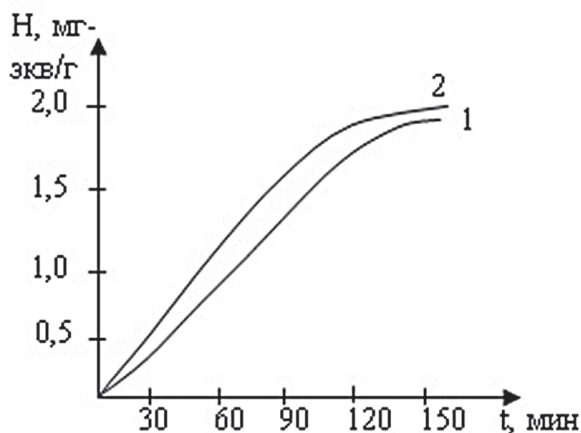
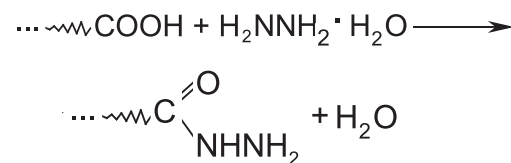
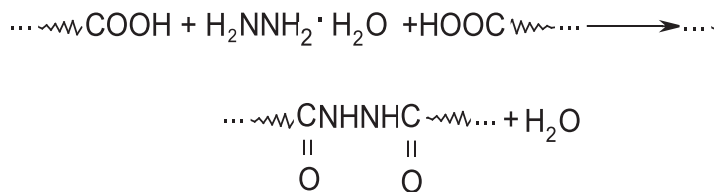


Рис. 4. Зависимость обменной емкости (H) по гидразидным группам мембраны от времени модификации (t); 1 – гидразин; 2 – гидразингидрат.

Изменение характеристик имеет следующее возможное объяснение. При обработке исходной мембраны раствором полиакриловой кислоты происходит некоторое «забывание» пор, а последующий гидразинолиз ведет к ослаблению этого процесса и удалению части адсорбированного полимера. На последней стадии при термообработке происходит образование гидразидных фрагментов:



Кроме того, образуются гидразидные «сшивки»



что делает сорбционно-фильтрующий слой нерастворимым в воде. Возможно образование и циклических структур [15], а также взаимодействие с сульфогруппами пористой подложки исходной мембраны МФ-4СК. Наиболее показательные выборочные результаты сравнительных испытаний мембран с использованием приготовленных в лаборатории низконцентрированных водных растворов солей приведены в табл. 3.

Результаты выборочных испытаний по очистке воды разного происхождения с применением мембран МФПГ приведены в табл. 4 и 5. Содержание основных загрязняющих компонентов в исходной и очищенной воде определялось спектрофотометрическим методом с помощью портативного микропроцессорного спектрофотометра DR-

Таблица 3

Состав исходной и очищенной воды

Показатели	Состав воды	Вид мембран		
		МФ	МФПА	МФПГ
Железо общее, мг/л	0,10	0,05	0,05	0,00
Медь (II), мг/л	0,10	0,06	0,06	менее 0,001
Перманганатная окисляемость, мг O <sub>2</sub> /л	20,4±0,5	1,3	1,2	практически отсутствует
Кальций, мг/л	0,10	0,07	0,08	менее 0,01

Таблица 4

Результаты очистки воды

Выборочный показатель	Единицы измерения	Бытовая сточная вода		Сточная вода автомойки		Водопроводная вода	
		до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
рН	-	6,2	6,9	6,1	6,9	7,4	7,0
Сухой остаток	-	600,0	85,0	800,0	93,6	85,0	8,6
Взвешенные вещества	мг/л	75,0	2,0	145,0	3,2	5,9	0,1
Жиры	мг/л	28,4	0,3	96,0	0,9	5,0	0,1
Хлориды	мг/л	55,6	0,1	49,10	менее 0,1	13,0	менее 0,1
Сульфат ион	мг/л	88,0	1,3	121,1	1,6	22,0	0,6
БПК <sub>5</sub>	мг/л	163,0	11,0	293,0	12,6	1,2	менее 0,2
ХПК	мг/л	122,0	30,1	509,0	36,9	15,0	2,3
Железо общее	мг/л	2,40	0,1	9,38	0,2	0,3	менее 0,1
Медь	мг/л	0,3-0, 5	менее 0,01	0,5-0,8	менее 0,01	0,06	нет
Цинк	мг/л	0,035	менее 0,01	0,29	0,02	0,09	нет
Жесткость	мг/л	5,7	0,6	7,0	0,7	1,8	0,2

Таблица 5

Результаты очистки воды тестового состава

Загрязнитель	Норматив ПДК	Содержание загрязнителей в тестовой воде	
		До очистки	После очистки
рН	6,5-8,5	7,85	7,0
ХПК	250,0	263,0	110,0
БПК <sub>5</sub>	180,0	192,0	93,0
Взвешенные вещества, мг/л	130,0	170,0	3,20
Нефтепродукты, мг/л	0,60	0,74	0,01
Железо (Fe, суммарно), мг/л	0,30	1,63	0,01
Медь (Cu, суммарно), мг/л	0,001	0,003	0,000
Никель (Ni, суммарно), мг/л	0,01	0,12	менее 0,003
Хром (Cr, суммарно), мг/л	0,05	0,01	менее 0,002
Кадмий (Cd, суммарно), мг/л	0,001	0,001	0,00

2010 (фирма «Nash Company, США», внесен в Госреестр средств измерений, номер 16493-97), по аттестованной методике.

## Заключение

Таким образом, полученные результаты дают основание для развития дальнейших исследований по модификации мем-

бран гидразином и его производными, т.к. они улучшают транспортные и ионообменные свойства модифицированных мембран, при этом другие характеристики не ухудшаются. Как показано выше (табл. 5), наиболее интересны данные, полученные при тонкой очистке малоконцентрированных водных растворов солей.

Приведенные результаты являются предварительными, а сама технология модифи-



кации мембран с применением производных гидразина содержит много вопросов, в том числе и со стороны экологов, особенно в части его использования в технологиях (гидразин-гидрат технический имеет I-ый класс опасности). Однако, по нашему мнению, обеспечить безопасную технологию модификации можно, а в самой модификации содержатся и положительные моменты, связанные с ее простотой и расширением функциональных возможностей использования мембранных технологий для тонкой очистки воды. Поиск новых технических решений в этой области будет нами продолжен. Здесь интерес в качестве подложки может представлять также лента фторопластовая пористая Ф-4ДП производства ОАО «Пластполимер».

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, Соглашение №14.В37.21.2056 от «14» ноября 2012 г.*

## Литература

1. Группа компаний «РОСВОДОКАНАЛ». Электронный ресурс: [www.rosvodokanal.ru/ru/branch/present](http://www.rosvodokanal.ru/ru/branch/present).
2. Mortality and burden of disease from water and sanitation, World Health Organization, 2009. Электронный ресурс: [www.who.int/gho/phe/water\\_sanitation/burden/en/index.html](http://www.who.int/gho/phe/water_sanitation/burden/en/index.html).
3. <http://9000innovations.ru/analitika/nanotehnologii-v-vodoochistke>.
4. Информационный проект «ЭКОМониторинг». Электронный ресурс: <http://journal-eco.ru/8/2.html>.
5. Касперчик В.П. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона / В.П. Касперчик, А.Л. Яскевич, А.В. Бильдюкевич // Серия. Критические технологии. Мембраны, 2005. №4 (28). С.35-40.
6. Дербишер Е.В. Технология очистки ливневых сточных вод с урбанизированных территорий с применением модифицированных полимерных сорбентов / Е.В. Дербишер, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер // Вода: химия и экология. 2011. №2. С. 48-53.
7. Дербишер Е.В. Полимерные сорбенты с гидразидными фрагментами для водоочистки / Е.В. Дербишер, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 7. С. 1218-1220.
8. Пат. 2434811 РФ / Дербишер Е.В. Способ ионообменной очистки сточных вод и технологических растворов от ионов металлов переменной валентности Заявлено 07.05.2010. Опубликовано 27.11.2011. Бюл. №33. Приоритет 07.05.2010.
9. B. Debabrata. Hollow fiber membrane degassing in ultrapure water and microbioccontamination / B. Debabrata, M. Sudipto, F. Qiuxi, S. Kamalesh K. // J. Membr. Sci.. 2004. V. 235. №1-2. P. 31-41.
10. W. Yong. pH sensitive polypropylene porous membrane prepared by grafting acrylic acid in supercritical carbon dioxide / W.Yong, L.Zhimin, H. Buxing, D. Zexuan, W. Jiaqiu, S.Donghai, H. Ying, C. Guanwen // Polymer. 2004. V. 45. №3. P. 855-860.
11. Шалимов А.С. Транспортные свойства гибридных материалов на основе полимерных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и фосфатов циркония или инертных наполнителей. Автореф. дис... канд. хим. наук. М., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 2011. 25 с.
12. Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения: Пер. с англ. / Под ред. В.Н. Рожанского. М.: Наука, 1986. 320 с.
13. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа (№1 от 1982-02-01 (рег. 1981-09-02), №2 от 1987-06-01 (рег. 1987-01-14)).
14. ГОСТ -4595 Окисляемость перманганатная. Метод Кубеля.
15. Волков В.И. Самодиффузия воды и ионная проводимость в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК / В.И. Волков, Е.В. Волков, С.В. Тимофеев, Е.А. Сангинов, А.А. Павлов, Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. №3. С. 355-357.

E.V. Derbisher, A.K. Bykova, V.E. Derbisher, M.V. Chertkova, I.V. Vorotyntsev

## FINE WATER TREATMENT USING MEMBRANES WITH HYDRAZINE FRAGMENTS

This article represents research results on modification of membranes with hydrazine and its derivatives and their application for fine treatment low-concentrated aqueous solutions of salts.

**Key words:** membranes, water treatment, modification, hydrazinet

# КВАЛИМЕТРИЯ ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ (на примере уральских рыбохозяйственных озер)

**Развиты основы квалиметрических методов исследования биологических ресурсов водных объектов, в том числе: анализа влияния на рыбопродуктивность состава воды и гидробиоты, а также инвестиций. Сформирована система показателей, позволяющая оптимизировать мониторинг деятельности рыбохозяйственной отрасли и выявить факторы формирования траектории ее устойчивого развития в зависимости от водно-экологических и экономических показателей. На этом основании предложена модель прогноза рыбопродуктивности с повышенной точностью и методика выделения однородных групп водных объектов, к которым применимы единые нормативы, регламентирующие качество воды. На примере уральских озер показано, что для рационального использования ресурсов рыбохозяйственных водоемов и устойчивого развития рыбоводства целесообразно использование развитых в работе методов квалиметрии.**

## Введение

**В**ода обладает широчайшим набором потребительских свойств. Без воды немыслима современная хозяйственная деятельность, экономическое развитие и сама жизнь. По мере нарастания угрозы глобального водного кризиса формируются благоприятные условия экономического развития водообеспеченных стран, таких как Россия [1]. Однако для того, чтобы этим воспользоваться, необходима система управления водными объектами и их ресурсами, в настоящее время далекая от совершенства. Яркую иллюстрацию этого дает организация рыбохозяйственной деятельности на внутренних водоемах страны. В настоящее время эта деятельность обеспечивает менее 10% общего организованного улова рыбопродукции, который к тому же сокращается, — например, за последнее десятилетие почти на 20% [2]. Вместе с тем роль рыбохозяйственных водоемов явно недооценена, на что указы-

вают масштабы неорганизованного рыболовства. Так, браконьерский вылов одних только осетровых почти в 10 раз превышает вылов организованный [3], что причиняет колоссальный урон биоразнообразию, важнейшей характеристике хозяйственной ценности водных ресурсов.

Анализ рыбохозяйственной деятельности [4, 5] указывает на несбалансированность рыбного хозяйства в большинстве внутренних водоемов страны, которое в одних случаях экологически опасно, а в других — экономически неэффективно. Неудовлетворительной остается также и практика планирования допустимых уловов рыбы [6, 7], основанная на явно упрощенных методиках расчета и дающая повышенную ошибку прогноза продуктивности рыбного стада.

Россия как собственник крупнейшего в мире пресноводного фонда имеет реальные шансы лидировать в производстве ценнейших видов гидробиологической продукции. Однако эта задача требует развития научных основ оценки и прогноза соответствующих ресурсных возможностей природных и искусственных водных объектов, а также зависимости контролируемых гидрохимических, гидробиологических и других показателей от их взаимосвязи между собой, с факторами внешней среды и инвестициями. В соответствии с «Концепцией развития рыбного хозяйства РФ на период до 2020 года», создание системы эффективного использования и охраны водных биологических ресурсов — важная задача устойчивого общественного развития и повышения качества жизни населения. Решение этой задачи требует одновременного учета многих факторов, влияние которых на результирующие показатели не описывается функциональными зависимостями. Поэтому предлагается использование для достижения цели статистических методов квалиметрии, позволяющих количественно охарактеризовать качество водных экосистем, по возможности, с учетом важнейших влияющих факторов биотической и абиотической природы. Необходимость при этом комплексного эколого-экономического подхода потребовало

**Е.Д. Копнова\***,  
кандидат технических наук, доцент,  
Национальный исследовательский университет  
Высшая школа экономики  
**О.М. Розенталь**,  
доктор технических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН  
Институт водных проблем  
Российской академии наук

\*Адрес для корреспонденции: kopnova@rambler.ru

Таблица 1.

Расчет промыслового запаса леща Белоярского водохранилища.

Возраст, лет $t$	Численность рыб в пробе, экз.			Действительный коэффициент общей смертности $A$	Условный коэффициент естественной смертности $d$	Действительные Коэффициенты		Общий улов 2006, экз. $Y$	Численность, экз. $N$	Ихтиомасса, кг	Средняя масса одной рыбы, г $W$	Годовой прирост одной рыбы, г	Прирост ихтиомассы промысловой части стада, кг
	Наблюденная	Приведенная к стандартной пробе $n$	Из уравнения логарифмической регрессии $n''$			Естественной смертности $fe$	Промысловой смертности $fp$						
1			1364	0,950	0,950	0,950			337162	5395	16,0	16	5395
2			1019	0,253	0,253	0,253			251860	7304	29,0	13	3274
3	4	16	817	0,198	0,197	0,196	0,001	100	201992	22987	113,8	84,8	17129
4			674	0,175	0,162	0,159	0,016		166643	27496	165,0	51,2	8532
5	10	39	562	0,166	0,152	0,149	0,017	242	138980	53924	388,0	223	30993
6	21	82	472	0,160	0,145	0,142	0,018	512	116743	71248	610,3	222,3	23952
7	45	176	395	0,163	0,146	0,143	0,020	1097	97714	69416	710,4	100,1	9781
8	84	329	329	0,167	0,149	0,146	0,021	2052	48962	43566	889,8	179,4	8784
9	52	204	270	0,179	0,157	0,153	0,026	1273	13128	14124	1075,9	186,1	2443
10	21	82	218	0,193	0,160	0,154	0,039	512	2551	3124	1224,5	148,6	379
11	5	20	170	0,220	0,180	0,171	0,049	125	2314	3160	1365,7	141,2	327
12	5	20	127	0,253	0,210	0,199	0,054	125	670	1070	1597,0	231,3	155
13	3	12	87	0,315	0,229	0,203	0,112	75	459	813	1771,7	174,7	80
14	1	4	50	0,425	0,269	0,211	0,214	25	264	518	1961,0	189	50
15	4	16	16	0,680	0,350	0,172	0,508	100	84	181	2150,0	189	16
	255	1000	79:1					6238					47967

Примечание:  $N = 1364,2349 - 497,8527 \ln t$ . Условный коэффициент естественной смертности в средних возрастах — 17%. Теоретический максимальный возраст — 28 лет.

использования эконометрических методов исследования.

Количественная квалиметрия, иллюстрирующая возможности предлагаемых методик, осуществлялась для типичных рыбохозяйственных водоемов Среднего и Южного Урала. С этой целью был сформирован массив экспериментальных данных, собранных по результатам гидрохимических и гидробиологических исследований, выполненных в 1997-2006 гг. и представленных в отчетах государственного научно-производственного центра рыбного хозяйства (ФГУП ГОСРЫБЦЕНТР, Уральский филиал). Кроме того, использовались материалы Государственных инспекций рыбоохраны, промысловой статистики, Уральского управления Росгидромета, Министерства природопользования и экологии Свердловской области, а также результаты собственных исследований, выполненных авторами данной работы.

## Материалы и методы исследования

Собранные экспериментальные данные описывают гидрохимический режим, качество и количество зоопланктона и бентоса в указанные годы на уральских водоемах. Отбор проб, их хранение, транспортировка и первичная обработка проб для химического анализа проводились в соответствии с установленными требованиями [8], определение компонентов химического состава воды — по аттестованным методикам измерений в ранге «Природоохранных федеративных нормативных документов» (ПНД Ф), рекомендованных для мониторинга поверхностных вод [9]. Внутренний контроль качества количественного химического анализа проводился в соответствии с правилами [10], обработка и анализ материала — по общепринятой для рыбохозяйственных водоемов методике [11].

Сбор гидробиологического материала проводился в контрольных створах, расположенных в центральных и прибрежных участках водоемов. Пробы зоопланктона отбирались сетью типа Апштейна (сито №58) для количественного анализа путем «облова» в столбе воды от 0,5 м до поверхности. Зообентос отбирали дночерпателем Экмана-Берджи с пло-

**Таблица 2**

Коэффициенты вариации гидрохимических показателей. Выделены экстремальные значения исследуемых величин

№	Водоем	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ox	Жесткость	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	P043 <sup>-</sup>	БПК <sub>3</sub>
1	Белоярское	0,08	0,17	0,59	0,57	0,85	0,41	0,18	<b>0,63</b>	0,30	0,07	0,33	0,22	0,85	0,44
2	Шайтанское	<b>0,10</b>	0,27	0,55	0,91	0,69	0,26	0,41	0,51	0,32	<b>0,38</b>	0,46	0,42	0,64	0,29
3	Большой Сунгуль	0,05	0,13	0,49	0,41	0,82	0,38	0,12	0,21	0,33	0,14	0,21	0,21	0,73	0,45
4	Янычково	0,09	0,26	0,62	0,95	0,54	0,14	0,32	0,52	<b>0,55</b>	0,36	0,21	0,54	0,73	0,04
5	Дуванкуль	0,04	0,17	0,81	0,64	0,45	0,11	0,40	0,31	0,52	0,29	0,45	0,31	0,56	0,40
6	Сунгуль	0,10	0,08	0,43	0,48	0,65	0,22	0,08	0,24	0,21	0,07	0,21	0,39	0,83	0,38
7	Аллаки	0,07	0,12	0,33	0,94	0,72	0,20	0,11	0,37	0,74	0,22	0,14	0,52	0,67	0,34
8	Курлады	0,08	0,02	0,52	0,85	0,26	0,23	0,09	0,23	0,28	0,04	0,08	0,25	0,82	0,34
9	Уелги	0,05	0,19	0,38	0,51	0,65	0,19	0,41	0,16	0,36	0,31	0,34	0,21	<b>0,93</b>	0,39
10	Б.Бутырино	0,08	0,15	0,54	0,73	0,48	0,25	<b>0,62</b>	0,28	0,44	0,25	0,29	0,37	0,79	0,50
11	М.Бутырино	0,04	0,15	<b>0,87</b>	0,94	0,30	0,39	0,35	0,25	0,23	0,15	0,43	0,22	0,52	0,38
12	Щучье	0,03	0,14	<b>0,87</b>	0,99	0,54	0,20	0,48	0,31	0,28	0,29	0,36	0,32	0,55	0,37
13	Алакуль	0,03	<b>0,29</b>	0,63	0,61	0,82	0,30	0,36	0,08	0,25	0,43	0,29	0,09	0,49	0,59
14	Б.Донки	0,04	0,12	0,42	0,85	0,65	0,11	0,33	0,14	0,33	0,22	<b>0,50</b>	0,16	0,57	<b>0,68</b>
15	Ириклинское	0,09	0,20	0,63	<b>1,03</b>	0,62	<b>0,46</b>	0,25	0,36	0,51	0,19	0,32	<b>0,62</b>	0,45	0,41
	Среднее	0,06	0,16	0,58	0,76	0,60	0,26	0,30	0,31	0,38	0,23	0,31	0,32	0,68	0,40
	СКО коэф. вариации	0,00	0,01	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02

щадью захвата 1/40 м<sup>2</sup>. Камеральная обработка материала велась в соответствии с рекомендациями [12]. Санитарно-экологическое состояние водоемов по зоопланктону оценивалось на основе данных показательного значения доминантных видов с индикацией их сапробности в соответствии с [13]. Количественно продукция зоопланктона и зообентоса рассчитывались по [13, 14]. Рыбохозяйственная характеристика водоемов по кормовой базе выполнялась на основании классификации [15-17]. Учитывались основные виды и группы, в основном определяющие «кормность» водоемов. Определение сезонной биомассы и продукции зоопланктона проводилась по методике Госрыбцентра для уральских водоемов при их кадастровом обследовании, разработанной на основе статистической обработки ежедекадных и ежемесячных данных по динамике биомассы зоопланктона и темпу продуцирования массовых видов ракообразных в 28 разнотипных водоемах Урала [13]. При расчете потенциальной продукции от утилизации зоопланктона степень использования его рыбой принимали от 60 до 80% продукции; кормовой коэффициент (количество корма, затраченного на единицу прироста массы тела) — от 4 до 10 в зависимости от видового состава зоопланктона, вида и возраста рыб, а также доступности корма. При аналогичном расчете от утилизации зообентоса принимали степень его

использования 50% продукции и кормовом коэффициенте 6 [18].

Сбор и обработка ихтиологического материала проводились в соответствии с рекомендациями, изложенными в [15, 16, 18]. Для водоемов, где возможно собирать массовый материал из промысловых или экспериментальных уловов, проведен расчет численности рыб. Оценка численности рыб младших возрастов в пробе проводилась с использованием уравнения логарифмической регрессии  $y = a + b \cdot \ln(x)$ , где  $x$  — возраст, лет;  $y$  — численность, шт. Пример экспериментальных данных, которые обрабатывались далее с помощью предложенных квалиметрических методов, приведен в *табл. 1*.

Общий массив гидрохимических и гидробиологических показателей был сформирован по 15 выбранным для исследования рыбохозяйственным водоемам, перечисленным в *табл. 2* за указанные выше 10 лет.

На первом этапе исследований была выполнена квалиметрия воды в соответствии с методами, описанными ранее [19]. При этом первоначально оценивали вариативность гидрохимических показателей. Значения коэффициентов вариативности (отнесенные к средней концентрации среднеквадратические отклонения) всех контролируемых гидрохимических показателей, а также основные статистические

характеристики этих коэффициентов приведены в *табл. 2*. Как видно, к наиболее изменчивым показателям в большинстве водоемов относятся концентрация ионов ортофосфора, гидркарбоната и диоксида азота. Максимальные значения составили 0,93 для  $\text{PO}_4^{3-}$ , 1,03 для  $\text{NO}_2^-$ . К наименее изменчивым относятся водородный показатель и ион гидрокарбоната. Максимальными значениями коэффициентов вариации являются 0,10 для рН, 0,29 для  $\text{HCO}_3^-$ .

По всем исследованным водным объектам среднеквадратические отклонения контролируемых показателей оказались малыми по сравнению с их абсолютными значениями. Из *рис. 1* видно, например, что даже такие значимые для рыбопродуктивности компоненты, как фосфор и азот-содержащие ионы распределены в сравнительно узком диапазоне рангов вариативных показателей — от наиболее высокого 1-го до 5-го. Это правило тем более справедливо для маловариативных компонентов, таких как рН, ранги вариативности которого незначительны. Что же касается максимальных значений частот, с которой встречаются вариации гидрохимических показателей, то они характерны для большинства исследуемых водоемов.

В целом вариативность гидрохимических показателей выбранных уральских водоемов невелика и достаточно однотипна. Это позволяет принимать во внимание средние по всей группе водоемов значения коэффициентов вариации, приведенные на *рис. 2*.

По каждому водному объекту из числа выбранных был проведен факторный анализ гидрохимических показателей (пример на *рис. 3*). В большинстве случаев характерным оказалось выделение двух главных компонент, которые соответствуют группе биогенных неметаллов (фосфора, азота) и группе щелочных и щелочноземельных металлов (кальция, магния, калия, натрия).

Анализ показал, что перечисленные главные компоненты объясняют более 60% вариации гидрохимической составляющей, например, согласно *рис. 3*:  $38\% + 26\% = 64\%$ . В данной работе представлены результаты расчетов, в которых в роли основного главного компонента выбрана концентрация ионов фосфора как фактора, значимого для рыбопродуктивности.

*Квалиметрия органической составляющей среды обитания ихтиофауны*, выполненная по аналогии с квалиметрией воды для большинства выбранных водоемов, позволила выявить сходную вариативность биомассы планктона и бентоса. Поэтому в дальнейших расчетах в качестве интегрального показателя кормовой

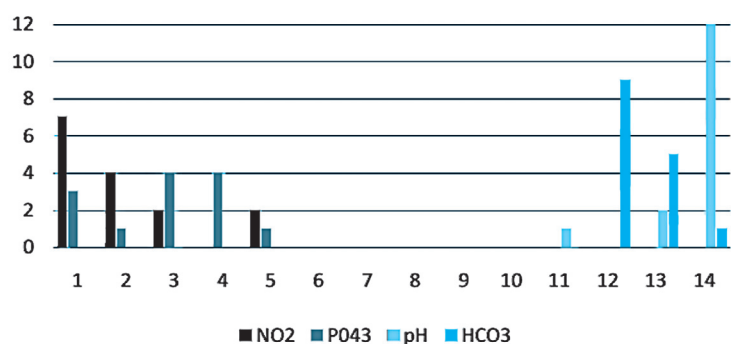
**Ключевые слова:** рыбопродуктивность, гидробиологические ресурсы, методы квалиметрии, биогенные вещества, траектория развития водохозяйственной отрасли, эколого-экономический баланс

базы принималась их суммарная биомасса, приведенная к единичной площади водоема.

*Интегральная квалиметрия рыбохозяйственных водоемов* с учетом результатов хозяйствования — рыборазведения и рыболовства — опиралась на оценку величины ихтиомассы в водном объекте и величину вылова (промышленовой рыбопродуктивности). При этом использовались показатели бухгалтерской отчетности, отражающие затраты по направлениям основных расходов (на посадки личинок рыб, внесение подкормки, использование рыболовных снастей и механизмов, а также на заработную плату). Сводка основных показателей приведена в *табл. 3*.

*Анализ динамики (временных рядов) отдельных показателей* свидетельствует о том, что в большинстве водоемов возрастает как неорганическая, так и органическая составляющие среды обитания рыбы, необходимые для ее воспроизводства. При этом потенциальная рыбопродуктивность проявляет тенденцию к увеличению, хотя общий вылов снижается. Подобные тенденции были подтверждены результатами тестирования соответствующих временных рядов на стационарность [20]. Панельные тесты на единичный корень [21], проведенные для указанных показателей на уровне значимости 10%, свидетельствовали в пользу того, что соответствующие временные ряды являются реализациями нестационарных случайных процессов с порядком интегрированности единица. В условиях некоторой противоречивости результатов тестирования в пользу надежности вывода принималась приоритетность среднегрупповых статистик. В частности, в *табл. 4* приводятся результаты тестирования для *INV1* с учетом индивидуальных эффектов и индивидуальных

Распределение рангов наиболее и наименее вариативных показателей



*Рис. 1.* Распределение рангов наиболее и наименее вариативных показателей

## Средний коэффициент вариации

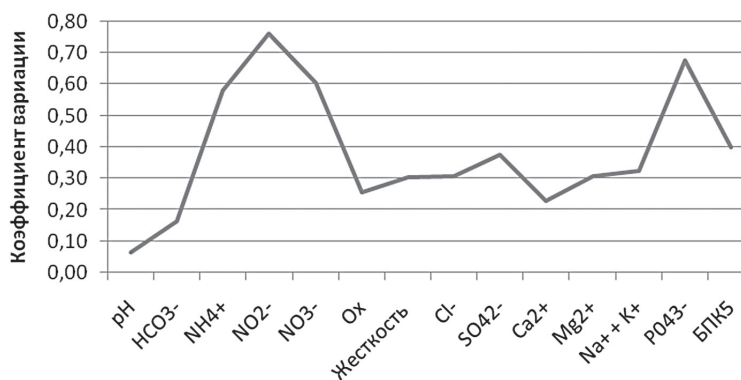


Рис. 2. Средний коэффициент вариации

линейных трендов. В данном случае вывод о виде ряда был сделан с учетом  $P$ -значений одной (Breitung-тест) из двух панельных и двух (IPS-тест, ADF-тест) из трех среднегрупповых статистик.

Исследование влияния контролируемых факторов на рыбопродуктивность осуществлялось по совокупности водоемов. Для этого исследовалась зависимость уровня рыбных ресурсов и объема вылова от качества воды, состояния естественной кормовой базы, а также от показателя рыбохозяйственной деятельности, измеря-

емого суммой затрат на рыборазведение и рыболовство. Была построена эконометрическая модель [22], отражающая связь потенциальной рыбопродуктивности и показателей состояния среды обитания, а также связь промысловой рыбопродуктивности и показателей ресурсных возможностей водоемов. Базовой гипотезой при моделировании служило предположение о возможности формирования устойчивой равновесной траектории развития рассматриваемой системы<sup>1</sup>, характеризующейся сбалансированным взаимовлиянием ее показателей. В качестве основной предпосылки такой гипотезы принималась адаптационная способность ихтиофауны в условиях изменчивости среды обитания.

Для анализа долгосрочной зависимости использовался метод панельной коинтеграции на основе зависимостей<sup>2</sup>:

$$BF1_{it} = \alpha_{1i} + \mu_{1i}t + \beta_1 QW_{it} + \beta_2 SM_{it} + \beta_3 INV1_{it} + \varepsilon_{1it} \quad (1)$$

$$BF2_{it} = \alpha_{2i} + \mu_{2i}t + \beta_4 BF1_{it} + \beta_5 INV2_{it} + \varepsilon_{2it} \quad (2)$$

где  $BF1_{it}$ ,  $BF2_{it}$ ,  $QW_{it}$ ,  $SM_{it}$ ,  $INV1_{it}$ ,  $INV2_{it}$  – значения исследуемых показателей, относящиеся к  $i$ -му озеру в  $t$ -м году;  $\varepsilon_{1it}$ ,  $\varepsilon_{2it}$  – ошибки коинтеграции;

$\alpha_{1it}$ ,  $\alpha_{2it}$  – коэффициенты, характеризующие индивидуальные эффекты;  $\mu_{1it}$ ,  $\mu_{2it}$  – параметры индивидуальных трендов;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ ,  $\beta_5$  – компоненты коинтегрирующих векторов, характеризующие влияние среды и хозяйственного воздействия на результативность.

Нулевая гипотеза об отсутствии коинтеграции для первой и для второй зависимости отвергалась на уровне значимости 10%, соответственно, в четырех и в трех из семи панельных тестов Педрони на коинтеграцию [21, 23]. В табл. 5 эти результаты выделены жирным шрифтом<sup>3</sup>.

Variable	Factor Loadings Varimax raw, Аллаки	
	Factor 1	Factor 2
Прозрачность	0,9	-0,02
Цветность	0,84	0,28
PH	-0,06	-0,90
HCO <sub>3</sub>	-0,34	-0,11
NH <sub>4</sub>	0,70	0,37
NO <sub>2</sub>	-0,71	-0,15
NO <sub>3</sub>	-0,74	0,01
ох	-0,08	-0,90
Жесткость	0,02	0,68
Cl	-0,92	0,12
SO <sub>4</sub>	0,91	0,12
Ca	-0,12	0,72
Mg	0,22	0,67
Na+K	0,32	0,54
PO <sub>4</sub>	0,92	-0,15
БПК <sub>5</sub>	-0,40	0,67
Expl. Var	6,10	4,08
Prp. Totl	0,38	0,26

Рис. 3. Фрагмент листинга результатов факторного анализа для Белоярского водохранилища в ППП STATISTICA

<sup>1</sup> Здесь под равновесной траекторией развития системы понимается ее траектория в условиях долгосрочного равновесия между ее показателями, выражаемого в их связи. Такая траектория является устойчивой, если она остается равновесной при кратковременном нарушении состояния равновесия.

<sup>2</sup> Все расчеты выполнялись в EViews 6.1.

<sup>3</sup> Нулевая гипотеза отвергается, если статистика имеет статистически значимое отрицательное значение; исключение составляет панельная  $\nu$ -статистика: нулевая гипотеза отвергается, если эта статистика имеет положительное значение.

Таблица 3

Основные показатели

Показатель	Характеристика	Обозначение	Единица измерения
Качество воды	Концентрация определенного химического элемента	<i>QW</i>	мг/дм <sup>3</sup>
Кормовая база	Суммарная биомасса планктона и бентоса, приведенная к единичной площади	<i>SM</i>	г/м <sup>2</sup>
Затраты на рыбоводство	Сумма затрат по наиболее типичным направлениям расходов на рыбоводство	<i>INV1</i>	руб/га
Затраты на рыболовство	Сумма затрат по наиболее типичным направлениям расходов на рыболовство	<i>INV2</i>	руб/га
Потенциальная рыбопродуктивность	Средняя ихтиомасса в водоеме на 1 га	<i>BF1</i>	кг/га
Промысловая рыбопродуктивность	Средняя масса вылова с 1 га	<i>BF2</i>	кг/га

Таблица 4

Панельные тесты на единичный корень для *INV1*

Тест	<i>INV1</i>		$\Delta INV1$	
	Статистика	<i>P</i> -значение	Статистика	<i>P</i> -значение
<i>H<sub>0</sub></i> : временной ряд содержит единичный корень (общий процесс)				
Levin, Lin, Chu ( <i>t</i> *)	-6.811	0.00	-6.31	0.00
Breitung ( <i>t</i> -статистика)	-0.447	0.32	-2.78	0.00
<i>H<sub>0</sub></i> : временной ряд содержит единичный корень (индивидуальный процесс)				
Im, Pesaran and Shin ( <i>W</i> -статистика)	-0.482	0.31	-0.68	0.09
ADF – Fisher ( $\chi^2$ – статистика)	43.971	0.15	47.19	0.02
PP – Fisher ( $\chi^2$ – статистика)	122.50	0.00	174.31	0.00

Оценивание параметров коинтеграционных уравнений осуществлялось обобщенным методом наименьших квадратов с фиксированными эффектами по водным объектам (табл. 6). Результаты тестирования уравнений на отсутствие фиксированных эффектов свидетельствовали о правильном выборе спецификации ( $\chi^2=583,08$ ; Prob.=0,000 для первого уравнения,  $\chi^2=78,99$ ; Prob.=0,000 – для второго).

Тестирование остатков на единичный корень также свидетельствовало в пользу коинтеграции между исследуемыми переменными и адекватности моделей (табл. 7).

Округляя приведенные в табл. 6 значения коэффициента детерминации  $R^2$ , получаем, что учтенные факторы водного объекта обуславливают результативность рыбоводства практически на 100%, а рыболовства – на 80%.

В первом уравнении искомые оценки оказались статистически значимыми на уровне 0,05 и имели ожидаемые знаки. При этом расчет стандартизированных коэффициентов свидетельствует о приоритетности влияния на рыбопродуктивность гидрохимических показателей

по сравнению с показателями кормовой базы. Обнаруживается также существенное влияние хозяйственной деятельности. Кроме того, коэффициент, характеризующий эффективность существующих инвестиций в рыбоводную деятельность ( $INV1 = 0,001$ ), показывает, что на получение каждого дополнительного килограмма сырой рыбной продукции требуется вложение до одной тысячи рублей. Это, по меньшей мере, вдвое менее рентабельно, чем только внесение фосфорсодержащих добавок (в качестве удобрений). При существующем ведении рыбного хозяйства это позволяет рекомендовать переориентацию денежных средств преимущественно на «подкормку» водных экосистем (хотя, конечно, целесообразнее полномасштабная перестройка экономики подотрасли в целом).

Во втором уравнении статистически незначим коэффициент при потенциальной рыбопродуктивности, поэтому можно предположить, что улов, в основном, определяется затраченными средствами. Этот результат представляется правдоподобным в условиях систематического

Таблица 5

Панельные тесты Педрони на коинтеграцию

	BF1 INV1 SM QW		BF2 INV2 BF1	
	Статистика	P-значение	Статистика	P-значение
H <sub>0</sub> : коинтеграция отсутствует				
Панельная <i>v</i> - статистика	-0.185	0.573	-3.335	0.999
Панельная <i>rho</i> - статистика	3.246	0.999	2.346	0.991
Панельная <i>PP</i> - статистика	<b>-6.276</b>	<b>0.000</b>	<b>-5.591</b>	<b>0.000</b>
Панельная ADF- статистика	<b>-1.305</b>	<b>0.096</b>	<b>-1.253</b>	<b>0.105</b>
Групповая <i>rho</i> - статистика	4.863	0.000	3.598	0.999
Групповая <i>PP</i> - статистика	<b>-13.693</b>	<b>0.000</b>	<b>-5.660</b>	<b>0.000</b>
Групповая ADF- статистика	<b>-3.630</b>	<b>0.000</b>	-0.368	0.356

«недолова» — рыба есть всегда, все зависит от возможностей ее выловить.

Для анализа краткосрочных зависимостей соответствующие уравнения с механизмом корректировки равновесия тестировались по панельным данным в виде:

$$\Delta BF1_{it} = \alpha_{1i}^{(\Delta)} + \beta_1^{(\Delta)} \Delta QW_{it} + \beta_2^{(\Delta)} \Delta SM_{it} + \beta_3^{(\Delta)} \Delta INV1_{it} + \delta_1^{(\Delta)} ECM1_{it-1} + \varepsilon_{1it}^{(\Delta)}, \quad (3)$$

$$\Delta BF2_{it} = \alpha_{2i}^{(\Delta)} + \beta_4^{(\Delta)} \Delta BF1_{it} + \beta_5^{(\Delta)} \Delta INV2_{it} + \delta_2^{(\Delta)} ECM2_{it-1} + \varepsilon_{2it}^{(\Delta)}, \quad (4)$$

где  $i = 1, 2, \dots, 15$ ;

$t = 1, 2, \dots, 10$ ;

$$\Delta BF1_{it} = BF1_{it} - BF1_{it-1},$$

$$\Delta BF2_{it} = BF2_{it} - BF2_{it-1},$$

$$\Delta QW_{it} = QW_{it} - QW_{it-1},$$

$$\Delta SM_{it} = SM_{it} - SM_{it-1},$$

$$\Delta INV1_{it} = INV1_{it} - INV1_{it-1},$$

$$\Delta INV2_{it} = INV2_{it} - INV2_{it-1} -$$

абсолютные приросты соответствующих показателей;  $\alpha_{1i}^{(\Delta)}$ ,  $\alpha_{2i}^{(\Delta)}$ , - коэффициенты, характеризующие индивидуальные эффекты;  $ECM1_{it-1}$ ,  $ECM2_{it-1}$  - механизмы корректировки равновесия, представляют собой остатки соответствующих коинтеграционных уравнений;  $\delta_1^{(\Delta)}$ ,  $\delta_2^{(\Delta)}$ , - коэффициенты, характеризующие скорость восстановления равновесного состояния, соответственно, *BF1* и *BF2*;

$\beta_1^{(\Delta)}$ ,  $\beta_2^{(\Delta)}$ ,  $\beta_3^{(\Delta)}$ ,  $\beta_4^{(\Delta)}$ ,  $\beta_5^{(\Delta)}$  — коэффициенты регрессии;  $\varepsilon_{1it}^{(\Delta)}$ ,  $\varepsilon_{2it}^{(\Delta)}$ , — ошибки регрессии.

Оценивание параметров осуществлялось обобщенным методом моментов в сочетании с тестом на валидность инструментальных переменных (табл. 8).

Коэффициенты при показателях прироста кормовой базы и увеличения концентрации посторонних веществ в воде оказались статистически незначимы. Высокий уровень неопределенности этих оценок можно объяснить неполнотой гидрохимического анализа или «феноменом насыщения», означающим формирование метастабильного в краткосрочном периоде состояния водной экосистемы. Коэффициент при показателе прироста потенциальной рыбопродуктивности в уравнении (4), как и в соответствующем уравнении для долгосрочной связи, оказался незначимым.

Значения коэффициентов при *ECM1*(-1) и *ECM2* (-1) показывают, что в условиях качества вод, характерных для уральского региона, корректировка рыбопродуктивности при отклонении ее от равновесной траектории развития происходит, соответственно, примерно за  $1/0,547 \approx 2$  года и  $1/0,843 \approx 1$  год. Этот факт свидетельствует об очевидном «запаздывании» для данных водных объектов отдачи от рыбозаведения по сравнению с отдачей от рыболовства.

Фиксированные эффекты [22] для показателей, характеризующих потенциальную (*BF1*) и промысловую (*BF2*) рыбопродуктивность, сопоставляли путем приведения их значений к нулевому уровню, принятому в качестве среднего по всем водоемам. При этом положительная разность между *BF1* и *BF2* свидетельствовала о «недолове», а отрицательная — о «перелове». Результаты анализа, приведенные на рис. 4, показывают, что водоемы существенно различаются по рассматриваемым показателям. Возникающая вследствие этого эколого-экономическая разбалансировка рыбохозяйственных водоемов составляет в среднем 50%.

Анализ каузальности (причинности [20]) для характеристики связи рыбопродуктивности (потенциальной и промысловой) и факторов ее воспроизводства осуществлялся с помощью теста Гранжера. Рассматривались различные пары переменных с учетом уравнений вида:

$$\Delta y_{it} = \alpha_i + \gamma \Delta y_{it-1} + \beta \Delta x_{it-1} + \delta ECM_{it-1} + \varepsilon_{it}, \quad (5)$$



**Таблица 6**

Оценка долгосрочной связи между показателями

Уравнение (1)				Уравнение (2)			
Переменные	Коэффициенты	Стандартизованные коэффициенты	P-значение t-статистики	Переменные	Коэффициенты	Стандартизованные коэффициенты	P-значение t-статистики
INV1	0.001	0.046	0.01	BF1	0.048	0.14	0.71
SM	0.225	0.035	0.05	INV2	0.006	0.35	0.00
QW	0.003	0.086	0.00				
R <sup>2</sup>	0.992			R <sup>2</sup>	0.821		
DW	1.229			DW	1.572		
Const	36.579		0.00	Const	2.021		0.81

где  $i = 1, 2, \dots, 15$ ;

$t = 1, 2, \dots, 10$ ,

$\Delta y_{it}$ ,  $\Delta y_{it-1}$  — абсолютные приросты переменной-следствия  $y$ ;  $\Delta x_{it-1}$  — абсолютные приросты переменной-причины  $x$ ;  $ECM_{it-1}$  — механизм корректировки равновесия для  $x$  и  $y$ ;  $\epsilon_{it}$  — ошибки регрессии;  $\alpha_1$  — коэффициенты, характеризующие индивидуальные эффекты;  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  — коэффициенты регрессии.

Результаты анализа приведены в табл. 9, 10, где переменные-следствия указаны в крайнем левом столбце, переменные-причины  $\Delta x$  — в верхней строке. В нижней строке приводятся коэффициенты  $\beta$  и  $\delta$  характеризующие степень причинно-следственной зависимости между переменными, соответственно, в долгосрочной и краткосрочной перспективе. На пересечении строк и столбцов размещены знаки этих коэффициентов, значимых на уровне 0,05, а также нули для незначимых.

Полученные оценки свидетельствуют об устойчивости парных связей между анализируемыми переменными, поскольку преобладают

значимые коэффициенты, во всяком случае, для долгосрочной зависимости. Так, качество кормовой базы — постоянно действующий фактор влияния на экосистему. То же самое касается потенциальной рыбопродуктивности, которая обуславливает планируемые инвестиции в рыболовство и фактический вылов. Характерно, что планирование инвестиций в существующей системе рыборазведения не обусловлено ни одним из рассматриваемых факторов. А сами по себе эти инвестиции значимы для экосистемы, в целом, лишь в долгосрочной перспективе, а в краткосрочной — только для потенциальной рыбопродуктивности (например, при посадке мальков). Видно также, что изменение фактического вылова является причиной изменения потенциальной рыбопродуктивности не только в ближней, но и в дальней перспективе, что указывает на неудовлетворительное (вероятно, стихийно складывающееся) планирование заготовки рыбной продукции. Это согласуется с тем фактом, что инвестиции в рыболовство определяются уже имеющимся выловом — хозяйственники охотнее вкладывают средства, если очевиден доход. Следует заметить, что на необходимость изменения существующего порядка планирования «по фактическому вылову» указывает и возможность получения более высокого дохода через один-два года, что соответствует сроку релаксации рассматриваемой системы. В целом тестирование на причинность подтверждает возможность использования результатов моделирования, приведенных ранее.

Полученные результаты позволяют также обсудить вопрос о применимости единых нормативов качества воды для различных рыбохозяйственных водоемов из числа исследуемых. Напомним, что такие нормативы (ПДК посторонних веществ в воде) могут оказаться необоснованно завышенными или заниженными [24, 25]. Они часто не соблюдаются в силу естественных причин [26], и крайне маловероятно, что биологические сообщества водных объектов, сформированных на разных территориях, обладают единой приспособляемостью к качеству вод. Сомнительно даже такое единство для разных участков крупных рек, если на них массы воды формируются под влияни-

**Таблица 7**

Тесты на единичный корень для регрессионных остатков

Уравнение (1)		Уравнение (2)		
Статистика	P-значение	Тест	Статистика	P-значение
-10.0	0.000	Levin, Lin, Chu (t*)	-3.577	0.000
-2.2	0.014	Breitung (t-статистика)	-0.712	0.238
-1.6	0.061	Im, Pesaran and Shin (W-статистика)	0.367	0.643
61.2	0.001	ADF — Fisher ( $\chi^2$ — статистика)	28.513	0.543
126.8	0.000	PP — Fisher ( $\chi^2$ — статистика)	80.439	0.000

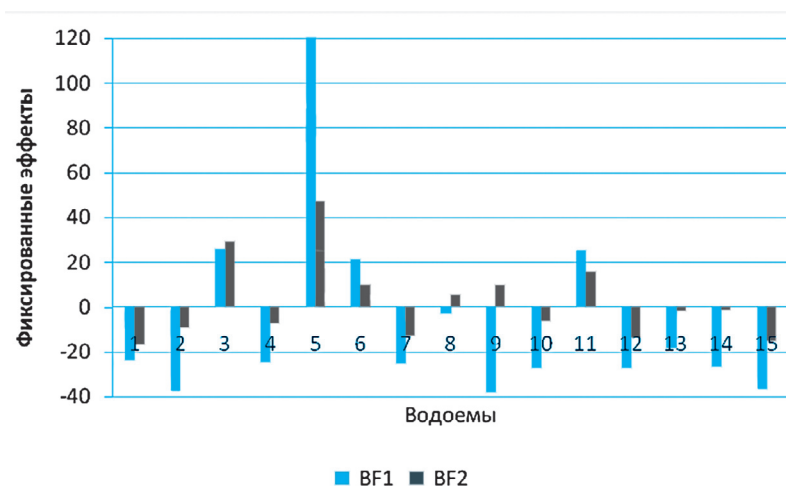
**Таблица 8**

Оценка краткосрочной связи между показателями

Уравнение (3)			Уравнение (4)		
Переменные	Коэффициенты	P-значение	Переменные	Коэффициенты	P-значение
$\Delta INV1$	0.001	0.004	$\Delta BF1$	-0.054	0.681
$\Delta SM$	0.055	0.572	$\Delta INV2$	0.006	0.000
$\Delta QW$	-0.001	0.476	$ECM2(-1)$	-0.843	0.000
$ECM1(-1)$	-0.547	0.000			

ем разных геохимических, климатических и антропогенных факторов. Однако, неприемлемо и нормирование показателей качества на каждом контрольном створе, которых в стране сотни тысяч. Формирование корректного экологического нормирования является важнейшей народно-хозяйственной задачей (Указ Президента РФ от 4 июня 2008 г.), условием «баланса между техническим развитием и защитой природы.

Альтернативной «единым» ПДК могут быть: интегральный индекс экологического состояния [25], экологически допустимые уровни [26, 27], бассейновая допустимая концентрация (БДК) [24]. Однако для эффективного использования перечисленных или других подходов необходимо разработать способ установления групп водных объектов или их частей – территорий, для которых единые количественные значения экологических нормативов допустимы [28], а за границами которых должны корректироваться.



**Рис. 4.** Фиксированные эффекты для потенциальной и промышленной рыбопродуктивности. По оси абсцисс- номера водоемов, по оси ординат – значения фиксированных эффектов.

Это согласуется с [29], пункт 7.1 которого устанавливает, что «с целью сохранения сформировавшихся под влиянием природных факторов состава воды водных объектов разрабатываются региональные нормативы...для химических элементов, встречающихся в природных водах отдельных геохимических провинций в относительно повышенных или пониженных концентрациях».

*Ограничение территории применимости единых нормативов* может осуществляться путем установления ПДК на уровне, обеспечивающем желательное значение характеристик качества рыбохозяйственного водного объекта (качества, при котором гарантирован определенный вылов). Для разработки методики ограничения территории, на которой допустимо применение единых нормативов была выполнена классификация водоемов по исследуемым показателям с помощью кластерного анализа. Водоемы «объединяются» в классы тем реже, чем значительнее они различаются по указанным показателям. На рис. 5 приведены полученные результаты. По оси абсцисс перечислены водоемы, по оси ординат – «расстояние» между объектами, выраженное в евклидовой метрике.

Как видно, имеется существенная качественная разнородность водных объектов по контролируемым показателям. Например, согласно дендрограмме рис. 5 а, только третья часть объектов – с\_1, с\_2, с\_4, с\_6, с\_7, с\_15 – имеет относительно близкие гидрохимические характеристики. Химический состав воды других водоемов, не относящихся к указанной группе, и, прежде всего, с\_5, существенно индивидуальны.

При классификации по уровню рыбопродуктивности (рис. 5 в) характеристики водоема с\_5 также наиболее специфичны. А состав группы водоемов со сравнительно близкими ихтиологическими характеристиками – с\_1, с\_2, с\_4, с\_7, с\_15 – близок к выделенному при гидрохимической классификации. В целом кластеры, приведенные на рис. 5 а и 5 в, подобны более чем на 80%.

По результатам гидробиологических исследований (рис. 5 б) наиболее близки характеристики водоемов с\_1, с\_2, с\_7, с\_15. Этот кластер отличается от выделенного по результатам гидрохимической классификации, т.к. в него не вошли с\_4 и с\_6. Также с\_5 не характеризуется настолько же отличными характеристиками, как на рис. 5 а и 5 в. Это объясняется отсутствием жесткой причинности между исследуемыми

**Таблица 9**

Анализ причинности переменные уравнения (1)

Переменные	INV1		QW1		SM1		BF1	
INV1			0	0	0	0	0	0
QW1	0	–			0	0	0	0
SM1	0	–	0	–			0	0
BF1	+	–	0	–	+	+		
Коэффициенты	B	$\delta$	B	$\delta$	$\beta$	$\delta$	$\beta$	$\Delta$

**Таблица 10**

Анализ причинности: переменные уравнения (2)

Переменные	BF1		INV2		BF2	
BF1			0	0	+	–
INV2	0	–			+	–
BF2	+	–	+	–		
Коэффициенты	B	$\Delta$	$\beta$	$\delta$	B	$\delta$

переменными, возможно, потому, что гидробиологическая «кормовая база» для исследованных водных объектов слабо зависит от качества относительно незагрязненных вод и к тому же достаточно обильна. Особо выделить в данном случае следует объект с<sub>14</sub>, который на рис. 5а и 5в также заметно удален от кластеров с близкими значениями характеристик.

В целом результаты кластерного анализа соответствуют данным, полученным при тестировании на причинность (табл. 9, 10). По результатам обоих исследований выделяется группа водоемов – с<sub>1</sub>, с<sub>2</sub>, с<sub>7</sub>, с<sub>15</sub> – для которой система единых экологических нормативов обеспечивает водохозяйственное управление с высокой эффективностью (ошибка первого рода  $\alpha=0,05$  – вероятность ошибочно отвергнуть гипотезу об единстве ПДК). Напротив, водоемы с<sub>5</sub> и с<sub>14</sub> могут быть включены в общую систему только при  $\alpha \geq 0,5$ .

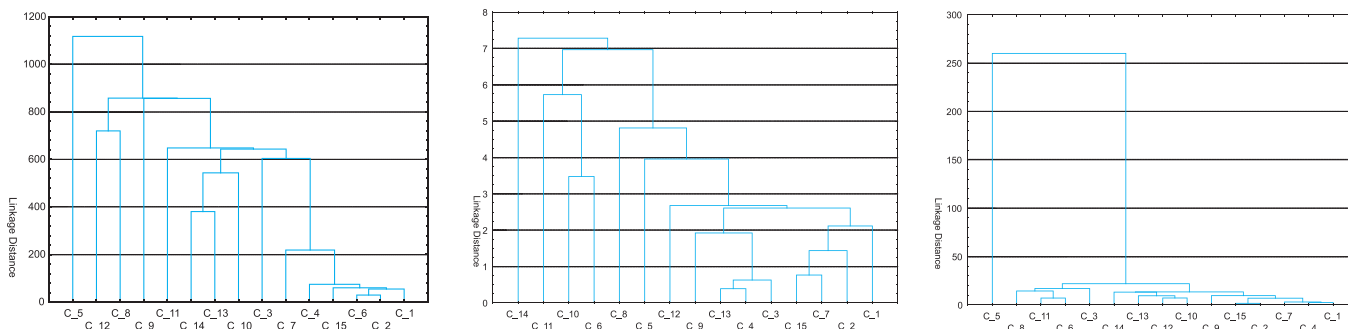
Территория, в пределах которой допустимо применение единых экологических нормативов, включает тем большее количество водных объектов, чем на более высокий риск ошибочного нормирования готов согласиться субъект хозяйствования. В пределе, при  $\alpha$ , приближающемся к единице, могут использоваться единые ПДК веществ, зафиксированные в [29]. Однако, согласно пункту 7 этих Указаний, при установлении ПДК веществ с учетом особенностей природных объектов «границы территории, для которой предлагается величина норматива, должны быть опре-

делены возможно более точно». В рассмотренном случае это означает установление ПДК для каждого рыбохозяйственного водоема кроме выделенной в работе группы из четырех водоемов – Белоярского и Ириклинского водохранилищ, озер Шайтанского и Аллаки, исследованные показатели которых характеризуются устойчивыми причинно-следственными связями с уровнем значимости 0,05. В то же время Указания [29] допускают, что «критерием аномальности естественного уровня (кларка) содержания нормируемого вещества может служить достоверное отличие его от среднего содержания». Но «достоверное отличие» достигается уже при  $\alpha = 0,2$ . Если ограничиться этим уровнем значимости, то из общего списка для единого нормирования выпадают только два водоема – Дуванкуль и Большие Донки. Судя по отчетам Госрыбцентра, эти водоемы относятся к числу наиболее ценных для рыбного хозяйства, а потому целесообразно установить для них отдельные экологические нормативы. Такую работу можно было бы проводить «по сокращенной схеме» (п. 7.6 [29]).

Для прогнозирования потенциальной и промысловой рыбопродуктивности в зависимости от контролируемых показателей качества воды использовалась модель коинтеграции. Были получены прогнозные оценки этих величин на 2008 г. для озер Курганской обл. Оказалось (рис. 6), что модель позволяет прогнозировать с ошибкой около 10% для потенциальной рыбопродуктивности и около 20% – для промысловой, что почти в два раза точнее, чем по традиционной методике [30, 31].

Таким образом, устойчивое поддержание и рациональное хозяйственное использование биоразнообразия водных объектов требует создания системы принятия водохозяйственных управленческих решений на основе методов квалиметрии – количественной оценки гидробиологических и гидрохимических показателей качества, связанных между собой и с внешней средой многочисленными зависимостями статистической природы. Таковы предложенные в данной работе методы панельной коинтеграции, главных компонент и кластерного анализа. На их основе удалось с заданной степенью надежности:

- установить степень полноты системы контролируемых показателей качества воды и кормовой базы (на примере уральских водоемов),
- выяснить значимость этих показателей для планирования промысловых видов хозяйствования,



**Рис. 5.** Классификация водоемов по совокупности гидрохимических (а) и гидробиологических показателей (б), а также их средней ихтиомассе (потенциальной рыбопродуктивности, в). Обозначения водохранилищ: Белоярское – с\_1, Шайтанское – с\_2, Большой Сунгуль – с\_3, Янычково – с\_4, Дуванкуль – с\_5, Сунгуль – с\_6, Аллаки – с\_7), Курлады – с\_8, Уелги – с\_9, Б.Бутырино – с\_10, М.Бутырино – с\_11, Щучье – с\_12, Алакуль – с\_13, Б.Донки – с\_14, Ириклинское – с\_15.

- определить степень эколого-экономического дисбаланса в системе управления гидробиологическими ресурсами,

- оценить динамические свойства этих ресурсов в ближней и дальней перспективе.

Перечисленные характеристики необходимы для проектирования систем корректного управления гидробиологическими ресурсами – формирования траектории устойчивого развития промысла на водных объектах. Эти характеристики добываются путем обработки результатов экспериментального исследования (массивов данных) предложенными в работе методами квалиметрии, которые позволяют принимать управленческие решения по результатам:

- ранжирования водных объектов по их значимости для предполагаемых видов хозяйствования,

- объединения этих объектов в группы с едиными допустимыми нормативами качества контролируемых показателей,

- корректного прогноза гидробиологических ресурсов,

- определения необходимого объема инвестиций в зависимости от ожидаемой промысловой активности на каждом водном объекте.

Методы квалиметрии апробированы в работе путем анализа экспериментальных данных в группе типичных для среднего и южного Урала водоемов, на которых осуществляется вылов и искусственное разведение рыбы.

## Заключение

**Т**раектория формирования рыбохозяйственной деятельности в уральском регионе в долгосрочной перспективе не менее, чем на 80% определяется концентрацией в воде био-

генных химических элементов, кормовой базой и инвестициями в вылов,

В краткосрочной перспективе заметное влияние оказывает только последний фактор – инвестиции в вылов, что является одним из свидетельств неудовлетворительного планирования хозяйствования,

В следствие неучтенных в работе факторов (заморы, внеплановый браконьерский вылов и др.) траектория формирования уральского рыбного хозяйства испытывает регулярные возмущения со временем релаксации 1-2 года.

В целом организация рыбного хозяйства в регионе экономически неоптимальна, поскольку:

Показатели, характеризующие потенциальную и промысловую рыбопродуктивность резко различаются между собой, свидетельствуя в разных случаях о «недолове» или «перелове», так что рыболовство в целом осуществляется в условиях эколого-экономического дисбаланса, достигающего 50% вылова,

Рыборазведение требует вложений до одной тысячи рублей на каждый килограмм продукции и почти на порядок затратнее рыболовства,

Планирование объема инвестиций определяется преимущественно величиной текущего вылова без учета фактической рыбопродуктивности.

Неудовлетворительная используемая в настоящее время методика прогноза рыбопродуктивности, отличающаяся повышенной погрешностью.

Использование квалиметрических методов анализа для управления уральскими водохозяйственными водоемами могло бы позволить вдвое уменьшить ошибку прогноза и почти на порядок более точно планировать объемы вылова, рыборазведения, а также суммы и направление инвестиций. К сожалению, полномас-

штабное внедрение этих методов в настоящее время маловероятно, но полученные в результате их использования в данной работе выводы показывают, что наиболее срочные меры упорядочивания рыбохозяйственной деятельности в регионе следующие:

Необходимо изменить структуру затрат и обеспечить первоочередное направление инвестиций на создание более благоприятного для гидробиоты качества воды по содержанию биогенных элементов;

Следует осуществить территориальное перераспределение средств, направляемых на рыболовство с учетом обнаруженного в регионе эколого-экономического дисбаланса.

Тем самым будут сделаны первые шаги в направлении разработки механизма рационального использования уральских рыбных ресурсов.



Рис. 6. Ошибка прогноза рыбопродуктивности для озер Курганской области

## Литература

1. Данилов-Данильян В.И. Вода — стратегический фактор развития экономики России. Вестник РАН, 2007. №6. С. 108-114.
2. Демин А.П. Водохозяйственный комплекс России: понятия, состояние, проблемы. Водные ресурсы 2010. Т. 37. №5. С. 108-114.
3. Макоедов А.Н. Основы рыбохозяйственной политики России / А.Н. Макоедов, О.Н. Кожемяко. М.: Национальные рыбные ресурсы, 2007. 477 с.
4. Горелик О.В. Сравнительная оценка продуктивности рыбных хозяйств в зоне Южного Урала / О.В. Горелик, Ю.В. Костенко // Аграрный вестник Урала, 2008, №10. С. 71-73.
5. Колядина И.В. Рыбохозяйственный комплекс России: современное состояние, проблемы и перспективы развития // Вестник Астраханского государственного технического университета, 2008. №4. С. 34-39.
6. Мамонтов Ю.Б. Рыбное хозяйство внутренних водоемов России. / Ю.Б. Мамонтов, Д.И. Иванов, А.И. Литвиненко и др. СПб.: ГосНИОРХ, 2005. 280 с.
7. Розумная Л.А. Влияния рыбохозяйственной деятельности на экологическое состояние Бисеровского карьера // Ученые записки Российского государственного социального университета, 2009. №5. С. 164-168.
8. ГОСТ Р 51592-2000: Вода. Общие требования к отбору проб.
9. Перечень методик, внесенных в Государственный реестр методик количественного химического анализа. М.: Изд-во ВНИИРО, 2003. 20 с.
10. МИ 2335-2003 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
11. Алекин О.А. Руководство по химическому анализу вод суши / О.А. Алекин, А.Д. Семенов, Б.А. Скопинцев.Л.: Гидрометеиздат, 1973. 270 с.
12. Киселев И.А. Планктон морей и континентальных водоемов. М., Наука, 1969. 240 с.
13. Методика оценки сезонной биомассы и продукции зоопланктона при кадастровом обследовании водоемов Урала. Уральское отд. ФГУП «Госрыбцентр», Екатеринбург, 2004. 7 с. (составит. Козлова И.В.).
14. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зообентос и его продукция. Л.: Изд-во, ГосНИОРХ1984. 33 с.
15. Методические указания по сбору и обработке ихтиологического материала в малых озерах. Л. Изд-во ГосНИОРХ, 1986. 65 с.
16. Правдин И.Ф. Руководство по изучению рыб. М.: Пищевая промышленность, 1967. 375 с.
17. Пидгайко М.Л. Краткая биопродукционная характеристика водоемов Северо-Запада СССР / М.Л. Пидгайко, В.И. Александров, Ц.И. Иоффе и др. Л.: ГосНИОРХ ГосНИОРХ, 1967. 29 с.

18. Лапицкий И.И. Направленное формирование ихтиофауны и управление численностью популяций рыб в Цимлянском водохранилище. Волгоград: Нижневолжское изд-во, 1970. 287 с.
19. О.М. Розенталь Применением методов квалиметрии для интерпретации результатов лабораторного анализа // Вода: химия, экология. 2012. №8. С. 39-52.
20. Вербик М. Путеводитель по современной экономике. М.: Научная книга 2008. 616 с.
21. EViews 6 User's Guide II. Quantitative Micro Software. LLC. 2007
22. Айвазян С.А. Прикладная статистика и основы эконометрики / С.А. Айвазян, В.С. Мхитарян. М.: Юнити, 2001. — 205 с.
23. Pedroni P. Panel cointegration; asymptotic and finite sample properties of pooled time series tests with an application to the PPP hypothesis // *Econometric Theory*, 2004. V. 20. P. 597-625.
24. Розенберг Г.С. Информационные технологии для оценки экологического состояния крупного региона (на примере Волжского бассейна и Самарской области) / Г.С. Розенберг, Д.П. Дунин, Н.В. Костина и др. // Проблемы региональной экологии. Томск: СО РАН. 2000. Вып. 8. С. 213-216.
25. Шитиков В.К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / В.К. Шитиков, Г.С. Розенберг, Т.Д. Зинченко. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. 463 с.
26. Булгаков Н.Г. Анализ экологического состояния вод для отдельных створов Нижней Волги на основе биоиндикации по показателям видового разнообразия / Н.Г. Булгаков, Д.В. Рисник, А.П. Левич // *Гидробиология*, 2010. №12. С. 27-34.
27. Левич А.П. Поиск целевых показателей качества для биоиндикаторов экологического состояния и факторов окружающей среды (на примере водных объектов реки Дон) / А.П. Левич, В.Н. Забурдаева, Б.Н. Максимов, Н.Г. Булгаков, С.В. Мамихин // *Водные ресурсы*, 2009. Т. 36. №6. С. 730-742.
28. Алимов А.Ф. Элементы теории функционирования экосистем. СПб.: ЗИН РАН, 2000. 147 с.
29. Методические указания по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утв. Приказом Росрыболовства №695 от 04.08.2009 г., зарегистр. Минюст России 03.09.2009 г.
30. Курдюков С.И. Перспективы развития рыбохозяйственного комплекса при инерционном и инновационном сценариях до 2015 года // *Экономика сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий*. 2007. №4 С. 19-20.
31. Серветник Г.Е. Стратегия развития рыбководства в АПК // *Достижения науки и техники АПК*. 2008. №10. С. 40-42.
32. Щербаков С.С. Комментарий к закону об инвестиционной деятельности в Российской Федерации, осуществляемой в форме капитальных вложений. М.: Изд-во Статут, 2003. 272 с.

E.D. Kopnova, O.M. Rozental

## QUALIMETRY OF HYDROBIOLOGICAL RESOURCES (USING URAL FISHERY LAKES AS AN EXAMPLE)

Qualimetric bases of research of water biological resources such as analysis of influence of water composition and hydrobiota on fish productivity and investment analysis were developed. System of parameters was formed and it facilitates to optimize monitoring of fishery activities and reveals factors forming for fishery industry pathway of sustainable development depending on ecological and economic features. Model of fish productivity prediction with increased accuracy and method of selection of homogenous groups of water bodies for which there are uniform standards specifying water quality. For Ural lakes it was shown that qualimetry using is sensible for harmonious exploitation of resources of fishery lakes and sustainable development of fish farming..

**Key words:** fish productivity, hydrobiological resources, methods of qualimetry, nutrients, development pathway of water industry, ecological-economic balance

# ПЦР-СКРИНИНГ бактериальных КУЛЬТУР, ВЫДЕЛЕННЫХ из ПРЕСНОВОДНОЙ ГУБКИ *Lubomirskia baicalensis*, на НАЛИЧИЕ ГЕНОВ СИНТЕЗА ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ

**В составе микробных сообществ губок часто присутствуют продуценты биоактивных метаболитов. Из губки *Lubomirskia baicalensis* обитающей в оз. Байкал, были выделены 14 бактериальных культур, принадлежащих филумам Firmicutes, Actinobacteria и Proteobacteria.**

**Культуры идентифицировали с помощью молекулярных методов. Для анализа штаммов на наличие генов синтеза вторичных метаболитов: поликетидсинтаз (PKS) и нерибосомных пептидсинтаз (NRPS), применен ПЦР-скрининг с использованием вырожденных праймеров.**

## Введение

**М**икроорганизмы водных сообществ являются важнейшим ресурсом для поиска новых природных метаболитов. Губки (тип Porifera), являясь сидячими фильтраторами, аккумулируют в своём теле огромное разнообразие различных микроорганизмов, таких как гетеротрофные бактерии, цианобактерии, микроскопические водоросли, археи, динофлагелляты, грибы [1]. Бактерии составляют до 40% биомассы некоторых морских губок, а их известное разнообразие включает 25 различных филумов (phylum) [2]. Сообщества морских губок многие годы активно исследуются в качестве перспективного источника фармацевтически и биотехнологически значимых химических компонентов [3-5]. При этом известно, что бактериальные штаммы, полученные из необычных и неисследованных сообществ, часто являются продуктивным источником биологически-активных веществ (БАВ) [6]. Большое

**О.В. Калюжная\***,

кандидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

**И.А. Липко,** кан-

дидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

**В.Б. Ицкович,**

кандидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

**О.В. Калюжная,**

инженер, ФГБУН Сибирский институт физиологии и биохимии растений Сибирского отделения Российской академии наук

видовое разнообразие губок, обитающих в оз. Байкал (18 видов, 14 из которых являются эндемиками), связывают с многообразием экологических ниш и условий обитания. В этой связи исследование способности микроорганизмов байкальских губок вырабатывать БАВ, является на сегодняшний день весьма актуальным.

На сегодняшний день известно, что многие метаболиты бактериального происхождения являются поликетидами или циклопептидами и синтезируются мультиферментными комплексами — поликетидсинтазами (PKS) и нерибосомными пептидсинтазами (NRPS) [7]. Ферменты или мультиферментные комплексы PKS синтезируют поликетиды (такие как антибиотики, токсины или статины) и используют в качестве субстрата мономеры ацил-коэнзима-А [8]. Данные ферментативные системы состоят из нескольких белков — «строительных блоков». Каждый белок имеет доменное строение и, соответственно, несколько центров, обладающих разными каталитическими активностями. Группа доменов, отвечающая за один цикл конденсации, образует «модуль», состоящий минимум из трёх доменов: кетосинтазного (KS-домен), ацилтрансферазного (AT) и ацилпереносящего (ACP) [9]. У бактерий работа системы биосинтеза PKS часто происходит совместно с нерибосомными пептидсинтазами, NRPS. Оба типа ферментов могут формировать гибридный биосинтетический комплекс — гибридные синтетазы. NRPS синтезируют ряд природных соединений (нерибосомных пептидов) с очень широким спектром биологической активности и различными лекарственными свойствами [7, 10]. В качестве субстрата для синтеза олигопептидов NRPS используют аминокислотные мономеры. Количество и порядок модулей и тип имеющихся в модуле доменов каждой NRPS определяет структурное разнообразие образующихся в результате пептидных продуктов. Модули содержат АТФ-зависимый домен аденилирования (А-домен), пептидил-

\*Адрес для корреспонденции: x-sun77@rambler.ru

переносимый домен (PCP) и конденсирующий (C) домен. Собранный молекула освобождается из ферментного комплекса с помощью тииоэстеразного (TE) домена. Наиболее консервативным является А-домен [3].

Поскольку последовательности модулей в PKS и NRPS системах соответствуют кластерам генов в геномах микроорганизмов, обнаружить способность сообществ микроорганизмов и их отдельных штаммов продуцировать биоактивные компоненты можно с помощью ПЦР-детекции данных генов. Задачи данного исследования включали идентификацию бактериальных штаммов, выделенных из эндемичной байкальской губки *L. baicalensis*, а также ПЦР-скрининг штаммов на наличие в их геномах фрагментов гена KS-домена PKS и А-домена NRPS.

## Материалы и методы исследования

Образцы *Lubomirskia baicalensis* были собраны в апреле 2010 г. в районе пос. Листвянка (юго-западное побережье оз. Байкал) с глубины 15 м с помощью водолазной техники. Выделение бактериальных штаммов из губки проводили на среде R2A агар «Vecton Dickinson» (США) по методу, опубликованному ранее [11]. ДНК из бактериальных культур выделяли с использованием набора «РибоСорб» (АмплиСенс) по инструкции производителя.

Идентификацию штаммов осуществляли путём анализа последовательностей генов 16S рРНК. Для этого на основе ДНК каждого штамма с использованием эубактериальных праймеров 9F (5'-GAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') и 1525R (5'-AGAAAGGAGGTGATCCAGCC-3') [12] проводили амплификацию последовательностей фрагментов рибосомной РНК в следующем режиме: активация полимеразы (5 мин при 94 °С); 35 циклов, включающих денатурацию ДНК (30 с при 94 °С), отжиг праймеров (60 с при 56 °С) и элонгацию (90 с при 72 °С); финальная элонгация (10 мин при 72 °С). Индивидуальные ПЦР-фрагменты анализировали путем электрофореза в 0,8% геле агарозы, после чего экстрагировали, используя набор «PCR clean-up Gel extraction NucleoSpin Extract II» («Macherey-Nagel») по методике производителя. Определение нуклеотидных последовательностей (размером около 1500 п.н.) проводили на автоматическом секвенаторе CEQ 8800 («Beckman Coulter Inc.»).

Подбор праймеров для ПЦР-скрининга генов поликетидсинтаз (PKS) и нерибосомных

**В.В. Парфёнова**, кандидат биологических наук, доцент, заведующая лабораторией водной микробиологии, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

пептидсинтаз (NRPS) осуществлялся на основе литературных данных, посвященных исследованию генов БАВ в микробных сообществах морских губок. [8]. В результате были выбраны следующие праймеры:

DKF(PKS)  
5'-GTGCCGGTNCRTGNGYYTC-3',  
DKR(PKS)  
5'-GCGATGGAYCCNCARCARYG-3',  
MTF(NRPS)  
5'-GCNGGYGGYGCNTAYGTNCC-3',  
MTR(NRPS) 5'-CCNCGDATYTTNACYTG-3'.

Амплификацию генов PKS и NRPS проводили в следующем режиме: активация полимеразы (5 мин при 94 °С); 35 циклов, включающих денатурацию ДНК (45 с при 94 °С), отжиг праймеров (50 с при 60 °С) и элонгацию (60 с при 72 °С); финальная элонгация (10 мин при 72 °С). ПЦР-продукты визуализировали в 1% геле агарозы. Сравнение с базами данных нуклеотидных последовательностей осуществляли с помощью программы BLASTX сервера NCBI [13].

## Результаты и их обсуждение

Метод ПЦР-скрининга позволяет осуществить отбор штаммов, потенциально способных продуцировать вторичные метаболиты, по наличию генов их синтеза. Это даёт возможность в дальнейшем более адресно проводить поиск продуцентов БАВ с применением микробиологических и биохимических методов. Данный подход был применен нами для анализа культур, выделенных из байкальской губки. Селекцию праймеров осуществляли на основе гомологии наиболее консервативным участкам генных кластеров PKS и NRPS: KS-домену поликетидсинтаз и А-домену нерибосомных пептидсинтаз. Для удобства анализа продуктов амплификации в агарозном геле учитывали также размер предполагаемых ПЦР-фрагментов: размер участка гена PKS составлял 700 п.н., NRPS — 1000 п.н. На начальном этапе исследования 14 бактериальных культур, выделенных в 2010 г. из пресноводной губки *L. baicalensis*, были идентифицированы молекулярными методами. На основе последовательностей полноразмерных генов 16S рРНК была определена видовая принадлежность штаммов к нескольким систематическим группам: филуму Firmicutes (*Bacillus subtilis*, *B. cereus*, *B. weihenstephanensis*, *B. amyloliquefaciens*), филуму Actinobacteria (*Rhodococcus cercidiphylli*, *Kocuria carniphila*, *Curtobacterium* sp.), классу alpha-Proteobacteria



(*Brevundimonas vesicularis*, *Kaistia* sp.), классу beta-Proteobacteria (*Variovorax paradoxus*), классу gamma-Proteobacteria (*Pseudomonas fluorescens*). В табл. 1 приводится гомология полученных последовательностей 16S рРНК с опубликованными в базе данных Genbank (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) последовательностями рибосомных генов известных бактериальных штаммов.

Следует отметить, что при анализе сравнительно небольшой выборки штаммов выявлены представители восьми родов, принадлежащие трём бактериальным филумам, что говорит о присутствии в составе сообщества *L. baicalensis* значительного разнообразия культивируемых микроорганизмов. В числе выделенных из губки культур находятся представители филумов Actinobacteria и Proteobacteria, которые, по данным наших предыдущих исследований [14] являются доминирующими в сообществе *L. baicalensis*.

В результате скрининга в 9 из 14 штаммов был отмечен положительный ПЦР-сигнал. В пяти случаях продукты амплификации, соответствующие ожидаемым размерам как PKS, так и NRPS генов были выявлены у видов рода *Bacillus*. В штаммах *Pseudomonas fluorescens* 16-Lb10 и *Curtobacterium* sp. 32-Lb10 также было обнаружено оба ПЦР-продукта. Присутствие единственного ПЦР-фрагмента гена PKS было выявлено в штамме *Variovorax paradoxus* 09-Lb10. У штамма *Rhodococcus cercidiphylli* 05-Lb10, напротив, был обнаружен продукт амплификации только гена NRPS.

Присутствие генов синтеза БАВ в штаммах рода *Bacillus* является закономерным, поскольку

**Ключевые слова:** пресноводные губки, *Lubomirskia baicalensis*, штаммы микроорганизмов, гены синтеза биологически-активных метаболитов, ПЦР-скрининг

ку многие представители данного рода известны как продуценты разнообразных биоактивных метаболитов, в том числе антибиотиков и токсинов. В их числе липопептид микосубтилин, итурин А, бацилломицин. По результатам ряда работ установлено, что 4% генома *B. subtilis* составляют кластеры синтеза поликетидов и нерибосомных пептидов. Штаммы этого вида являются продуцентами бактериоцинов, пептидаз, лигаз и разнообразных антибиотиков. В геноме *B. amyloliquefaciens* были обнаружены генные кластеры PKS, участвующих в синтезе диффицидина, макролактинина и маиилена [15].

Штамм *Pseudomonas fluorescens* 16-Lb10 также потенциально способен к синтезу БАВ, поскольку известно, что бактерии рода *Pseudomonas* продуцируют целый ряд антибактериальных, противовирусных и цитотоксических соединений поликетидной природы [16]. Из почвенных штаммов *P. fluorescens* получают такие известные антибиотические вещества, как мупироцин и пиолутеорин [17, 18], а в геноме комменсала растений *Pseudomonas fluorescens* Pf-5 обнаружены гены синтеза производных токсина ризоксина [19]. В водном сообществе Байкала представители рода *Pseudomonas* широко распространены и ранее были обнаружены в различных видах губок [11, 20]. Показано, что проявляющий антагонистическую активность штамм *P. fluorescens* 28Bb-06, выделенный из байкальской губки *Baikalospongia bacillifera*, содержит в своем геноме четыре различных гена PKS [21].

Наличие положительного ПЦР-сигнала по PKS и NRPS генам у актинобактерии

**Таблица 1**

Бактериальные штаммы, изолированные из пресноводной губки *L. baicalensis*

Штамм	Ближайший гомолог (номер доступа NCBI)	% гомол.	Систематическая группа	ПЦР-сигнал	
				PKS	NRPS
03-Lb0410	<i>Bacillus subtilis</i> (AB680489)	100	Firmicutes	+	+
04-Lb0410	<i>Bacillus subtilis</i> (AB680489)	100	Firmicutes	+	+
05-Lb0410	<i>Rhodococcus cercidiphylli</i> (HQ588861)	99	Actinobacteria	-	+
07-Lb0410	<i>Kocuria carniphila</i> (NR_027193)	99	Actinobacteria	-	-
09-Lb0410	<i>Variovorax paradoxus</i> (CP002417)	99	β-Proteobacteria	+	-
12-Lb0410	<i>Bacillus subtilis</i> (AB680489)	100	Firmicutes	+	+
14-Lb0410	<i>Bacillus cereus</i> (AB679980)	100	Firmicutes	+	+
15-Lb0410	<i>Bacillus cereus</i> (AB679980)	100	Firmicutes	-	-
16-Lb0410	<i>Pseudomonas fluorescens</i> (HQ288938)	99	γ-Proteobacteria	+	+
25-Lb0410	<i>Bacillus weihenstephanensis</i> (CP000903)	98	Firmicutes	-	-
26-Lb0410	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> (CP000560)	99	Firmicutes	+	+
28-Lb0410	<i>Brevundimonas vesicularis</i> (FM955876)	99	α-Proteobacteria	-	-
30-Lb0410	<i>Kaistia</i> sp. (AM409365)	99	α-Proteobacteria	-	-
32-Lb0410	<i>Curtobacterium</i> sp. (AB042093)	98	Actinobacteria	+	+

*Curtobacterium* sp. 32-Lb10 также может свидетельствовать о биотехнологическом потенциале данного штамма, поскольку известно, что виды рода *Curtobacterium* способны вырабатывать эндофитины — токсины, подавляющие рост грамположительных и грамотрицательных бактерий, включая патогены человека и растений [22]. Семейство Microbacteriaceae (филум Actinobacteria), к которому принадлежит род *Curtobacterium*, объединяет аэробные бактерии, способные формировать ассоциации с растениями и животными в водной и наземной среде [23, 24].

В геноме другого актинобактериального штамма *Rhodococcus cercidiphylli* 05-Lb10 был выявлен единичный ПЦР-продукт, соответствующий фрагменту участка А-домена NRPS. Данный вид является бактерией-эндофитом, многие представители которого обладают способностью подавлять рост патогенных бактерий, грибов и вирусов. Различные штаммы *Rhodococcus* участвуют в синтезе биоактивных стероидов [25], а также в биодеградации широкого спектра органических компонентов, в том числе опасных для окружающей среды токсинов, гербицидов, нафталина, толуена, бифенила и др. [26].

*Variovorax paradoxus* 09-Lb10, у которого удалось амплифицировать фрагмент гена PKS, также перспективен для дальнейших исследований, поскольку представители этого вида принимают непосредственное участие в процессах биодеградации и являются продуцентами различных биоактивных молекул [27].

Определение последовательностей амплифицированных генов, а также выявление антибиотической активности отобранных штаммов (по отношению к тест-культурам условно-патогенных микроорганизмов) является следующим этапом данного исследования.

## Заключение

**В** настоящей работе на примере коллекции бактериальных штаммов проведён ПЦР-скрининг потенциальной способности микроорганизмов вырабатывать вторичные метаболиты, в синтезе которых принимают участие генные кластеры PKS и NRPS. Данный подход впервые применен для изучения культур бактерий, выделенных из пресноводной губки. Предложенный метод удобен для предварительного анализа большого количества систематически-разнородных штаммов. В дальнейшем биологическая активность штаммов, демонстрирующих положительный ПЦР-сигнал, может

быть исследована с помощью микробиологических, биохимических и аналитических методов. Проведённое исследование важно для понимания принципов и стратегий взаимоотношения микроорганизмов, сосуществующих в тесных ассоциациях в условиях водной среды.

*Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №11-04-00323-а и Целевой программы РАН «Поддержка вивариев, коллекций, клеточных и бактериальных культур».*

## Литература

1. Taylor M.W. Sponge associated microorganisms: evolution, ecology, and biotechnological potential / Taylor M.W., Radax R., Steger D., Wagner M. // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 2007. V. 71. №2. P. 295–347.
2. Webster N.S. Marine sponges and their microbial symbionts: love and other relationships / Webster N.S., Taylor M.W. // *Environ. Microbiol.* 2012. V. 14. №2. P. 335–346.
3. Kennedy J. Diversity of microbes associated with the marine sponge, *Haliclona simulans*, isolated from Irish waters and identification of polyketide synthase genes from the sponge metagenome / Kennedy J., Codling C.E., Jones B.V., Dobson A.D., Marchesi J.R. // *Environ. Microbiol.* 2008. V. 10, №7. P. 1888–1902.
4. Sipkema D. Multiple approaches to enhance the cultivability of bacteria associated with the marine sponge *Haliclona (gellius) sp.* / Sipkema D., Schippers K., Maalcke W.J., Yang Y., Salim S., Blanch H.W. // *Appl. Environ. Microb.* 2011. V. 77. №6. P. 2130–2140.
5. Hentschel U. Genomic insights into the marine sponge microbiome / Hentschel U., Piel J., Degnan S.M., Taylor M.W. // *Nat. Rev. Microbiol.* 2012. V. 10. №9. P. 641–654.
6. Jenke-Kodama H. Evolution of metabolic diversity: insights from microbial polyketide synthases / Jenke-Kodama H., Dittmann E. // *Phytochemistry.* 2009. V. 70. №15-16. P. 1858–1866.
7. Nikolouli K. Bioactive compounds synthesized by non-ribosomal peptide synthetases and type-I polyketide synthases discovered through genome-mining and metagenomics / Nikolouli K., Mossialos D. // *Biotechnol. Lett.* 2012. V. 34. №8. P. 1393–1403.
8. Ehrenreich I. Distribution and diversity of natural product genes in marine and freshwater cyanobacterial cultures and genomes / Ehrenreich I., Waterbury J., Webb E. // *Appl. Environ. Microb.* 2005. V. 71. №11. P. 7401–7413.
9. Schirmer A. Metagenomic analysis reveals diverse polyketide synthase gene clusters in microorganisms associated with the marine sponge *Discodermia dissolute* / Schirmer A., Gadkari R., Reeves C., Ibrahim F., Edward F. DeLong E., Hutchinson R. // *Appl. Environ. Microb.* 2005. V. 71. №8. P. 4840–4849.

10. Valerio E. Diversity and impact of prokaryotic toxins on aquatic environments: a review / Valerio E., Chaves S., Tenreiro R. // *Toxins (Basel)*. 2010. V. 2. №10. P. 2359–2410.
11. Парфенова В.В. Микробное сообщество пресноводных губок озера Байкал / Парфенова В.В., Теркина И.А., Косторнова Т.Я., Никулина И. Г., Черных В. И., Максимова Э.А. // *Изв. РАН. Серия биол.* 2008. №4. С. 435–441.
12. Bano N. Phylogenetic composition of bacterioplankton assemblages from the Arctic Ocean / Bano N., Hollibaugh J.T. // *Appl. Environ. Microb.* 2002. V. 68. №2. P. 505–518.
13. Altschul S.F. Basic local alignment search tool / Altschul S.F., Warren G., Miller W., Myers E.W., Lipman D.J. // *Mol. Biol.* 1990. V. 215. №3. P. 403–410.
14. Калюжная О.В. Разнообразие генов 16S рРНК в метабеномном сообществе пресноводной губки *Lubomirskia baicalensis* / Калюжная О.В., Кривич А.А., Ицкович В.Б. // *Генетика*. 2012. Т.48. №8. 851–854.
15. Fickers P. Antibiotic compounds from *Bacillus*: why are they so amazing? // *Am. J. Biochem. Biotechnol.* 2012. V. 8. №1. P. 40–46.
16. Isnansetyo A. Bioactive substances produced by marine isolates of *Pseudomonas* / Isnansetyo A., Kamei Y. // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2009. V. 36. №10. P. 1239–1248.
17. Gurney R. Mupirocin: biosynthesis, special features and applications of an antibiotic from a gram negative bacterium / Gurney R., Thomas C.M. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011. V. 90. №1. P. 11–21.
18. Kidarsa T.A. Phloroglucinol mediates crosstalk between the pyoluteorin and 2,4-diacetylphloroglucinol biosynthetic pathways in *Pseudomonas fluorescens* Pf-5 / Kidarsa T.A., Goebel N.C., Zabriskie T.M., Loper J.E. // *Mol. Microbiol.* 2011. V. 81. №2. 395–414.
19. Brendel N. A cryptic PKS-NRPS gene locus in the plant commensal *Pseudomonas fluorescens* Pf-5 codes for the biosynthesis of an antimetabolic rhizoxin complex / Brendel N., Partida-Martinez L.P., Scherlach K., Hertweck C. // *Org. Biomol. Chem.* 2007. V. 5. №14. P. 2211–2213.
20. Павлова О.Н. Особенности распространения бактерий рода *Pseudomonas* в озере Байкал / Павлова О.Н., Дрюккер В.В., Косторнова Т.Я., Никулина И.Г. // *Сиб. экол. журнал*. 2003. №3. С. 267–272.
21. Липко И.А. Идентификация генов поликетидсинтазы (PKS) в геноме штамма *Pseudomonas fluorescens* 28bBb-06 из пресноводной губки *Baikalospongia bacillifera* / Липко И.А., Калюжная О.В., Кравченко О.С., Парфенова В.В. // *Молекулярная биология*. 2012. Т. 46. №4. С. 677–679.
22. Lacava P.T. The Endophyte *Curtobacterium flaccumfaciens* reduces symptoms caused by *Xylella fastidiosa* in *Catharanthus roseus* / Lacava P.T., Li W., Araujo W.L., Azevedo J.L., Hartung J.S. // *J. Microbiol.* 2007. V. 45. №5. P. 388–393.
23. Hahn M.W. Isolation of novel ultramicrobacteria classified as actinobacteria from five freshwater habitats in Europe and Asia / Hahn M.W., Lünsdorf H., Wu Q., Schauer M., Höfle M.G., Boenigk J., Stadler P. // *Appl. Environ. Microb.* 2003. V. 69. №3. P. 1442–1451.
24. Karojet S. *Microbacterium yamicii* sp. nov., isolated from Arabidopsis thaliana roots / Karojet S., Kunz S., van Dongen J.T. // *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2012. V. 62. №4. P. 822–826.
25. Haroune N. Metabolism of 2-mercaptobenzothiazole by *Rhodococcus rhodochrous* / Haroune N., Combourieu B., Besse P., Sancelme M., Kloepfer A., Reemtsma T., De Wever H., Delort A.M. // *Appl. Environ. Microb.* 2004. V. 70. №10. P. 6315–6319.
26. Zhao K. The diversity and anti-microbial activity of endophytic actinomycetes isolated from medicinal plants in *Panxi plateau*, China / Zhao K., Penttinen P., Guan T., Xiao J., Chen Q., Xu J., Lindström K., Zhang L., Zhang X., Strobel G.A. // *Curr. Microbiol.* 2011 V. 62. №1. P. 182–190.
27. Carbajal-Rodriguez I. Aerobic Degradation of mercaptosuccinate by the Gram-negative bacterium *Variovorax paradoxus* strain B4 / Carbajal-Rodriguez I., Stoveken N., Satola B., Wubbeler J.H., Steinbuchel A. // *J. Bacteriol.*, 2011. V. 193. №2. P. 527–539.

О.В. Калюжная, И.А. Липко, В.В. Ицкович, О.В. Калюжная, В.В. Парфенова

## PCR-SCREENING OF BACTERIA ISOLATED FROM FRESHWATER SPONGE LUBOMIRSKIA BAICALENSIS FOR DETECTION OF GENES OF SECONDARY METABOLITES

In microbial communities of freshwater sponges there are producers of bioactive metabolites often. 14 bacterial cultures belonging to Firmicutes, Actinobacteria и Proteobacteria phylums were isolated from freshwater sponge *Lubomirskia baicalensis* habitant in the Baikal Lake. The bacteria were identified with molecular methods. Analysis of strain genes of secondary metabolites such as polyketide synthases (PKS) and non-ribosomal peptide synthases (NRPS) was carried out with PCR-screening using degenerated primers.

**Key words:** sponges, *Lubomirskia baicalensis*, strains of microorganisms, genes of bioactive metabolite synthesis, PCR-screening

# ЭКОЛОГО-ФАУНИСТИЧЕСКИЙ обзор МАКРОБЕСПОЗВОНОЧНЫХ ЧОГРАЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

**Изучен видовой состав донных макробеспозвоночных Чограйского водохранилища, их распределение, встречаемость и обилие на различных биотопах водоема. Всего в составе макрозообентоса водохранилища по данным количественных сборов обнаружено 42 вида, из которых наиболее широко представлены хирономиды и олигохеты – 25 и 10 видов, соответственно. Около 62% видового состава макрозообентоса для внутренних водоемов Калмыкии указываются впервые.**

## Введение

**В** 1969 г. в долине р. Восточный Маныч было сооружено Чограйское вдхр., заполнение которого до проектного уровня завершено в 1973 г. Водоохранилище вытянуто с запада на восток и его протяженность от плотины до Калаусской дамбы составляет ~50 км, ширина — 8,8 км [1]. Средняя глубина 3,0 м, максимальная 8,5 м [2]. Площадь водного зеркала 126 км<sup>2</sup>, объем 720 млн. м<sup>3</sup> [3].

Изучение бентоса Чограйского вдхр. было начато с момента его заполнения. В первые годы становления Чограйского вдхр. (1969–1970 гг.) видовой состав бентоса был беден. Более 90% биомассы приходилось на долю хирономид. Кроме хирономид встречались гаммариды, олигохеты и личинки насекомых [2]. Дальнейшие исследования бентоса Чограйского вдхр., проведенные в период с 1974 по 1999 гг., показали, что в его составе было обнаружено от 13 до 17 таксонов [4–6].

Основной целью представляемой работы было изучение видового состава макрозообентоса, его распределения и обилия по биотопам и глубинам Чограйского вдхр.

Материалом для исследований послужили сборы макрозообентоса, проведенные в 2009 г. на 8 станциях Чограйского вдхр., в 2012 г. число станций было увеличено до 15 (рис. 1), из которых 9 были расположены в расширенной части водоема на трех разрезах: приплотинном, центральном и верхнем. Остальные 6 станций были установлены

на затопленном русле Восточного Маныча. Сбор материала проводили весной, летом и осенью в русле (6–7 м), на склоне русла (3–5 м) и в прибрежье (0,6–2 м). Пробы отбирали дночерпателем ДАК-100 (площадь захвата грунта 1/100 м<sup>2</sup>), по два подъема. На каждой станции было отобрано по три пробы. Всего собрано и обработано 306 количественных проб макрозообентоса.

Грунт промывали через сито из газа №17 с ячейей 400–500 мкм, выбирали макробеспозвоночных и фиксировали 4%-ным формалином. Камеральную и статистическую обработку собранного материала проводили по стандартной методике принятой в ИБВВ РАН [7].

Ниже приводится эколого-фаунистический обзор донных макробеспозвоночных Чограйского вдхр., обнаруженных в 2009–2012 гг.

Класс BIVALVIA

### 1. *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771)

Встречены по всему водохранилищу на глубине 0,6–6 м. Максимальная плотность популяции (800 экз./м<sup>2</sup>) отмечена в прибрежье на заиленном песке. Частота встречаемости в водоеме ~17%. В Европейской части России широко распространен [8]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

Класс OLIGOCHEATA

### 2. *Aulodrilus pluriseta* (Piguet, 1906)

Обнаружен в центральной части водохранилища на глубине 5 м на илистом грунте численностью 200 экз./м<sup>2</sup>. В России широко распространен [10, 11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

### 3. *Tubifex tubifex* (Müller, 1773)

Обнаружены во всех частях водохранилища на глубине 2–6 м на илистых, илисто-глинистых грунтах с растительными остатками. Максимальная плотность популяции (2450 экз./м<sup>2</sup>) отмечена в центральной части водохранилища. Средняя частота встречаемости ~16%. В России широко распространен [10, 11]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [11].

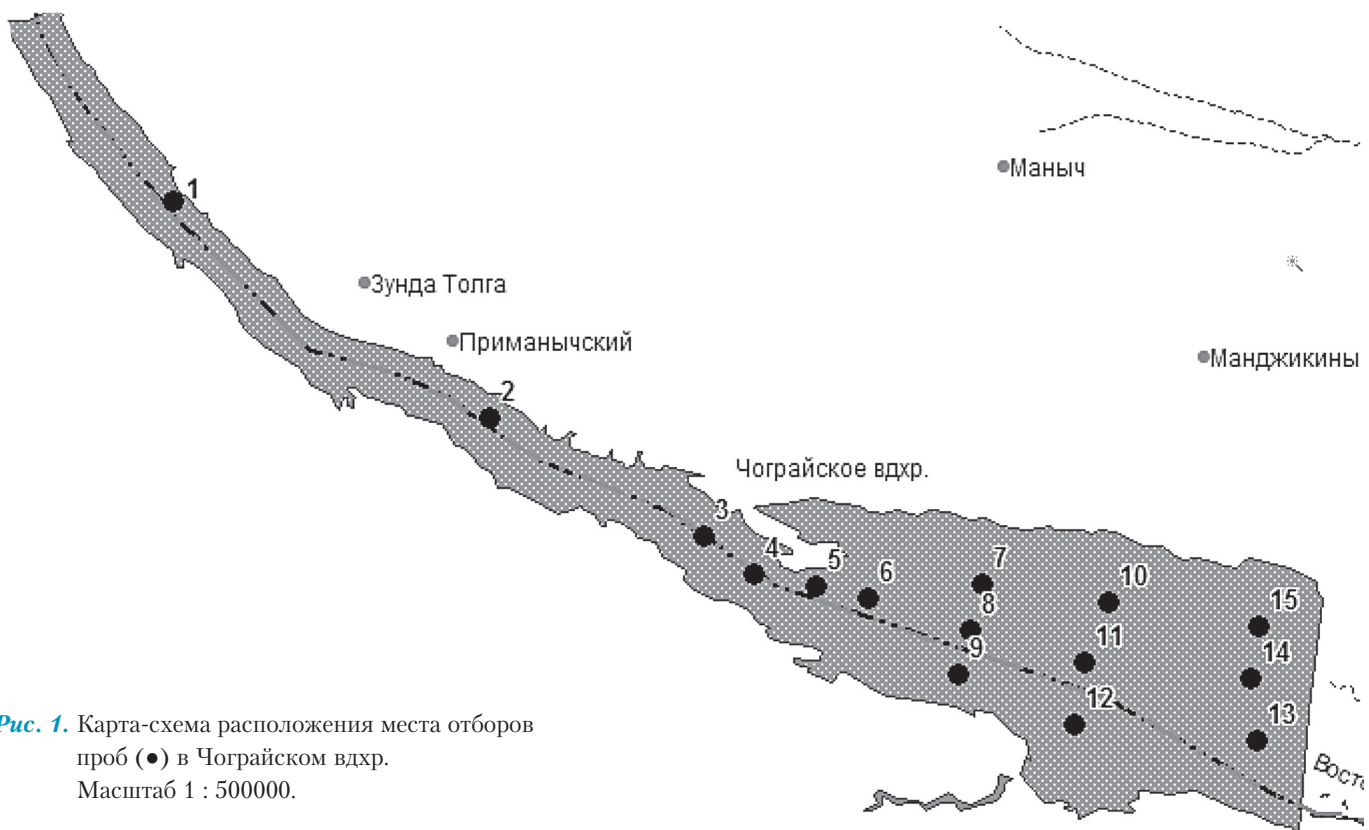
### 4. *Limnodrilus profundicola* (Verrill, 1871)

**Е.В. Никитенко\***,

научный сотрудник, БНУ РК  
Институт комплексных исследований аридных территорий

**Г.Х. Щербина,**

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



**Рис. 1.** Карта-схема расположения места отборов проб (●) в Чограйском вдхр. Масштаб 1 : 500000.

Отмечены в приплотинной и центральной частях водохранилища на глубине 1–6 м на илисто–глинистых грунтах с растительными остатками. Максимальная плотность популяции (1350 экз./м<sup>2</sup>) зарегистрирована в центральной части водохранилища. Средняя частота встречаемости ~24%. В России широко распространен [10, 11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**5. *Limnodrilus hoffmeisteri* Claparede, 1862**

Встречены по всему водохранилищу на глубине 1–6 м на заиленном песке, глинисто–илистых и илистых грунтах со значительными растительными остатками. Плотность популяции колеблется от 50 экз./м<sup>2</sup> в центральной части до 4900 экз./м<sup>2</sup> в приплотинной зоне на глубине 5 м. Средняя частота встречаемости ~50%. В России широко распространен [10, 11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**6. *Limnodrilus udekemianus* Claparede, 1862**

Обнаружены в приплотинной части водохранилища на глубине 3 м, где их плотность колебалась от 100 экз./м<sup>2</sup> весной и до 1150 экз./м<sup>2</sup> осенью. В России широко распространен [10, 11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**7. *Limnodrilus claparedeanus* Ratzel, 1868**

Встречены в приплотинной и центральной частях водохранилища на глубине 3–6 м на илистых грунтах с растительными остатками. Максимальная плотность популяции

(1000 экз./м<sup>2</sup>) отмечена в приплотинной части на глубине 3 м. Средняя частота встречаемости ~8%. В России широко распространен [10, 11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**8. *Potamothrix hammoniensis* (Michaelson, 1901)**

Обнаружен на глубине 7 м в русловой зоне центральной части водохранилища численностью 750 экз./м<sup>2</sup>. В России широко распространен [10, 11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**9. *Psammoryctides moravicus* (Grabe, 1934)**

Встречены в концевой части водохранилища на глубине 1 и 3 м на заиленном песке. Максимальная плотность популяции (600 экз./м<sup>2</sup>) отмечена на глубине 1 м. Средняя частота встречаемости ~10%. В России известен из бассейна Верхней Волги [12]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**10. *Psammoryctides barbatus* (Grube, 1861)**

Обнаружены в центральной и концевой частях водохранилища на глубине 1–6 м на илистых грунтах и заиленном песке с примесью растительности. Максимальная плотность популяции (1500 экз./м<sup>2</sup>) отмечена на глубине 1 м. Средняя частота встречаемости 18,4%. В России широко распространен [10, 11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**11. *Lumbriculus variegatus* (Müller, 1773)**

Встречены в центральной части водохранилища на глубине 5 м на илистом грунте в осенний период, с плотностью популяции 250 экз./м<sup>2</sup>. В России широко распространен [10, 11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

Класс CRUSTACEA

12. *Turkogammarus aralensis* (Uljanin, 1864)

Обнаружены в концевой части водохранилища в прибрежье на заиленном песке численностью 200 экз./м<sup>2</sup>. Известен из (стиль) Каспия, Арала, низовий Дона и Волги [13]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

Класс INSECTA

Отр. LEPIDOPTERA

13. *Acentria ephemerella* Denis et Schiffermüller, 1775

Отмечены в концевой части водохранилища в прибрежье среди зарослей на глубине 1 м численностью 100 экз./м<sup>2</sup>. Указан для Европейской части России кроме Крайнего Севера [14]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

Отр. EPHEMEROPTERA

14. *Caenis horaria* (Linne, 1758)

Встречены в центральной части водохранилища на глубине 2,5 м на песчано-илистом грунте. В России широко распространен [15]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

15. *Caenis robusta* Eaton, 1884

Обнаружены в центральной части водохранилища на глубине 2 м на илистом грунте в зоне зарослей, плотностью 100 экз./м<sup>2</sup>. Распространен в Европейской части России [15]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

Отр. DIPTERA

Сем. CERATOPOGONIDAE

16. *Mallochohelea inermis* Kieffer, 1909

Обнаружены в центральной части водохранилища на глубине 2,5 м на илистом грунте в зоне зарослей численностью 100 экз./м<sup>2</sup>. В России широко распространен [11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

17. *Sphaeromyia pictus* (Meigen, 1818)

Отмечены в центральной части водохранилища на глубине 2 м на илистом грунте в зоне зарослей плотностью 50 экз./м<sup>2</sup>. В России широко распространен [11]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

Сем. CHIRONOMIDAE

Подсем. TANIPODINAE

18. *Ablabesmyia monilis* (Linne, 1758)

**Ключевые слова:** макрозообентос, распределение, Чограйское водохранилище, встречаемость, численность

Единичные личинки найдены в апреле в прибрежье в зоне зарослей.

В России широко распространен [16]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

19. *Procladius choreus* (Meigen, 1804)

Личинки встречены во всех частях водохранилища, на песчаных и песчано-илистых грунтах. Максимальная плотность популяции (800 экз./м<sup>2</sup>) отмечена в прибрежье на глубине 2 м. Частота встречаемости в литорали ~50%. В России широко распространен [16]. Ранее указан для водоемов Калмыкии [9].

20. *Procladius ferrugineus* (Kieffer, 1918)

Личинки обнаружены на разных глубинах водохранилища, но максимальная их численность (2400 экз./м<sup>2</sup>) отмечена на глубине 3 м на илисто-песчаных грунтах с растительными остатками. Частота встречаемости 50–100%. В России широко распространен [16]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

21. *Tanytus punctipennis* (Meigen, 1818)

Личинки встречаются на глубинах от 1,5 до 7,5 м на серых илах и сильно заиленном песке по всему водохранилищу. Максимальная плотность популяции (~700 экз./м<sup>2</sup>) отмечена в центральной части и в приплотинной зоне водоема. Средняя частота встречаемости 16,7%.

В России широко распространен [16]. Ранее указан для водоемов Калмыкии [9].

Подсем. ORTHOCLADIINAE

22. *Cricotopus bicinctus* (Meigen, 1818)

Личинки найдены в приплотинной части водохранилища на глубине 4,5 м и в зоне зарослей на глубине 1,5 м. Плотность популяции 100 экз./м<sup>2</sup>. Частота встречаемости ~8%. В России широко распространен [17]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

23. *Cricotopus sylvestris* (Fabricius, 1794)

Единичные личинки найдены в прибрежье в приплотинной зоне среди зарослей на глубине ~1 м. В России широко распространен [17]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

Подсем. CHIRONOMINAE

24. *Camptochironomus tentans* (Fabricius, 1805)

Личинки обнаружены в прибрежье центральной части водохранилища на глубине 2,5 м на илистом грунте плотностью 100 экз./м<sup>2</sup>. В России широко распространен [18]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

25. *Chironomus agilis* Shobanov et Djomin, 1988

Личинки найдены в концевой части водохранилища в прибрежье на илисто-песчаном грунте численностью 450 экз./м<sup>2</sup>. В России известен из Рыбинского и Горьковского водохранилищ [12, 19] и Эстонии [20]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**26. *Chironomus muratensis*** Ryser et al., 1983

Широко распространен по всему водохранилищу. Частота встречаемости ~43%. Максимальная плотность популяции (900 экз./м<sup>2</sup>) в прибрежье концевой части водоема на илисто-песчаном грунте. Частота встречаемости 8,6–67,2%. В России широко распространен [12, 19]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**27. *Chironomus plumosus*** (Linne, 1758)

Личинки обнаружены на глубине 3–5 м на слабо заиленном песке в приплотинной части водохранилища плотностью 250 экз./м<sup>2</sup>. Частота встречаемости ~6%. В России широко распространен [12, 18]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

**28. *Chironomus* sp.**

Личинки отмечены в центральной части водохранилища на глубине 2,5 м на илисто-песчаном грунте среди растительности численностью 750 экз./м<sup>2</sup>.

**29. *Cryptochironomus obreptans*** (Walker, 1856)

Личинки обнаружены на глубине 2,5 м в центральной части водохранилища на заиленном песке среди растительности плотностью 150 экз./м<sup>2</sup>. Известен из бассейна Волги [12, 19, 21]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**30. *Cryptochironomus ussouriensis*** (Goetghebuer, 1933)

Личинки отмечены в зоне зарослей прибрежья водохранилища на глубине 1,5–3 м численностью 300 экз./м<sup>2</sup>. Частота встречаемости ~11%. В России широко распространен [18]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**31. *Glyptotendipes nigronitens*** (Edwards, 1929)

Личинки встречались на всех глубинах водохранилища на заиленном песке, серых илах с растительными остатками и глинистых участках. Частота встречаемости 16,2%. В России широко распространен [18]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**32. *Dicrotendipes nervosus*** (Staeger, 1839)

Личинки относительно многочисленны на заиленных песках и в прибрежных зарос-

лях на глубине 1–3,5 м. Максимальная численность 350 экз./м<sup>2</sup>. Частота встречаемости ~11%. В России широко распространен [18]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**33. *Glyptotendipes barbipes*** (Staeger, 1839)

Единичные личинки отмечены в концевой и центральной частях водохранилища на глинисто-песчаных грунтах прибрежной зоны. В России широко распространен [18]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**34. *Glyptotendipes paripes*** (Edwards, 1929)

Личинки отмечены на илисто-песчаных грунтах на глубине 1–2 м. Наибольшая плотность популяции (2100 экз./м<sup>2</sup>) в центральной части водохранилища. Средняя частота встречаемости ~11%. В России широко распространен [18]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**35. *Glyptotendipes* sp.**

Единичные личинки обнаружены в центральной части водохранилища на глинисто-песчаном грунте на глубине 1 м.

**36. *Microchironomus tener*** (Kieffer, 1918)

Личинки обнаружены на песке и песчано-илистых прибрежных зарослях в центральной части водохранилища. Плотность популяции не превышает 200 экз./м<sup>2</sup>. Частота встречаемости в водохранилище 8,1%. В России широко распространен [18]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**37. *Omisus caledonius*** (Edwards, 1932)

Единичные личинки отмечены в центральной части водохранилища в прибрежной растительности. В России известен из Ленинградской области и Восточной Сибири [18] и бассейна Рыбинского вдхр. [19]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**38. *Polypedilum bicrenatum*** Kieffer, 1921

Самый многочисленный представитель рода. Личинки встречались на песках и заиленном ракушечнике на глубине 1–6 м. Наибольшая численность личинок (1650 экз./м<sup>2</sup>) отмечена в прибрежной зоне центральной части водохранилища. Частота встречаемости 25–60%. В России широко распространен [18]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**39. *Polypedilum nubeculosum*** (Meigen, 1804)

Личинки обычны в литорали водохранилища, среди растительности. Максимальная плотность (3000 экз./м<sup>2</sup>) отмечена на глубине 2,5 м. Частота встречаемости 16,2%.

В России широко распространен [18]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

**40. *Polypedilum scalaenum* (Schrank, 1803)**

Единичные личинки обнаружены в прибрежной зоне центральной части водохранилища на заиленном песке. В России широко распространен [18]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

**41. *Polypedilum tetracrenatum* Hirvenoja, 1962**

Встречались на различных глубинах в центральной и приплотинной частях водохранилища. Максимальная плотность популяции (250 экз./м<sup>2</sup>) отмечена в приплотинной части на глубине 1 м. Частота встречаемости 13,5%. В России известен из Калининградской обл. [18] и Рыбинского вдхр.а [19]. Для внутренних водоемов Калмыкии указывается впервые.

**42. *Cladotanytarsus* gr. *mancus* (Walker, 1856)**

Личинки обнаружены в приплотинной части водохранилища на глубине 4 м на песчаных грунтах численностью 300 экз./м<sup>2</sup>. В России широко распространен [18]. Ранее отмечен в водоемах Калмыкии [9].

В период исследований (2009–2012 гг.) по данным количественных проб в составе макрозообентоса Чограйского вдхр. обнаружено 42 вида бентосных организмов, из которых наиболее разнообразны хирономиды и олигохеты — 25 и 10 видов, соответственно. Классы Bivalvia и Crustacea представлены одним видом. Класс Insecta представлен 3 отрядами — Lepidoptera (1 вид), Ephemeroptera (2 вида) и Diptera, который включает два семейства: Ceratopogonidae (2 вида) и Chironomidae. Хирономиды относятся к 3 подсемействам: Tanypodinae, Orthoclaadiinae и Chironominae. Наиболее широко в видовом отношении представлено подсемейство Chironominae — 19 видов или 45,2% от общего числа видов макробеспозвоночных. Преобладание данного подсемейства по числу видов закономерно для фауны озер и водохранилищ [12]. Остальные два подсемейства — Tanypodinae и Orthoclaadiinae — представлены 4 и 2 видами, соответственно.

26 видов макробеспозвоночных (около 62% от общего числа видов) отмечены для внутренних водоемов Калмыкии впервые. Наибольшее число видов, впервые отмеченных в Чограйском вдхр., приходится на долю подсемейства Chironominae (12 видов или ~63,2% от общего числа видов подсемейства).

## Заключение

**Р**азнообразие и обилие донного населения в исследуемом водохранилище было самым высоким на илах и сильно заиленных песках, где встречались все группы. Наибольшее число видов отмечено на склоне русла Чограйского вдхр. с максимумом на глубине 2,5 м. Данное преобладание связано с гидродинамическими условиями, характером донных отложений, хорошей прогреваемостью и освещенностью, множеством мест, пригодных для обитания.

## Литература

1. Базелюк А.А. Изменение гидрографии и стока рек Кумо-Маньчской впадины под влиянием антропогенной деятельности // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. 2007. №2. С. 89–91.
2. Рейх Е.М. Водохранилища бассейна Азовского моря перспективы их рыбохозяйственного использования в условиях возрастающего антропогенного воздействия / Е.М. Рейх, Л.М. Чердынцев, Т.Г. Столович, Л.В. Ломакина // Отдел фондов ЦНИИТ ЗИРХ. Ростов-на-Дону, 1983. 64 с.
3. Уланова С.С. Создание электронных экологических паспортов искусственных водоемов Кумо-Маньчской впадины с использованием методов экотонной концепции // Вестник Института комплексных исследований аридных территорий. 2012. №1 (24). С. 32–38.
4. Кузьмичева И.Я. Современное состояние флоры и фауны Чограйского водохранилища / И.Я. Кузьмичева, Е.П. Ткалич, В.А. Оконов // Животный мир Калмыкии, его охрана и рациональное использование. Элиста: КГУ. 1977. С. 91–104.
5. Никитина Н.К. Биологические основы направленного формирования промысловой ихтиофауны водоемов Калмыкии (на примере Чограйского водохранилища). — Автореф. дисс.... канд. биол. наук. Ленинград, 1982. 25 с.
6. Петрушкиева Д.С. Рыбные ресурсы Калмыкии и биологические основы их рационального использования. Автореф. дис.... канд. биол. наук. Астрахань, 2002. 28 с.
7. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 254 с.
8. Дрейссена *Dreissena polymorpha* (Pallas) (Bivalvia, Dreissenidae) Систематика, экология, практическое значение.. М.: Наука, 1994. 240 с.
9. Белоусова Г.Н. Бентофауна внутренних водоемов Калмыцкой АССР / Г.Н. Белоусова В.А. Демченко // Животные водных и околводных биогеоценозов полупустыни. Элиста: КГУ. 1987. С. 18–25.



10. Чекановская О.В. Водные малоцетинковые черви фауны СССР. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 411 с.
11. Определитель пресноводных беспозвоночных Европейской части СССР. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 511 с.
12. Щербина Г.Х. Таксономический состав и сапробиологическая значимость донных макро-беспозвоночных различных пресноводных экосистем Северо-запада России // Экология и морфология беспозвоночных континентальных вод. Махачкала: АЛЕФ, 2010. С. 426–466.
13. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Ракообразные. СПб.: Наука, 1995. Т. 2. 628 с.
14. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Высшие насекомые. СПб.: Наука, 2001. Т. 5. 836 с.
15. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Паукообразные. Низшие насекомые. СПб.: Наука, 1997. Т. 3. 440 с.
16. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсем. Podonominae и Tanypodinae фауны СССР (Diptera, Chironomidae). Л.: Наука, 1977. 152 с.
17. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсем. Ortoclaadiinae фауны СССР (Diptera, Chironomidae). Л.: Наука, 1970. 344 с.
18. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсемейства Chironomidae фауны СССР (Diptera, Chironomidae). Л.: Наука, 1983. 295 с.
19. Шилова А.И. Фауна хирономид (Diptera, Chironomidae) бассейна Верхней Волги / А.И. Шилова, Н.И. Зеленцов // Биология внутр. вод. 2003. №2. С. 27–34.
20. Шобанов Н.А. *Chironomus agilis* – новый вид из группы *plumosus* (Diptera, Chironomidae) / Н.А. Шобанов, С.Ю. Демин // Зоол. журнал, 1988. Т. 67. Вып. 10. С. 1489–1497.
21. Зинченко Т.Д. Хирономиды поверхностных вод Средней и Нижней Волги (Самарская обл.). Эколого-фаунистический обзор. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2002. 174 с.

E.V. Nikitenko, G.Kh. Shcherbina

## ECOLOGICAL-FAUNISTIC REVIEW OF MACROZOOBENTHOS OF THE CHOGRRAISKOE RESERVOIR

For various biotopes of the Chograisкое Reservoir strain composition of sediment macrozoobenthos, its distribution, occurrence and population were studied. It was revealed that the macrozoobenthos contains 42 strains including 25 and 10 strains of dominant chironomids and oligochaetes respectively. About 62% of strain composition was detected for the first time for inland water bodies of the Kalmykiya.

**Key words:** macrozoobenthos, distribution, Chograisкое reservoir, occurrence, population.

# Эколого-биологическая **ХАРАКТЕРИСТИКА** и ФИТОЦЕНОТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВИДОВ РОДА *Potamogeton* в ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ (Южное Нечерноземье России)

**Для водных объектов Брянской области обобщены данные о наиболее многочисленном в видовом отношении роде *Potamogeton*: экологическая и географическая характеристика видов, фитоценотическая активность и продукционная характеристика. Рассмотрены фоновые и редкие виды, их экотопическая приуроченность, спектр сообществ, формируемых рдестами, динамика биомассы видов в ценозах при различных экологических условиях.**

## Введение

**В**одная флора и растительность Южного Нечерноземья России (в пределах Брянской обл.) редко выступала объектом самостоятельных исследований, особенно видов рода *Potamogeton* и сообществ с их участием. В эколого-флористических работах флора макрофитов выявлялась как сопутствующая. Однако в сопредельных с Брянской обл. административных районах накоплены значительные данные о водных растениях, в том числе и по роду рдест [1-4]. Цель работы — рассмотреть биолого-экологические, ареалогические особенности видов рода *Potamogeton* и охарактеризовать сообщества с их участием на водных объектах Брянской обл.

История исследования флоры региона, в том числе и водных растений, обширна. Одна из первых работ, в которой имеются сведения о водных макрофитах — исследования Д.И. Святского по растительности Севского уезда [5], который описал среди 19 макрофитов 3 вида рдестов. А.С. Роговичем детально анализировалось распространение 41 вида макрофитов «водного ядра» [6], и самого богатого видами рода *Potamogeton* L., насчитывающего 15 видов. Значительный интерес представляют работы В.М. Хитрово, в ко-

**Л.Н. Анищенко\***,

доктор сельскохозяйственных наук,

профессор кафедры экологии и рационального природопользования ФГБОУ ВПО «Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского».

**Ю.А. Ворочай,**

аспирант кафедры экологии и рационального природопользования ФГБОУ ВПО «Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского»

торых автор приводит сведения о видах флоры Орловской губернии, в том числе и 43 макрофитов с анализом местонахождения редких и указанием биотопов, занимаемых ими [7].

На современном этапе (с начала 60-х гг. XX в.) по исследованию флоры непосредственно Брянской обл. наибольшую известность получили работы авторов, описывающих местонахождение редких, спорадически распространенных видов, а также ранее не включенных в списочный состав флоры растений [8-14 и др.].

## Материалы и методы исследований

**П**ри раскрытии цели исследования были использованы: флористические и геоботанические методики работ. Обследование растительного покрова водоемов и водотоков в бассейнах рек Южного Нечерноземья России (в пределах Брянской обл.) проведено детально-маршрутным методом.

Описание водных фитоценозов проведено на площадках стандартных размеров — 25 м<sup>2</sup> для класса *Potametea* [15, 16]. В случае, если сообщество занимало меньшую площадь, описание производилось в пределах его естественных границ. Количественное участие видов оценено по 7-и бальной шкале Ж. Браун-Бланке: «г» — очень редко, 1-4 особи; «+» — вид встречается редко, степень покрытия мала; «1» — особей вида много, степень покрытия мала, до 5%; «2» — покрыто 5-25% площадки; «3» — 25-50%; «4» — 50-75%; «5» — более 75%. Класс постоянства видов дан по 5-бальной шкале: I — 1-20% описаний, II — 21-40%, III — 41-60%, IV — 61-80%, V — 81-100% [17]. Установление синтаксонов и их диагноз проведен в соответствии с требованиями «Кодекса фитосоциологической номенклатуры» [18]. Экологические амплитуды для каждого синтаксона по влажности, кислотности и обеспеченности

\*Адрес для корреспонденции: Lanishchenko@mail.ru

Таблица 1

Экологическая приуроченность видов р. *Potamogeton*

Виды	Водоемы и водотоки *						
	1	2	3	4	5	6	7
<i>Potamogeton pectinatus</i> L.	+	+		+			
<i>P. filiformis</i> Pers.	+						
<i>P. compressus</i> L.	+	+		+	+		
<i>P. trichoides</i> Cham. & Schlecht.			+	+			
<i>P. friesii</i> Rupr.	+		+		+		+
<i>P. obtusifolius</i> Mert. & Koch	+		+			+	
<i>P. berchtoldii</i> Fieb.			+	+	+		
<i>P. crispus</i> L.	+	+	+	+	+	+	
<i>P. nodosus</i> Poir.	+	+					
<i>P. natans</i> L.		+	+	+	+		
<i>P. alpinus</i> Balb.	+			+		+	+
<i>P. perfoliatus</i> L.	+	+	+	+	+		
<i>P. praelongus</i> Wulf.	+	+		+			
<i>P. gramineus</i> L.			+	+	+		
<i>P. lucens</i> L.	+	+	+	+	+		
<i>P. pusillus</i> L.			+	+	+		+
Число видов	11	8	11	12	9	3	3

Примечание \*: цифрами обозначены: 1 — реки, 2 — заводи, 3 — старицы, 4 — озера, 5 — пруды, 6 — ручьи, 7 — торфяные ямы.

минеральным азотом грунта (в баллах) рассчитаны по экологическим шкалам Г. Элленберга [19].

Анализ фитоценотической активности видов в синтаксономическом пространстве, слагающих водные сообщества, проведен на основе работы со сводными синоптическими таблицами синтаксонов водной растительности. Была использована модифицированная шкала активности [20] — 5 баллов. Особо активные виды — класс постоянства V-IV с проективным покрытием-обилием 4-5 баллов (проективное покрытие от 50 до 100%), 4 балла. Высокоактивные виды — III-V класс постоянства и покрытие в 2-3 балла (от 5-49%), 3 балла. Среднеактивные — II-V класс постоянства и обилие-покрытие «+» — 2 балла (проективное покрытие 1-25%), 2 балла. Малоактивные — I-II класс постоянства и проективное покрытие «+» (проективное покрытие до 1%), 1 балл. Неактивные — I класс постоянства. Единично произрастающие в сообществах отдельных ассоциаций с обилием «г» (стенотопные виды) [20]. Средний показатель обилия-покрытия для каждого синтаксона указан по [21] как верхнетертильный; эти значения — средние, выведенные в виде верхних тертилей, близкие на практике к функциональным средним [21].

При обработке полевого материала в лабораторных условиях идентификация видов проведена с использованием определителей [22-25]. Названия сосудистых растений даны по [26].

Для определения высоты, количества надземной биомассы растений, в пределах описываемого участка закладывались 4 регулярно распределенные укосные площадки по 0,25 м<sup>2</sup> каждая, на которых у дна срезались все растения [15, 16]. Всего выполнено 200 укосов. Каждый укос подвергался рекомендуемой стандартной полевой и лабораторной обработке. Определяли общую влажность образцов растений и подсчитывали абсолютно сухой вес [27].

## Результаты и их обсуждение

Анализ собственных и литературных данных [3, 4, 8-10, 28, 29] показал, что в настоящее время флора водных макрофитов исследуемой территории насчитывает 61 вид сосудистых растений, входящих в 28 родов, из 21 семейства, относящихся к 2 отделам. По числу видов лидируют семейства *Potamogetonaceae* (16 видов), *Lemnaceae* (5 видов), *Nymphaeaceae* (4 вида и 1 разновидность), *Ranunculaceae*, *Hydrocharitaceae* и *Callitrichaceae* (по 4 вида). Таким образом, род рдест всегда занимал лидирующее положение по числу видов во всех флористических обзорах по области. Род рдест в настоящее время в водных объектах Брянской обл. насчитывает 16 видов, в Орловской обл. — 15 [4], в Калужской — 15 видов и 5 гибридных форм [1, 3], в Тульской обл. — 15 [2]. Основа списочного состава — северные виды с широким распространением — *Potamogeton crispus*, *P. berchtoldii*, *P. filiformis*. Массово распространены *Potamogeton crispus*, *P. natans*, *P. lucens*, *P. pectinatus*, обычен — *P. perfoliatus*. Расширил границы местообитаний *P. nodosus*, указанный в [9] как редкий вид, найденный И.С. Виноградовым в заливе р. Ипуть близ с. Новое Место Новозыбковского р-на Брянской обл. В настоящее время рдест узловатый — теплолюбивый вид — встречается в основном русле р. Ипуть во многих пунктах. Найден этот вид и в р. Десна на территории Погарского и Навлинского районов области. Напротив, *P. praelongus*, указывавшийся для области как часто встречающийся [9, 22], получил статус спорадически распространенного, образцы которого обнаружены в некоторых крупных водохранилищах.

Экотопическая приуроченность видов рода *Potamogeton* (табл. 1) в водных объектах исследуемой территории разнообразна.

Наиболее богаты видами рода *Potamogeton* озера (в том числе и старичные), реки, т.к. именно в этих водных объектах складывается благоприятный экологический режим для этих растений. Широкою экологическую амплитуду имеют *Potamogeton perfoliatus* L., *P. crispus*, *P. lucens*, *P.*

Таблица 2

Обзор ассоциаций водной растительности с участием рдестов

Число описаний	4	160	120	30	121	30	30	45	45	80	55
Синтаксон	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Диагностические виды (Д.в.) ассоциаций</b>											
<i>Potamogeton gramineus</i>	V <sup>4</sup>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Potamogeton lucens</i>	.	V <sup>4</sup>	.	I <sup>+</sup>	II <sup>+</sup>	.	III	.	.	.	.
<i>Potamogeton natans</i>	.	.	V <sup>4</sup>	.	I	III <sup>+</sup>	IV <sup>+</sup>	V <sup>4</sup>	V <sup>4</sup>	.	II <sup>+</sup>
<i>Nuphar lutea</i>	.	.	.	.	I	II <sup>+</sup>	.	V <sup>2</sup>	IV <sup>1</sup>	.	II <sup>+</sup>
<i>Nymphaea candida</i>	.	.	.	.	I	II <sup>1</sup>	.	.	V <sup>2</sup>	.	.
<i>Potamogeton compressus</i>	.	.	.	V <sup>3</sup>	.	.	.	.	.	.	.
<i>Potamogeton perfoliatus</i>	.	III <sup>+</sup>	.	II <sup>+</sup>	V <sup>4</sup>	III <sup>+</sup>	II <sup>+</sup>	.	.	.	V <sup>1</sup>
<i>Batrachium circinatum</i>	.	.	.	.	.	.	IV <sup>+</sup>	.	.	.	V <sup>5</sup>
<i>Potamogeton pectinatus</i>	.	.	.	.	.	V <sup>4</sup>	.	.	.	V <sup>5</sup>	V <sup>+</sup>
<i>Ceratophyllum demersum</i>	.	.	.	.	.	.	III <sup>+</sup>	.	.	V <sup>2</sup>	.
<i>Potamogeton crispus</i>	.	V <sup>1</sup>	.	.	I	III <sup>+</sup>	V <sup>5</sup>	.	.	.	.
<b>Д.в. класса <i>Potametea</i></b>											
<i>Elodea canadensis</i>	.	V <sup>1</sup>	.	V <sup>+</sup>	II <sup>+</sup>	II <sup>+</sup>	.	III <sup>+</sup>	.	.	.
<b>Прочие виды</b>											
<i>Utricularia vulgaris</i>	V <sup>1</sup>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Callitriche verna</i>	V <sup>+</sup>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Sparganium erectum</i>	IV <sup>+</sup>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Callitriche hermaphroditica</i>	.	III <sup>+</sup>	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Alisma plantago-aquatica</i>	.	.	.	.	.	III <sup>+</sup>	.	.	III <sup>+</sup>	.	.
<i>Glyceria fluitans</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	III <sup>+</sup>	.	.
<i>Equisetum fluviatile</i>	.	.	.	.	.	III <sup>+</sup>	.	II <sup>+</sup>	III <sup>+</sup>	.	V <sup>+</sup>
<i>Callitriche hermaphroditica</i>	.	III <sup>+</sup>	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Butomus umbellatus</i>	.	.	.	.	.	.	III <sup>+</sup>	.	.	.	III <sup>+</sup>
<i>Sagittaria sagittifolia</i>	.	.	.	.	.	III <sup>+</sup>	.	.	.	.	.
<i>Hippuris vulgaris</i>	.	.	.	II <sup>+</sup>	.	.	.	.	.	.	.
<i>Potamogeton obtusifolius</i>	.	.	.	II <sup>+</sup>	.	.	.	.	.	.	.
<i>Myriophyllum spicatum</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Polygonum amphibium</i>	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Освещенность (L)	6,1	6,2	6,5	6,2	6,0	6,1	6,3	6,6	6,8	6,1	6,8
Влажность (F)	11,4	11,9	11,0	12,0	12,0	11,9	11,8	11,0	11,0	12,0	11,3
Реакция среды (R)	6,3	6,3	6,2	6,2	7,0	7,6	6,6	6,2	5,8	8,0	6,2
Богатство грунта минеральным азотом (N)	6,3	6,7	4,2	6,2	6,0	7,4	4,6	4,2	4,5	7,7	6,0

*natans*. Эти виды освоили местообитания экотопов разнообразных по своим характеристикам водных объектов. Типично реофильные виды — *Potamogeton pectinatus*, *P. nodosus*, *P. compressus*, лимнофильные — *P. berchtoldii*, *P. pusillus*, *P. obtusifolius*. *Potamogeton nodosus* — стенотоп, обнаруженный исключительно в заводях рек. Местонахождения *Potamogeton filiformis* Pers., *P. pusillus* нами не были обнаружены и их эколопическая приуроченность описана по литературным данным [9, 10, 22].

Дополняет сведения о характеристике экотопов, освоенных рдестами, фитоценотическая активность видов рода *Potamogeton* (табл. 2).

Синтаксоны: 1 — *Potamogeton gramineus* (W. Koch 1926) Pass. 1964, 2 — *Potamogeton lucensis* Hueck 1931, 3 — Ассоциация *Potamogeton natantis* Soó 1927, 4 — *Potamogeton compressi* Tomasz. 1976, 5 — *Potamogeton perfoliati* (Koch. 1926) Pass. 1964, 6 — *Potamogeton pectinatus* Carston 1955, 7 — *Potamogeton crispus* Soó 1927, 8 — Ассоциация *Potamogeton-Nuphar lutei* Müll. et Görs 1960, 9 — *Potamogeton natantis-Nymphaeetum candidae* Hejný in Dykujva et Kvet 1978, 10 — *Potamogeton-Ceratophylletum demersi* (Hild et Renhelt 1965) Pass. 1995, 11 — *Potamogeton perfoliati-Ranunculetum circinatis* Sauer 1937.

Фитоценотическая активность рдестов анализировалась в фитоценозах двух классов *Lemnetea* R. Tx. 1955 и *Potametea* Klika in Klika et Novak 1941.

*Potamogeton pectinatus* — особо активный вид в сообществах ассоциации *Potamogeton-Ceratophylletum demersi* (Hild et Renhelt 1965) Pass. 1995 (класс *Lemnetea*). *Potamogeton pectinatus* здесь встречается на глубине от 0,5 до 0,7 м. на средне илистых, иногда мало илистых или песчаных грунтах.

Рдест гребенчатый, образуя почти чистые сообщества ассоциации *Potamogeton pectinatus* Carston 1955 (класс *Potametea*) на песчаных и суглинистых грунтах, также выступает особо активным видом. Фитоценозы с рдестом гребенчатым служат индикатором водотоков со слабым течением.

Фоновый вид — *Potamogeton natans* — особо активный вид в сообществах класса *Potametea* ассоциаций *Potamogeton natantis* Soó 1927, *Potamogeton-Nuphar lutei* Müll. et Görs 1960 и *Potamogeton natantis-Nymphaeetum candidae* Hejný in Dykujva et Kvet 1978. Рдест плавающий формирует основу сообществ ассоциации *Potamogeton natantis* Soó 1927, они приурочены к местообитаниям с песчаным грунтом или слабо заиленным. Рдест плавающий — особо активный вид-эвритоп, входящий в состав со-

обществ, диагностируемых в старицах, затонах и основном русле рек на илистых и средне илистых грунтах

Остальные рдесты особо активны в сообществах какой-либо одной ассоциации (табл. 2) как диагностические виды, часто доминируя в моно-видовых зарослях.

Так, рдест злаковый особо активен в фитоценозах ассоциации *Potametum gramineus* (W. Koch 1926) Pass. 1964. Рдест блестящий как фоновый вид исследуемой территории особо активен в сообществах ассоциации *Potametum lucentis* Hueck 1931, формирующихся в водотоках с небольшой скоростью течения, заводях, затонах до глубины 1,5 м, а также в водоемах с разнообразными грунтами — от песчаного до сильно илистого. Спорадически распространенный в водных объектах *Potamogeton perfoliatus* особо активен в фитоценозах ассоциации *Potametum perfoliatus* (Koch. 1926) Pass. 1964. Особо активный вид *Potamogeton crispus* доминирует в фитоценозах ассоциации *Potametum crispum* Soó 1927. *Potamogeton compressus* — высокоактивен в фитоценозах ассоциации *Potametum compressum* Tomasz. 1976. Рдест курчавый и рдест плавающий как особо активные виды выступают индикаторами водных сообществ, распространенных на грунтах умеренно богатых азотом (табл. 2), рдест гребенчатый — индикатором грунтов, содержащих известь (щелочных субстратов).

Анализ данных о продукции видов рода рдест показал следующее. Сырая биомасса ряда видов рода рдест больше в водотоках (табл. 3, 4) — это относится к видам *Potamogeton pectinatus*, *P. crispus*, *P. natans*, *P. lucens*. Несколько меньшая средняя величина биомассы в реках у *Potamogeton crispus*, *P. perfoliatus* объясняется тем, что средние данные по биомассе видов рассчитывались по классам проективного покрытия в сообществах. Пониженные средние величины биомассы речных популяций рдестов обусловлены учетом в них данных по низшим классам проективного по-

**Ключевые слова:** водная флора и растительность, род *Potamogeton*, фитоценозическая активность, продукция

крытия, по которым нет данных по биомассе этих видов в озерах и старицах.

Показатели биомассы напрямую зависят от степени проективного покрытия растений на учетной площадке. У отдельных видов они могут изменяться в широких пределах, например, у *Potamogeton natans* от 0,7 до 4,9 кг/м<sup>2</sup>.

Данные по сухому веществу и влажности рдестов в водных объектах Южного Нечерноземья России приведены в табл. 5 [28]. Показатели обводненности клеток водных макрофитов важны для определения общей калорийности биомассы растений. Абсолютно сухая биомасса изменяется у видов от 0,15 кг/м<sup>2</sup> у *Potamogeton perfoliatus* до 0,21 кг/м<sup>2</sup> у *Potamogeton lucens*.

Различие в надгрунтовой биомассе по сухому и сырому весу для сообществ ассоциаций с участием рдестов указано в табл. 5 и 6.

На уровне сообществ были отмечены большие различия в биомассе, чем при учете данных по видам водных макрофитов, поскольку она усиливается за счет разницы в биомассе содоминирующих и малообильных видов.

Наибольшие значения сырой и абсолютно сухой биомассы видов фитоценозов «водного ядра» наблюдается в сообществах ассоциаций *Potametum natantis* Soó 1927, *Potametum lucentis* Hueck 1931, *Potameto natantis-Nymphaeetum candidae* Hejný in Dykujva et Kvet 1978, *Potameto-Nupharetum lutei* Müll. et Görs 1960.

## Заключение

Водной флоре Брянской обл. род *Potamogeton* характеризуется большим видовым разнообразием, представленным многочисленными видами в озерах различного происхождения, реках. Как фоновые в экотопах водных объектов выступают рдесты с широкой экологической амплитудой — *P. crispus*, *P. natans*, *P. pectinatus*, *P. lucens*, *P. perfoliatus*. Типично реофильные виды — *Potamogeton pectinatus*, *P. nodosus*, *P. compressus*,

Таблица 3

Показатели сырой надгрунтовой биомассы водных макрофитов (кг/м<sup>2</sup>) в водотоках

Виды растений	Число укосов	Классы проективного покрытия (%)				Средняя по виду (M±m)
		5-25	25-50	50-75	более 75	
<i>Potamogeton pectinatus</i>	15	—	2,1	3,4	3,7	3,07±0,15
<i>P. crispus</i>	15	0,4	—	3,3	4,5	2,73±0,12
<i>P. natans</i>	15	0,7	2,3	4,0	4,6	2,9±0,12
<i>P. perfoliatus</i>	15	0,4	—	2,1	4,1	2,2±0,14
<i>P. lucens</i>	15	0,9	1,1	4,1	5,2	2,83±0,13

Примечание: — показатели сырой надгрунтовой биомассы не определялись

Таблица 4

Показатели сырой надгрунтовой биомассы водных макрофитов (кг/м<sup>2</sup>) на водоемах (озера и старицы)

Виды растений	Число укосов	Классы проективного покрытия %				Средняя по виду (M±m)
		5-25	25-50	50-75	более 75	
<i>Potamogeton pectinatus</i>	15	0,3	2,2	3,6	4,4	2,63±0,13
<i>P. crispus</i>	15	0,4	0,7	2,9	4,2	2,05±0,12
<i>P. natans</i>	15	0,7	0,9	4,2	4,9	2,68±0,12
<i>P. perfoliatus</i>	15	0,5	0,9	2,2	4,3	1,98±0,10
<i>P. lucens</i>	15	0,8	–	1,8	4,4	2,33±0,11

Таблица 5

Показатели сырой и абсолютно сухой надгрунтовой биомассы, кг/м<sup>2</sup> (средние величины в водоемах и водотоках)

Виды	Число укосов	Сырая масса (M±m)	Абсолютно сухая масса (M±m)	Абсолютно сухая масса %
<i>Potamogeton pectinatus</i>	15	2,85±0,15	0,18±0,01	6,3
<i>P. crispus</i>	15	2,39±0,11	0,17±0,01	7,1
<i>P. natans</i>	15	2,79±0,12	0,76±0,06	27,2
<i>P. perfoliatus</i>	15	1,93±0,10	0,15±0,01	7,8
<i>P. lucens</i>	15	2,68±0,12	0,21±0,01	7,8

Таблица 6

Надгрунтовая биомасса наиболее распространенных сообществ ассоциаций водных макрофитов Южного Нечерноземья России

Ассоциации	Число укосов	Сырая масса, кг/м <sup>2</sup> (M±m)	Абсолютно сухая масса, кг/м <sup>2</sup> (M±m)	Абсолютно сухая масса, %
<i>Potameto-Ceratophylletum demersi</i>	15	2,90±0,07	0,29±0,02	10
<i>Potameto natantis-Nymphaeetum candidae</i>	15	4,80±0,08	0,90±0,02	18,8
<i>Potameto-Nupharetum lutei</i>	15	4,10±0,04	0,54±0,03	13,2
<i>Potametum natantis</i>	15	3,10±0,10	0,95±0,60	30,6
<i>Potametum lucentis</i>	15	6,10±0,70	1,11±0,06	18,2
<i>Potametum pectinati</i>	15	2,30±0,40	0,48±0,07	20,9
<i>Potametum crispum</i>	15	2,10±0,30	0,29±0,02	13,8
<i>Potametum perfoliati</i>	15	2,10±0,10	0,18±0,02	8,6

лимнофильные — *P. berchtoldii*, *P. pusillus*, *P. obtusifolius*. Расширил границы местообитаний по Брянской обл. реофильный теплолюбивый вид *P. nodosus*.

Наибольшая фитоценотическая активность рдестов выявлена в сообществах, представленных, в основном, «чистыми зарослями», т.е. при доминировании вида-ценозообразователя: *Potametum lucentis* Hueck 1931, *Potametum natantis* Soó 1927, *Potametum crispum* Soó 1927, *Potametum perfoliati* (Koch. 1926) Pass. 1964, *Potametum natantis* Soó 1927, *Potametum compressum* Tomasz. 1976. В основном в этих же водных сообществах растительная фитомасса имеет наибольшие значения.

## Литература

1. Шмытов А.А. Флора водоемов бассейна р. Десны (Калужская область) // Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. Вып. 7. Калуга: Полиграф-Информ, 2004. С. 396-410.
2. Шереметьева И.С. Конспект флоры сосудистых растений Тульской области / И.С. Шереметьева, Л.В. Хорун, И.В. Щербаков. М.: Изд-во Бот. сада МГУ; Тула: Гриф и К, 2008. 274 с.
3. Решетникова Н.М. Калужская флора: аннотированный список сосудистых растений Калужской области / Н.М. Решетникова, С.Р. Майоров и др. М.: Т-во научных изданий КМК, 2010. 548.

4. Щербаков А.В. Сосудистая водная флора Орловской области. М.: Т-во научных изданий КМК. 92 с.
5. Святский Д.И. Очерк растительности Севского уезда Орловской губернии // Матер. к познанию природы Орл. губ. Киев: Изд-во типо-литографии Кушнера, 1905. №3. 41 с.
6. Рогович А.С. Обзорение семенных и высших споровых растений, входящих в состав флоры губерний Киевского учебного округа: Вольнской, Подольской, Киевской, Черниговской и Полтавской. Киев: Изд-во Киев.ун-та, 1869. 308 с.
7. Хитрово В. Н. Растительность // Природа Орловского края. Орел: Изд-во Труд, 1925. С. 261-410.
8. Алексеев Ю.Е. Новые флористические находки в Брянской области / Ю.Н. Алексеев, В.В. Макаров, А.М. Проскурякова, А.К. Скорцов // Бюлл. МОИП. Отд. Биологии, 1975. Т. XXX (5). С. 25-28.
9. Босек П.З. Растения Брянской области. Брянск: Приок. кн. изд-во, 1975. 464 с.
10. Харитонцев Б.С. Флора левобережья р. Десны в пределах Брянской области. Автореф. дис....канд. биол. наук. М., 1986. 23 с.
11. Евстигнеев О.И. Сосудистые растения заповедника «Брянский лес» и Неруссо-Деснянского Полесья (аннотированный список видов) / О.И. Евстигнеев, Ю.П. Федотов. Брянск: Изд-во «Десяточка», 1997. 78 с.
12. Евстигнеев О.И. Флора сосудистых растений заповедника «Брянский лес» / О.И. Евстигнеев, Ю.П. Федотов. Брянск: Изд-во «Полиграм-Плюс», 2007. 106 с.
13. Браславская Т.Ю. О находке *Wolffia arrhiza* (Lemnaceae) в Брянской области // Бот. журн., 2000. Т. 85. №12. С. 95-96.
14. Харин А.В. Синтаксономия и организация биомониторинга растительного покрова города Брянска. Автореф....дисс. канд. биол. наук. Брянск, 2006. 24 с.
15. Папченков В.Г. К методике изучения продуктивности водной растительности в средних и малых реках // Растит. ресурсы, 1979. Т. 15. Вып. 3. С. 454 – 459.
16. Папченков В.Г. Характеристика высшей водной растительности рек Среднего Поволжья: Автореф. дис.... канд. биол. наук. Свердловск, 1982. 20 с.
17. Braun-Blanquet J. Pflanzensociologie // 3. Aufl. Wien, N.-Y., 1964. 865 p.
18. Вебер Х.Э. Международный кодекс фитосоциологической номенклатуры. 3-е издание / Х.Э. Вебер, Я. Моравец, Ж.-П. Терийя. Перевод И.Б. Кучерова // Растительность России, 2005. №7. С. 3-38.
19. Ellenberg H. Zeigerwerte von Pflanzen in Mitteleuropa / H. Ellenberg et al. Scripta Geobotanica, 1994. V.18. 2 Aufl. 258 p.
20. Юрцев Б.А. Флора окрестностей бухты Сомнительной: сосудистые растения. Арктические флоры островов Врангеля / Б.А. Юрцев, В.В. Петровский. СПб.: Изд-во Наука, 1994. С. 7-66.
21. Раменский Л.Г. и др. Экологическая оценка кормовых угодий по растительному покрову. М.: Сельхозгиз, 1956. 472 с.
22. Булохов А.Д. Определитель растений Юго-Западного Нечерноземья России (Брянская, Калужская, Смоленская области) / А.Д. Булохов, Э.М. Величкин. Брянск: Изд-во: БГПУ, 1998. 380 с.
23. Лисицына Л.И. Флора водоемов России: Определитель сосудистых растений / Л.И. Лисицына, В.Г. Папченков. М.: Наука, 2000. 237 с.
24. Печенюк Е.В. Атлас высших водных и прибрежно-водных. Воронеж: Воронежский госпедуниверситет, 2004. 129 с.
25. Маевский П.Ф. Флора средней полосы европейской части России. 10-е изд. Москва: Т-во научных изданий КМК, 2006. 600 с.
26. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб: Мир и семья, 1995. 992 с.
27. Папченков В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль: ЦМП МУБиНТ, 2001. 200 с.
28. Анищенко Л.Н. Флора и растительность настоящих водных макрофитов водоемов и водотоков Юго-Западного Нечерноземья России / Л.Н. Анищенко, Т.Н. Буховец. Брянск: Изд-во «Курсив», 2009. 202 с.
29. Буховец Т.Н. Эколого-флористическая характеристика водной растительности бассейнов рек Ипути и Десны (в пределах Брянской области). Дисс....канд. биол.наук. Брянск, 2010. 262 с.

L.N. Anishchenko, Yu. A. Vorochai

## ECOLOGICAL-BIOLOGICAL CHARACTERISTIC AND PHYTOCOENOTIC ROLE OF STRAINS OF POTAMOGETON GENUS IN WATER BODIES OF THE BRYANSK REGION (RUSSIAN SOUTH NONBLACK SOIL ZONE)

Data on the most abundant Potamogeton genus such as ecological and geographic characteristic of strains, phytocoenotic activity and productivity parameters were generalized. Dominant and rare strains and their ecotopes, variety of community formed by pondweeds, biomass dynamics of strains in cenosis under various ecological conditions were viewed.

**Key words:** water flora and vegetation, Potamogeton, phytocoenotic activity, production

# Использование **РЕДОКС-ПОЛИМЕРОВ** для **ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

**Статья относится к области синтеза и применения редокс-полимеров для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. В рамках концепции «зеленой химии» обсуждаются различные аспекты совершенствования методов синтеза окислительно-восстановительных полимеров, которые окажут положительное воздействие на окружающую среду. Изучены сорбционные свойства редокс-полимеров по отношению к ионам тяжелых металлов.**

## Введение

**В** результате сбросов промышленных предприятий в поверхностных и подземных источниках воды появляются тяжелые металлы. В связи с интенсификацией исследований в области химической промышленности и смежных с ней отраслей содержание токсических отходов продолжает нарастать. Вода повсеместно становится экологически опасной для человека. Ухудшение качества воды и повышение требований к питьевой воде требуют совершенствования методов ее очистки. В зависимости от степени загрязнения применяют различные способы очистки, из которых наиболее распространенным является ионообменный [1-3]. Наряду с ионообменными смолами перспективны окислительно-восстановительные, редокс-полимеры [4-7]. Благодаря наличию ионогенных и электронообменных групп такие полимеры функционируют по двойственному механизму: участвуют в реакциях обратимого окисления-восстановления, а также ионного обмена или комплексообразования. Кроме того, они имеют потенциальную возможность к регенерации и многократному использованию, что компенсирует все первоначальные затраты на их получение. Это делает их перспективным классом высокомолекулярных соединений.

Благодаря бурному развитию полимерной химии в начале 20-30 гг. XX столетия человечество получило очень много полезных материалов самого различного назначе-

**Е.Е. Ергожин\***, доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Республики Казахстан, генеральный директор, АО

Институт химических наук им. А.Б.

Бектурова

**Б.А. Мухитдинова**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, АО

Институт химических наук им. А.Б.

Бектурова

**А.И. Никитина**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО

Институт химических наук им. А.Б.

Бектурова

ния, лекарственных средств, парфюмерной продукции и т.п. Однако есть и обратная сторона этого успешного процесса — наряду с интенсификацией исследований в области химической промышленности и смежных с ней отраслей шло интенсивное образование отходов этих производств в виде газов и отработанных токсичных растворов, активно загрязнявших атмосферный воздух, природные воды, почву.

Недостаточное внимание к экологическим проблемам, слабый контроль со стороны государства и правовой нигилизм граждан привели к серьезным экологическим последствиям, созданию тяжелых условий для жизнедеятельности человека. «Зараженные и загрязненные водоемы, уничтоженная плодородная земля, истребленные на огромных площадях леса, исчезнувшие виды многих ценных животных, испорченный атмосферный воздух — таков итог экологической политики или скорее ее отсутствия в бывшем Союзе» [8]. Это — сложные проблемы, с которыми сталкиваются повсюду в мире. Ни для кого не секрет, что экология — это последнее, на что государство, а тем более частные предприниматели, тратят денежные средства. В этом отношении концепция Зеленой химии [9, 10], предложенная в девяностых годах двадцатого столетия — перспективный и многообещающий путь охраны окружающей среды от загрязнений химических и иных производств, поскольку она предлагает новейшие научные подходы к конкретным экологическим ситуациям.

Достижение нулевой или абсолютной безопасности в реальном мире невозможно. Не бывает абсолютно надежных технологических систем, абсолютно безвредных продуктов и т.д. Возможно лишь устанавливать и «добиваться приемлемого для общества уровня опасности» [8]. Поэтому проблема поиска новых технологий, минимизирующих техногенную нагрузку на окружающую среду, как никогда сегодня актуальна, и основными критериями при выборе технологических решений становятся не только экономическая эффективность, но и экологическая приемлемость.

\*Адрес для корреспонденции: mukhitdinovab@mail.ru



К сожалению, пока создано очень мало технологий, отвечающих требованиям Зеленой химии. Если в области органической, фармацевтической химии такие исследования очень популярны, о полимерной химии этого не скажешь. Между тем, продукция этой отрасли широко используется в повседневной жизни человека.

Использование редокс-ионитов для решения проблем гидрометаллургии, водоподготовки, фармацевтической промышленности, медицины, биотехнологии затруднено из-за ограниченного ассортимента непредельных мономеров, дефицита и дороговизны исходного сырья, сложного синтеза, малоудовлетворительных физико-химических и сорбционно-кинетических характеристик. Перспективным решением этих проблем является синтез новых реакционноспособных соединений, обеспечивающих создание малостадийных и высокоэффективных технологий получения редокс-полимеров на основе отходов и побочных продуктов различных производств.

## Материалы и методы исследования

**Р**едокс-полимеры линейной  $[-AA-BX-]_n-$  и пространственной  $[-AA-BX-AA-]_n-$  структуры получали катионной полимеризацией моно- (1) и дизамещенных (2) производных аллиламина (AA) и 1,4-бензохинона (BX) по методике [11]. Синтез сетчатых полимеров  $[-AA-BX-]_n-S$  и  $[-AA-BX-AA-]_n-S$  осуществляли сшиванием линейных макромолекул элементарной серой [12].

Сорбцию ионов ванадия, меди, свинца и цинка из растворов  $NH_4VO_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$  изучали в статических условиях. К навеске редокс-полимера (~ 0,1 г) в стакане приливали 0,5 дм<sup>3</sup> раствора металла (~ 100 мг/дм<sup>3</sup>) с заданным значением рН среды. После перемешивания на магнитной мешалке в течение 24 ч ионит отделяли фильтрацией и анализировали полученный фильтрат [13].

Для определения микроколичеств металлов в исходных и равновесных растворах использовали метод фотоколориметрии (ГОСТ 14047.10-78, ГОСТ 14048.3-78) [14], основанный на определении светопоглощения окрашенных соединений. Анализ проводили на фотоэлектроколориметре марки КФК-2МП, точность метода 1,5-2%.

**А.О. Байконурова**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

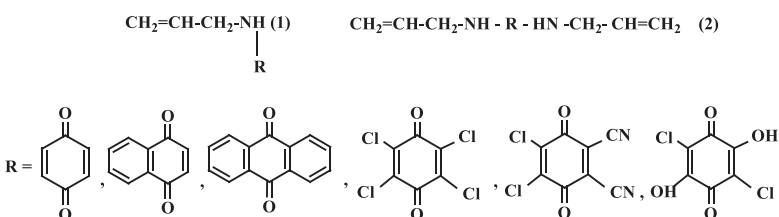
**Г.А. Усольцева**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

## Результаты и их обсуждение

**И**звестные методы получения редокс-полимеров поликонденсацией или химической модификацией соответствующих мономеров или полимеров многостадийны, протекают в жестких условиях. Необходимость предварительной функционализации полимеров путем реакций хлорметилирования полимеров монохлордиметилловым эфиром или нитрования и последующего восстановления нитропроизводных в жестких условиях осложняет синтез редокс-ионитов. Кроме того, в дальнейшем требуется вторичная функционализация хлорметилированных и аминированных производных соответствующими редокс-агентами [4-6, 15].

Перспективным, исключающим стадии хлорметилирования и аминирования, является получение редокс-ионитов в одну стадию в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса конденсацией хинонов с сополимерами стирола и дивинилбензола по схеме, предложенной в [16, 17]. Однако здесь требуются стехиометрические соотношения компонентов. В то же время Зеленая химия рекомендует отказаться от устаревших «стехиометрических» технологий, поскольку при этом образуется большое количество нецелевых продуктов, подлежащих утилизации.

Любое совершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду, может быть отнесено к Зеленой химии [9, 10]. С этой точки зрения привлекательной альтернативой описанным способам получения редокс-ионитов является разработанный нами метод, основанный на полимеризации непредельных производных хинонов и побочных продуктов глицеринового производства – AA. Поскольку винильные производные хинонов неизвестны [4], а винилгидрохиноны образуются через многочисленные стадии «блокирования групп, введения-снятия защиты», возникла идея использовать в качестве «носителей двойных связей» AA. Нами были синтезированы непредельные редокс-мономеры на основе различных хинонов и AA следующей структуры [18, 19]:



Наши исследования показали, что эти непредельные производные хинонов одинаково успешно полимеризуются как в присутствии катализаторов радикального, так и катионного типа. Однако предпочтение было отдано последнему методу, поскольку он позволяет соблюсти многие пункты из двенадцати позиций Зеленой химии, которые были сформулированы авторами первой в этой области монографии [9] и которыми следует руководствоваться исследователям.

Следует подчеркнуть, что синтез редокс-ионитов путем полимеризации указанных мономеров в условиях катионного иницирования протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении с высокими выходами, без выброса вредных побочных продуктов в атмосферу, в присутствии незначительных количеств катализаторов.

Одной из важных характеристик редокс-ионитов является возможность применения их для селективного окисления или восстановления многих органических и неорганических соединений [7, 20, 21]. Наличие таких групп, как amino-, гидроксильная и карбонильная, обеспечивает синтезированным редокс-полимерам способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, активно участвуя не только в окислительно-восстановительных, но и в сорбционных процессах. Исследование сорбционных свойств редокс-полимеров представляет практический интерес для решения проблем гидрометаллургии (концентрирование и разделение металлов из промышленных растворов) и экологии (очистка промышленных и бытовых сточных вод от ионов тяжелых металлов).

В настоящее время актуальным является увеличение производства, снижение себестоимости и повышение качества соединений ванадия. Данные проблемы могут быть решены путем внедрения в гидрометаллургию ванадия сорбционных процессов [21, 22]. В связи с этим представляет интерес созда-

**Ключевые слова:** редокс-полимеры, очистка сточных вод, тяжелые металлы, Зеленая химия

ние перспективных ионитов для извлечения ионов ванадия из растворов, очистка от него сточных вод до санитарных норм и получение  $V_2O_5$  высокой степени чистоты.

При изучении сорбции ванадат-ионов редокс-полимерами на основе АА и 1,4-БХ видно (табл. 1), что полимеры линейного строения не извлекают ванадат-ионы, в отличие от сетчатых редокситов, сорбционная емкость (**СЕ**) которых по ванадию составляет, соответственно, для  $[-AA-BX-]_n-S$  и  $[-AA-BX-AA-]_n-S$  10,5 и 87,5 мг/г. Важную роль при сорбции ионов металлов играет рН среды, оказывающий влияние на диссоциацию функциональных групп полиэлектролита и ионное состояние некоторых поливалентных металлов, в том числе ванадия [23]. Изменение кислотности среды от рН 2,5 до 10,0 не приводит к поглощению ванадат-ионов линейными полимерами, а при увеличении значения рН растворов  $NH_4VO_3 > 4,0$  сорбционная емкость редокс-полимера  $[-AA-BX-AA-]_n-S$  снижается до 5,6 мг/г. Сетчатый полимер на основе монозамещенного производного  $[-AA-BX-]_n-S$  в интервале рН 4,0-10,0 ванадат-ионы не извлекает.

Сорбционная емкость по ионам ванадия промышленных анионитов АМ, АМ-П, ВП-1А составляет, соответственно, 88,5; 26,4 и 88,2 мг/г [24]. Как следует из табл. 1, сетчатый редокс-полимер на основе монозамещенного производного практически не уступает по сорбционным свойствам промышленным анионитам АМ и ВП-1А и значительно превосходит АМ-П.

Сточные воды предприятий свинцово-цинковой промышленности (металлургических заводов, обогатительных фабрик, рудников) по степени загрязнения очень разнообразны [25]. Их стоки в растворенном виде содержат, в основном, ионы тяжелых цветных металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ). Актуальным является поиск более прогрессивных методов очистки промышленных сточных вод свинцово-цинковых предприятий, которые позволили бы попутно утилизировать ценные компоненты.

Данные табл. 1 показывают, что линейные и сетчатые аллильные редокс-полимеры обладают селективностью, сорбируя в больших количествах ионы  $Zn^{2+}$  (688,8-700,0 мг/г) и совсем не поглощая ионы  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  (при любой кислотности среды). Степень извлечения ионов  $Zn^{2+}$  ими достигает 99-100%.

Влияние рН на поглощение ионов  $Zn^{2+}$  представлено на рис. 1, из которого видно, что

**Таблица 1**

Сорбция ионов переходных металлов линейными и сетчатыми редокс-полимерами на основе АА и 1,4-БХ (рН 2,0, время контакта 1 сут)

Полимер	СЕ, мг/г			
	$V^{5+}$	$Cu^{2+}$	$Pb^{+}$	$Zn^{2+}$
$[-AA-BX-]_n-$	0,0	0,0	0,0	700,0
$[-AA-BX-]_n-S$	87,5	0,0	0,0	688,0
$[-AA-BX-AA-]_n-$	0,0	0,0	0,0	688,0
$[-AA-BX-AA-]_n-S$	10,5	0,0	0,0	688,8

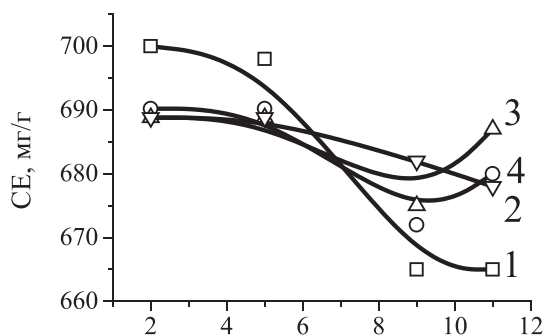


Рис. 1. Влияние pH среды на сорбцию ионов  $Zn^{2+}$  из растворов  $ZnCl_2$  линейными и сетчатыми редокс-полимерами на основе АА и 1,4-БХ (1 —  $[-AA-BX-]_n^-$ , 2 —  $[-AA-BX-]_n^-:S$ , 3 —  $[-AA-BX-AA-]_n^-$ , 4 —  $[-AA-BX-AA-]_n^-:S$ ).

максимальное извлечение наблюдается в интервале значений pH 2,0-5,0. Структура редокс-полимеров не оказывает значительного влияния на их сорбцию, хотя сорбционная емкость по отношению к ионам  $Zn^{2+}$  линейных полимеров немного выше, чем у сетчатых образцов.

При очистке промстоков производства хлористого цинка на Шымкентском свинцовом заводе, содержащих от 0,1 до 1,6 г/л цинка, катионитом КУ-2×8 емкость катионита составляет 60 мг/г [26]. Степень извлечения катионообменником Дауэкс 50W×8 ионов  $Zn^{2+}$  из раствора с его содержанием до 200 мг/л составляет 80%. Сорбционная емкость (масс.%) анионитов АВ-16Г, АНКБ-7, АНКБ-10 по отношению к ионам  $Zn^{2+}$  при их сорбции из растворов от выщелачивания медно-кадмиевого цеха ( $Cu^{2+} = 1,1$  г/л,  $Zn^{2+} = 112,0$  г/л,  $Cd^{2+} = 9,6$  г/л, pH 4,75) равняется, соответственно (г/л), 18,2; 24,0; 19,0, а из кадмиевого электролита ( $Ni = 1,8$  г/л,  $Cd^{2+} = 116,9$  г/л,  $Zn^{2+} = 28,6$  г/л, pH 4,75) — 4,8; 5,5; 3,6 [27]. СЕ для АН-2Ф из раствора, содержащего (г/л)  $MgCl_2$  — 296;  $Zn$  — 3,74;  $Cl$  — 1,99 равна 6,93% [28]. Из сопоставления литературных данных со значениями СЕ, полученными для аллильных редокс-полимеров, следует, что их извлекающая способность по отношению к ионам цинка значительно выше, чем у известных промышленных катионитов и анионитов.

## Заключение

Таким образом, путем подбора исходных реагентов и путей синтеза получены редокс-полимеры в условиях, минимизирующих техногенную нагрузку на окружа-

ющую среду, т.е. с соблюдением некоторых позиций Зеленой химии.

Показано, что линейные и сетчатые редокс-полимеры на основе аллиламина и 1,4-бензохинона обладают высокими селективными и сорбционными свойствами по отношению к ионам цинка, что позволит применять их для отделения ионов  $Zn^{2+}$  от ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на предприятиях свинцово-цинковой промышленности.

## Литература

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод. Л.: Химия, 1983. 295 с.
2. Климов Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С.Климов, М.В. Бузаева. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
3. Лиштван И.И. Очистка сточных вод от металло-экоотоксикантов торфяными препаратами / И.И. Лиштван, В.М. Дударчик, С.И. Коврик, Т.П. Смышчаник // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. №1. С. 76–74.
4. Кассиди Г.Дж. Окислительно-восстановительные полимеры / Г.Дж. Кассиди, К.А. Кун. Л.: Химия, 1967. 270 с.
5. Ергожин Е.Е. Редоксиониты / Е.Е. Ергожин, Б.А.Мухитдинова. Алма-Ата: Наука, 1983. 288 с.
6. Ергожин Е.Е. Окислительно-восстановительные ионообменники / Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова. Алматы: РИО ВАК РК, 2000. 224 с.
7. Кравченко Т.А. Окисление и восстановление веществ редокситами // Соровский образовательный журнал. 1997. №12. С. 53-58.
8. Мухитдинов Н. Экологическая безопасность. Чья это забота? / В кн.: Основы горного права. Избранные труды. Алматы: Нурай Принт Сервис, 2010. Т. 2. С. 352-354.
9. Anastas P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner. New York: Oxford University Press, 1998. P. 30.
10. Cook S. Green chemistry — evolution or revolution? // Green Chemistry. 1999. V. 1. №5. P. G138-G140.
11. Шоинбекова С.А. Активность моно- и дизамещенных производных 1,4-бензохинона и аллиламина в катионной полимеризации / С.А. Шоинбекова, А.И. Никитина, Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова, Н.И. Разуваева // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. №6. С. 1037 — 1039.
12. Разуваева Н.И. Синтез серосодержащих редокситов на основе аллильных производных / Н.И. Разуваева, С.А. Шоинбекова, А.И. Никитина, Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова // Хим. журн. Казахстана. 2007. Спец.выпуск. С. 65-69.

13. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов / Методические рекомендации. №15. М.: ВИМС, 1981. 35 с.
14. Бусев А.И. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1966. 410с.
15. Ergozhin E.E. Redox polymers based on polyamines / E.E. Ergozhin, B.A.Mukhitdinova, O.K.Stefanova, R.Ch.Bakirova, N.V. Rozhdestvenskaya // *Reactive Polymers*. 1991/1992. V.16. P. 321-334.
16. Hill D.W. Synthesis of o-quinones / D.W. Hill, H.J. Adams // *Amer. Chem. Soc.* 1931. V. 53. P. 3252.
17. Mukhitdinova B.A. One stage method of the synthesis of quinoid redox polymers / B.A. Mukhitdinova, E.E. Ergozhin, N.N. Rubanyuk // *Asian J. Res. Chem.* 2012. V. 5. №5. P. 616-619.
18. Ergozhin E.E. New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinones // E.E. Ergozhin, B.A. Mukhitdinova, S.A. Shoinbekova, Zh.I. Moldagazieva // *React. Funct. Polym.* 2005. V. 65. №1-2. P. 101-113.
19. Ergozhin E.E. Study of quinoid derivatives of allylamine polymerization / B.A.Mukhitdinova, A.I.Nikitina, N.I. Razuvaeva // *Asian J. Res. Chem.* 2011. V.4. №9. P.1366-1370.
20. Mukhitdinova B.A. Redoxs-ionites on service at Green chemistry / B.A. Mukhitdinova, E.E. Ergozhin, A.I. Nikitina // *Appl. Fundam. Stud. : Proceedings of the 1st International Academic Conference. USA. St. Louis: Publishing House «Science & Innovation Center», 2012. P. 132-138.*
21. Baikonurova A.O. The Prospects of Application of Sorption Methods for Sewage Water Treatment / A.O. Baikonurova, G.A. Ussoltseva, M.A. Utegenov, E.E. Ergozhin, B.A. Mukhitdinova, Y. Grazhdanova // *Ibid.* P. 139-143.
22. Зонтов Н.В. Сорбционный метод получения соединений ванадия из конверторных шлаков / Н.В. Зонтов, Б.Н. Ласкорин, А.Г. Маурина, Т.Н. Гутенева, Ю.А. Малинин // *Всесоюзная конф. по ионному обмену. М.: Наука, 1979. С. 176.*
23. Ергожин Е.Е. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров / Е.Е. Ергожин, Н.А. Бектенов, А.М. Акимбаева. Алматы: Эверо, 2004. 272 с.
24. Ласкорин Б.Н. Извлечение молибдена и ванадия из сернокислых растворов твердыми и жидкими анионитами и активированными углями / Б.Н. Ласкорин, А.Г. Маурина, Р.А. Свиридова // *Сб. Ионные сорбенты в промышленности (под ред. К.В. Чмутова).* 1963. С. 124 – 131.
25. Демидов В.И. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод предприятий свинцово-цинковой промышленности // *Сб. Ионные сорбенты в промышленности (под ред. К.В. Чмутова).* 1963. С. 160-166.
26. Порубаев В.П. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта, свинца, цинка и кадмия / В.П. Порубаев, К.Б. Лебедев, Л.Ф. Пятигориц, А.А. Салин // *Труды Казмеханобра. Алматы. 1970. №3. С. 161-178.*
27. Милушева М.А. Сорбционная очистка растворов цинк-кадмиевого производства от примесей меди и никеля / М.А. Милушева, А.И. Мокрышев, Р.Ж. Айдаров, Г.Н. Лукьянова, Э.И. Чорманова, В.А. Вакуленко // *Труды ИМиО АН КазССР. 1975. Т. 51. С. 33-38.*
28. Батырбекова С.А. Извлечение свинца из хлор-магниевого растворов методом ионного обмена / С.А. Батырбекова, В.В. Ермилов // *Сб. трудов ИМиО АН КазССР. 1969. Т. 30. С. 39-44.*

E.E. Ergozhin, B.A. Mukhitdinova, A.I. Nikitina, A.O. Baikonurova, G.A. Ussoltseva

## USE OF REDOXS-POLYMERS FOR WASTE-WATER TREATMENT

This article concerns the area of synthesis and application of redox-polymers for removing heavy-metal ions from waste-water. Within concept of «green chemistry» the article discusses various aspects of improvement of oxidation-reduction polymer synthesis methods, which will make positive impact on the environment. Sorption properties of redox-polymers in relation to heavy-metal ions are studied.

**Key words:** redox polymers, waste-water treatment, heavy metals, Green chemistry.

# ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТНОГО И НИТРИТНОГО АЗОТА И МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТНОГО АЗОТА В ВОДАХ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТОВ В ТОНКОЙ СИЛИКОНОВОЙ ТРУБКЕ

**Представлены результаты эксперимента по установлению метрологических характеристик методики фотометрического определения суммарной массовой концентрации нитратного и нитритного азота и массовой концентрации нитратного азота в поверхностных (морских и пресных) и очищенных сточных водах после восстановления нитратов в тонкой силиконовой трубке, в которую вставлена медная проволока, электролитически покрытая слоем кадмия. Методика позволяет существенно уменьшить объем пробы (до 10 раз), значительно ускорить и упростить процедуру ее подготовки к измерению, а также повысить чувствительность определения нитратов.**

## Введение

Соединения азота необходимы для развития жизни в водных объектах. Недостаток азота приводит к угнетению водной растительности, избыток вызывает процессы эвтрофикации природных вод и ухудшает их качество. Для предотвращения негативных явлений возникает необходимость контроля содержания минеральных форм азота в водных объектах.

Отвечающие современным требованиям аттестованные методики выполнения измерений (МВИ) нитритного азота ( $N-NO_2$ ) в водах, гарантирующие получение результатов измерений с известной погрешностью, не превышающей допустимых пределов, основаны на использовании реактива Грисса–Илосвая. Процесс определения заключается в диазотировании нитритов сульфаниловой кислотой при последующем взаимодействии образовавшегося диазосоединения с  $\alpha$ -нафтиламином, вызывающим образование красной азокраски [1–3]. Недостатками этих методик являются, во-первых, использование  $\alpha$ -нафтиламина, содержащего при-

**Т.Г. Коренева\***, научный сотрудник Отдела исследований среды и мониторинга антропогенного воздействия, ФГУП Сахалинский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии

**Л.Ю. Гаврина**, ведущий инженер Лаборатории исследований среды и мониторинга антропогенного воздействия, ФГУП Сахалинский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии

**Е.М. Латковская**, кандидат биологиче-

ский канцерогенного  $\beta$ -нафтиламина [4], во-вторых, низкая скорость протекания реакции и влияние солености на развитие окраски морской воды.

Определение  $N-NO_2$  методом Бендшнайдера и Робинсона [5, 6] предполагает замену реактивов, что позволяет избежать использования канцерогенного вещества, увеличить интенсивность окраски и, следовательно, чувствительность метода, повысить скорость анализа. Отсутствие метрологической аттестации существенно ограничивает применение данного метода.

Анализ природных и сточных вод на содержание нитратного азота ( $N-NO_3$ ) проводится фотометрическим методом с салициловой кислотой [7] и с реактивом Грисса–Илосвая после его восстановления до нитритного азота в кадмиевом редуторе [8, 9]. Недостатки этих методик — трудоемкость, низкая производительность и необходимость использования большого объема пробы.

Метод восстановления нитратов в пластмассовой или более эластичной силиконовой трубке, в которую вставлена медная проволока, электролитически покрытая слоем кадмия (Cd-колонка), позволяет существенно уменьшить объем пробы (до 10 раз), а также значительно ускорить и упростить определение нитратов. Конструкция кадмиевых колонок и способ их применения предложены Лабораторией экспериментальной гидробиологии ИБМ ДВНЦ АН СССР. Данный способ обладает высокой восстановительной способностью ( $98 \pm 2\%$ ), не чувствителен к солености проб воды, пузырькам воздуха в колонке и применим для любого типа вод [10]. Обладая очевидными преимуществами, предложенный метод восстановления нитратов не используется ни в одной из метрологически аттестованных МВИ.

Таким образом, на настоящий момент определение концентрации  $N-NO_2$  и  $N-NO_3$  фотометрическим методом предусматривает использование ряда аттестованных МВИ с присущими им недостатками. Ряд методик

\*Адрес для корреспонденции: koreneva@sakhniro.ru

определения  $N-NO_2$  и  $N-NO_3$ , описанных в научной литературе, позволяет устранить эти недостатки, однако их использование в значительной степени осложняется отсутствием метрологической аттестации. С целью снижения расхода реактивов, временных затрат и трудоемкости, а также для замены опасных для здоровья реактивов на менее опасные унифицирована и метрологически аттестована в ФГУП «ВНИИМС» единая методика, позволяющая выполнять определение суммарной массовой концентрации  $N-NO_2$  и  $N-NO_3$  и массовой концентрации  $N-NO_2$  и  $N-NO_3$  в поверхностных (морских и пресных) и очищенных сточных водах (Свидетельство №223.1.01.03.97/2007).

## Материалы и методы исследования

**М**етодика выполнения измерений устанавливает фотометрический метод определения:

- суммарной массовой концентрации  $N-NO_2$  и  $N-NO_3$  в пробах поверхностных (морских и пресных) и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,005 до 10 мг/дм<sup>3</sup> в пересчете на азот. При анализе проб с суммарной массовой концентрацией, превышающей 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, необходимо соответствующее разбавление пробы водой, не содержащей нитратов;
- массовой концентрации  $N-NO_2$  в пробах поверхностных (морских и пресных) и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,0005 до 3 мг/дм<sup>3</sup> в пересчете на азот;
- массовой концентрации  $N-NO_3$  в пробах поверхностных (морских и пресных) и очищенных сточных вод.

Эксперимент по установлению метрологических характеристик МВИ проводили на серии градуировочных растворов, которые готовили из государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по содержанию в них  $N-NO_3$  и  $N-NO_2$ . Стандартные растворы  $N-NO_3$  разбавляли дистиллированной и морской водой с соленостью 20 и 31 ‰ для выявления возможного влияния солевой матрицы на полноту восстановления нитратов, стандартные растворы  $N-NO_2$  — только дистиллированной водой, поскольку соленость не влияет на интенсивность окрашивания [3, 6].

Перед выполнением эксперимента готовили кадмиевую колонку в соответствии с [11] и получали данные для определения степени восстановления нитратов до нитритов. Для этого использовали градуировочные растворы с массовой концентрацией  $N-NO_3$  и рас-

ческих наук, начальник Отдела исследований среды и мониторинга антропогенного воздействия, ФГУП Сахалинский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии

**Л.Н. Пропп**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии моря Дальневосточного отделения Российской академии наук

творы сравнения с массовой концентрацией  $N-NO_2$ , составляющие 0,005, 0,050 и 0,100 мг/дм<sup>3</sup>. К 10 см<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора  $N-NO_3$  добавляли в качестве комплексообразователя по 0,4 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлорида аммония. Восстановление нитратов до нитритов проводили в протоке узкой силиконовой трубки диаметром 1,5–2 мм и длиной 1,5 м со вставленной в нее медной проволокой, на которую электролитическим путем нанесен слой чистого кадмия. Пробы пропускали при скорости 1 см<sup>3</sup>/мин через Cd-колонку под давлением с помощью перистальтического насоса [10].

Первые 3 см<sup>3</sup> пропущенных градуировочных растворов отбрасывали, для анализа брали по 5 см<sup>3</sup> растворов  $N-NO_3$ , восстановленных до  $N-NO_2$ . Кроме того, отбирали также по 5 см<sup>3</sup> растворов  $N-NO_2$  с той же концентрацией. К растворам добавляли по 0,25 см<sup>3</sup> раствора сульфаниламида, перемешивали. Через 5 мин добавляли по 0,25 см<sup>3</sup> раствора N-(1-нафтил)-этилендиаминдигидрохлорида, перемешивали. Через 10 мин измеряли величину оптической плотности на СФ-56 при длине волны 543 нм по отношению к «холостой» пробе. «Холостая» проба — дистиллированная или морская вода, не содержащая нитратов и нитритов, на которой готовились градуировочные растворы с добавленными реактивами. Всего получали по 10 пар результатов измерения оптических плотностей градуировочных растворов, приготовленных на дистиллированной и морской воде с максимальным варьированием факторов «время», «оператор», «набор мерной посуды». По отношению значений оптических плотностей градуировочных растворов  $N-NO_2$  и оптических плотностей растворов  $N-NO_3$ , восстановленных до  $N-NO_2$ , определяли восстановительную способность кадмиевой колонки в процентах.

Для получения данных, необходимых для оценки погрешности построения градуировочного графика на определение суммарной массовой концентрации  $N-NO_2$  и  $N-NO_3$ , использовали серию градуировочных растворов с содержанием 0,005; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,200; 0,500 и 1,00 мг/дм<sup>3</sup>  $N-NO_3$ . К 10 см<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора добавляли по 0,4 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого аммония, пропускали через кадмиевую колонку при условиях, описанных выше. К 5 см<sup>3</sup> каждого из восстановленных градуировочных растворов приливали по 0,25 см<sup>3</sup> растворов сульфаниламида и N-(1-нафтил)-этилендиамин-

дигидрохлорида и измеряли величины оптических плотностей при описанных выше условиях. Получали по 10 измерений оптической плотности каждого градуировочного раствора, приготовленного на дистиллированной и морской воде.

Для получения данных, необходимых для оценки погрешности построения градуировочного графика на определение массовой концентрации N-NO<sub>2</sub>, использовали серию градуировочных растворов с концентрациями 0,0005; 0,0010; 0,0025; 0,0050; 0,0075; 0,010; 0,050; 0,100; 0,200 и 0,300 мг/дм<sup>3</sup>. К 5 см<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора приливали по 0,25 см<sup>3</sup> растворов сульфаниламида и N-(1-нафтил)-этилендиамин-дигидрохлорида и измеряли величины оптических плотностей при описанных выше условиях. Получали по 10 измерений оптической плотности каждого градуировочного раствора, приготовленного на дистиллированной воде.

## Результаты и их обсуждение

Статистические характеристики для значений оптических плотностей восстановленных до N-NO<sub>2</sub> растворов N-NO<sub>3</sub>

Таблица 1

Экспериментальные данные для определения погрешности восстановительной способности кадмиевой колонки

Тип воды	Параметр	Среднее значение оптической плотности	Минимальное значение оптической плотности	Максимальное значение оптической плотности	Среднее квадратическое отклонение	Аттестованное значение, мг/дм <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> O дист	N-NO <sub>2</sub>	0,01502	0,01299	0,01673	0,00003	0,005
	N-NO <sub>3</sub>	0,01472	0,01257	0,01655	0,00004	
Морская вода (20 ‰)	N-NO <sub>2</sub>	0,01523	0,01276	0,01595	0,00006	
	N-NO <sub>3</sub>	0,01477	0,01308	0,01593	0,00006	
Морская вода (35 ‰)	N-NO <sub>2</sub>	0,01546	0,01329	0,01614	0,00005	
	N-NO <sub>3</sub>	0,01499	0,01289	0,01582	0,00008	
H <sub>2</sub> O дист	N-NO <sub>2</sub>	0,14612	0,13748	0,15490	0,00009	0,050
	N-NO <sub>3</sub>	0,14388	0,13724	0,14890	0,00013	
Морская вода (20 ‰)	N-NO <sub>2</sub>	0,14587	0,13945	0,15490	0,00010	
	N-NO <sub>3</sub>	0,14299	0,11945	0,15391	0,00007	
Морская вода (35 ‰)	N-NO <sub>2</sub>	0,14691	0,13970	0,15159	0,00008	
	N-NO <sub>3</sub>	0,14402	0,13701	0,14892	0,00009	
H <sub>2</sub> O дист	N-NO <sub>2</sub>	0,3059	0,2835	0,3195	0,00018	0,100
	N-NO <sub>3</sub>	0,3143	0,2892	0,3230	0,00019	
Морская вода (20 ‰)	N-NO <sub>2</sub>	0,3096	0,2842	0,3236	0,00015	
	N-NO <sub>3</sub>	0,3120	0,2852	0,3244	0,00018	
Морская вода (35 ‰)	N-NO <sub>2</sub>	0,3084	0,2844	0,3216	0,00016	
	N-NO <sub>3</sub>	0,3129	0,2862	0,3248	0,00019	

**Ключевые слова:** соединения азота, Cd-колонка, метрологическая аттестация

и растворов N-NO<sub>2</sub> с концентрациями 0,005, 0,050 и 0,100 мг/дм<sup>3</sup> для разных типов вод приведены в *табл. 1*. Для получения стабильных результатов необходимо, чтобы коэффициент восстановления составлял не менее 90% и был одинаков в начале и в конце серии [11]. В используемых нами кадмиевых колонках со скоростью пропускания растворов N-NO<sub>3</sub>, равной 1 см<sup>3</sup>/мин, достигалось практически полное (98±2%) восстановление для всех типов вод. Из *табл. 1* видно, что процесс восстановления нитратов до нитритов с использованием силиконовых Cd-колонок не чувствителен к солености проб воды.

По полученным значениям оптической плотности каждого градуировочного раствора, приготовленного на дистиллированной и морской воде, строили градуировочные графики. По уравнению градуировочной прямой, рассчитанному по методу наименьших квадратов [12], определяли суммарную концентрацию азота нитратов и нитритов и концентрацию азота нитритов в дистиллированной и морской воде. Результаты определения и некоторые статистические характеристики приведены в *табл. 2*. При анализе реальных проб воды для определения массовой концентрации N-NO<sub>3</sub> следует после нахождения с помощью градуировочного графика суммарной массовой концентрации N-NO<sub>3</sub> и N-NO<sub>2</sub> вычесть из этого значения заранее определенную концентрацию N-NO<sub>2</sub> с учетом «холостой» пробы.

**Таблица 2**

Экспериментальные данные для оценки погрешности построения градуировочного графика на определение суммарной массовой концентрации N-NO<sub>3</sub> и N-NO<sub>2</sub> и суммарной концентрации N-NO<sub>2</sub>

ГСО 7862–2000 массовой концентрации азота в растворе нитрита натрия, мг/дм <sup>3</sup>	1,0 мг/см <sup>3</sup>									
	Аттестованное значение	0,00050	0,0010	0,0025	0,0050	0,0075	0,0100	0,050	0,100	0,200
Среднее арифметическое значение	0,00050	0,0010	0,0025	0,0052	0,0076	0,0099	0,049	0,099	0,206	0,306
Минимальное полученное значение	0,00042	0,0009	0,0023	0,0048	0,0070	0,0094	0,048	0,098	0,191	0,283
Максимальное полученное значение	0,00059	0,0011	0,0028	0,0055	0,0082	0,0110	0,050	0,102	0,214	0,311
Среднее квадратическое отклонение	0,00009	0,0006	0,0003	0,0004	0,0013	0,0014	0,005	0,019	0,018	0,020
ГСО 7863 массовой концентрации нитрат-ионов (в пересчете на азот), мг/дм <sup>3</sup>	1,0 мг/см <sup>3</sup>									
Аттестованное значение	0,0050	0,0100	0,025	0,050	0,075	0,100	0,200	0,300	0,500	1,00
Среднее арифметическое значение	0,0049	0,0098	0,026	0,051	0,075	0,099	0,201	0,299	0,503	0,99
Минимальное полученное значение	0,0046	0,0089	0,024	0,048	0,073	0,089	0,186	0,285	0,489	0,97
Максимальное полученное значение	0,0053	0,0120	0,027	0,052	0,077	0,106	0,213	0,313	0,515	1,03
Среднее квадратическое отклонение	0,0002	0,0019	0,006	0,008	0,013	0,012	0,016	0,022	0,031	0,018

Метрологические показатели точности, повторяемости, воспроизводимости и внутрилабораторной прецизионности рассчитывали по результатам 10 серий анализов градуировочных растворов с разными концентрациями N-NO<sub>3</sub> и N-NO<sub>2</sub>, полученных в условиях прецизионности.

МВИ обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в табл. 3, 4 и в приложении А.

Приложение А. Границы относительной погрешности при расчете массовой концентрации N-NO<sub>3</sub>.

Границы относительной погрешности (в %) при расчете массовой концентрации N-NO<sub>3</sub> в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$\pm \delta_{\text{нитратного азота}} = \pm \sqrt{\delta_{\text{суммарной массовой концентрации}}^2 + \delta_{\text{нитритного азота}}^2}$$

**Таблица 3**

Диапазон измерений суммарной массовой концентрации N-NO<sub>3</sub> и N-NO<sub>2</sub>, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и внутрилабораторной прецизионности

Диапазон измерений (суммарное содержание нитритного азота и нитратного азота), мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), sr, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное значение среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности), sRl, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), sR, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ± d, %
От 0,005 до 0,01 вкл.	8	10	12,5	25
Св. 0,01 до 0,1 вкл.	5	7	10	20
Св. 0,1 до 3 вкл.	4	5	7,5	15
Св. 3 до 10 вкл.	3	4	5	10

\* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2



**Таблица 4**

Диапазон измерений массовой концентрации N–NO<sub>2</sub>, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и внутрилабораторной прецизионности

Диапазон измерений (массовая концентрация нитритного азота), мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), <i>s<sub>r</sub></i> , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное значение среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности), <i>s<sub>R1</sub></i> , %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), <i>s<sub>R</sub></i> , %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ± d, %
От 0,0005 до 0,01 вкл.	5	7	10	20
Св. 0,01 до 0,1 вкл.	4	5	7,5	15
Св. 0,1 до 3 вкл.	3	4	5	10

\* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

Где *δсуммарной массовой концентрации*— относительная погрешность при измерении суммарной массовой концентрации N–NO<sub>3</sub> и N–NO<sub>2</sub>. Значения *δсуммарной массовой концентрации* приведены в табл. 3;

*δнитритного азота* — относительная погрешность при измерении массовой концентрации N–NO<sub>2</sub>. Значения *δнитритного азота* приведены в табл. 4.

Предлагаемая методика соответствует требованиям ГОСТ 27384–2002 [13], т.е. характеристики погрешности МВИ не превышают значений норм погрешностей во всем диапазоне определений и нижний предел определения нитратного и нитритного азота на несколько порядков ниже ПДК этих параметров для водных объектов рыбохозяйственного значения [14].

## Заключение

**А**ттестованная методика выполнения измерений суммарной массовой концентрации нитратного и нитритного азота и массовой концентрации нитратного азота (в пересчете на азот) в поверхностных (морских и пресных) и очищенных сточных водах фотометрическим методом позволяет значительно снизить временные затраты и трудоемкость, уменьшить объем анализируемых проб и расход реактивов, исключить использование вредных веществ, а также повысить интенсивность окрашивания анализируемых растворов и, следовательно, чувствительность определений. Благодаря малому объему пробы и добавляемых реагентов, существенным преимуществом разработанной методики является многократное (на поря-

док) уменьшение загрязняющего влияния кадмия на экологию через слив в канализационную систему. Замена традиционного редуктора на Cd-колонку позволяет использовать методику в экспедиционных условиях.

Метрологические характеристики, полученные в процессе исследований на градуировочных растворах с различной солевой матрицей, соответствуют требованиям ГОСТ 27384–2002.

## Литература

1. ПНД Ф 14.1:2.3–95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса (с Изм. №1 от 2004–03–03). ГУАК Минприроды РФ, 1995. 22 с.
2. РД 52.24.381–2006. Руководящий документ. Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса. Ростов н/Д. : Росгидромет, 2006. 16 с.
3. РД 52.10.740–2010. Руководящий документ. Массовая концентрация азота нитритного в морских водах. Методика измерения фотометрическим методом с реактивом Грисса. ФГУ «ГОИН», 2011. 18 с.
4. ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изм. №1 от 2010–01–06). М.: Изд-во стандартов, 1989. 49 с.
5. Bendshneider K. A new spektrophotometric method for the determination of nitrite in sea water / K. Bendshneider, R. Robinson // J. Marine Res. 1952. V. 11. №1. P. 87.

6. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / Под ред. д.г.н. В. В. Сапожникова. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. С. 77–81.
7. ПНД Ф 14.1:2.4–95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой (с Изм. №1 от 2004–03–03). ГУАК Минприроды РФ, 1995. 10 с.
8. РД 52.24.380–2006. Руководящий документ. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редуторе. Ростов н/Д.: Росгидромет, 2006. 26 с.
9. РД 52.10.745–2010. Руководящий документ. Массовая концентрация азота нитратного в морской воде. Методика измерения фотометрическим методом после восстановления в кадмиевом редуторе. ФГУ «ГОИН», 2011. 24 с.
10. Пропп М.В. Усовершенствованная восстановительная колонка для определения нитратов в морских и пресных водах / М.В. Пропп, Л.Н. Пропп // Океанология. 1979. Т. 19. Вып. 6. С. 1129–1132.
11. Пропп Л.Н. Определение основных биогенных элементов / Л.Н. Пропп, С.Д. Кашенко, М.В. Пропп // Методы химического анализа в гидробиологических исследованиях. Владивосток, 1979. С. 76–79.
12. Р 50.2.028-2003. Рекомендации по метрологии. ГСИ. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов (с Изм. №1 от 2008–01–04). М.: Изд-во стандартов, 2003. 11 с.
13. ГОСТ 27384–2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств (с Изм. №1 от 2009–01–01). — М.: Стандартинформ, 2010. 8 с.
14. Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 г. №20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»: Зарегистрирован в Минюсте РФ 09.02.2010 №16326 // Рос. газета, Федер. выпуск №5125, 2010. 5 марта. №46.

T.G. Koreneva, L.Yu. Gavrina, E.M. Latkovskaya, L.N. Propp

## PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL MASS CONCENTRATION OF NITRATE AND NITRITE NITROGEN AND MASS CONCENTRATION NITRITE NITROGEN IN WATER AFTER NITRATE REDUCTION IN THIN SILICON TUBE

The article presents experimental results on revelation of metrological characteristics of determination method for total mass concentration of nitrate and nitrite nitrogen and mass concentration nitrite nitrogen in surface water (sea and fresh) and clarified wastewater after nitrate reduction in thin silicon tube which contained copper wire electrolytically covered by cadmium layer. The method facilitates to highly decrease sample volume (up to 10 times), greatly accelerate and simplify its preparation to measurement, also increase determination sensitivity of nitrates.

**Key words:** nitrogen compounds, Cd-column, metrological certification

# ОСОБЕННОСТЬ СЕПАРАЦИИ и КОНСТРУКТИВНОГО ОФОРМЛЕНИЯ каплеотбойных устройств ГРАДИРЕН

**Системы промышленного водоснабжения обеспечивают подачу воды на производство в требуемых количествах и соответствующего качества. Охлаждение оборотной воды, чаще всего, производится в градирнях при непосредственном контакте жидкости с воздухом. Одним из основных негативных факторов при работе градирен является капельный унос жидкости, в которой могут находиться различные химические соединения. Для снижения потерь оборотной воды используются каплеотбойники. В данной статье рассмотрены особенности сепарации в градирнях, а также представлены основные виды конструкций сепарационных насадок, используемых в промышленности.**

## Введение

В современной промышленности при непрерывно растущем темпе производств важную роль играет соблюдение и поддержание на необходимом уровне параметров технологического процесса. Одним из определяющих факторов любой действующей технологии является температура [1].

Универсальным механизмом для управления, регулирования и контроля температуры служат системы оборотного водоснабжения.

Потребности народного хозяйства, а особенно химической промышленности, в водных ресурсах не дают возможности использования свежей воды, поэтому с целью рационального использования водных ресурсов на промышленных предприятиях функционируют автономные, замкнутые системы водоснабжения. Водное охлаждение основного и вспомогательного оборудования на сегодняшний день наиболее экономически целесообразно. В свою очередь, оборотная вода, прошедшая технологический цикл,

охлаждается до необходимых температур в аппаратах воздушного охлаждения или путем испарения ее части в башенных и вентиляторных градирнях.

Одним из негативных факторов при работе градирен является капельный унос оборотной воды, в которой находятся различные химические соединения, характерные для специфики производства, например, ионы тяжелых металлов, детергенты, пестициды, биогенные элементы, токсические химические соединения, фенолы, нефтепродукты, хлорорганика и многое другое. Величина капельного уноса градирен регламентируется СНиП и определяется как потеря воды вследствие уноса ветром (в башенных градирнях) и нагнетания вентилятором воздушного потока (в вентиляторных градирнях). Величина допустимого СНиП уноса зависит от вида охладителя и уровня вредности (токсичности) воды. Для градирен с водоуловителями эта величина составляет 0,05-0,2% [2]. Но не редко, что даже на химических предприятиях градирни вовсе не оборудованы каплеуловителями или установлены малоэффективные конструкции, а ввиду того, что основная часть градирен проектировалась в середине прошлого столетия, когда экологические вопросы просто не учитывались, их основные составляющие приспособления и устройства морально устарели и не отвечают современным требованиям. Вследствие этого, капельный унос может составлять 5-7%, что приводит к значительному ухудшению экологической ситуации промышленных и прилегающих к ним районов. При этом увеличивается подпитка водооборотной системы из природных источников. Таким образом, снижение капельного уноса в системах испарительного охлаждения оборотной воды важно не только с экологической, но и экономической точки зрения.

**В.Г. Афанасенко\***,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование нефтехимических заводов», ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной университет

**Е.В. Боев,**

кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование нефтехимических заводов», ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной университет

\*Адрес для корреспонденции: awirus@rambler.ru

1. Сепарационные насадки систем испарительного охлаждения оборотной воды

### 1.1. Общие сведения о сепарационных насадках

Разделение любых неоднородных (гетерогенных) газовых смесей можно производить с помощью мокрой очистки, фильтрования и различных видов осаждения. Из перечисленных видов очистки наиболее простой и экономичный способ, реализуемый, в том числе, с помощью сепарационных насадок — осаждение. Осаждение — это процесс разделения, при котором дисперсные твердые и жидкие частицы отделяются от сплошной газовой фазы за счет большей плотности (по сравнению с газом), под действием гравитационных, инерционных или центробежных сил [3].

Сущность очистки неоднородной газовой смеси от капельной жидкости заключается в отделении гетерогенных примесей, укрупнении их на улавливающих поверхностях и выводе из сепарационного устройства. Исходя из этого, повышение эффективности процесса улавливания жидкой фазы обеспечивается за счет:

- уменьшения расстояния до рабочей поверхности уловителя, на которую осаждается дисперсная среда (т.е. уменьшения расстояния между его элементами), но такой способ повышения эффективности приводит к росту сопротивления насадки и увеличению материалоемкости конструкции;
- увеличения времени осаждения, что чаще всего осуществляется за счет увеличения габаритных размеров улавливающего устройства;
- увеличения скорости осаждения введением дополнительных сепарационных сил, таких как центробежные или инерционные.

Первые два способа повышения эффективности разделения неоднородных систем имеют сложность конструктивного исполнения, поэтому рассмотрим третий способ.

Скорость осаждения (витания) жидкости под действием гравитационных сил [4]:

$$u_{\text{вит}} = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot d \cdot (\rho_{\text{жк}} - \rho_{\text{г}})}{3 \cdot \zeta \cdot \rho_{\text{г}}}}, (1.1)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;

$d$  — характерный размер частицы дисперсной фазы,  $\text{м}$ ;

$\rho_{\text{жк}}, \rho_{\text{г}}$  — плотности жидкости и газа,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$\zeta$  — коэффициент сопротивления среды.

При заданных условиях (тип жидкой и газовой фазы, размер улавливаемых капель) крайне трудно, а порой невозможно влиять на плотность газов и жидкостей, размер их капель и сопротивление среды, поэтому скорость осаждения можно увеличить за счет введения дополнительных движущих сил.

**Е.А. Николаев,**  
кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование нефтехимических заводов», ГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной университет»

### 1.2. Особенности сепарации в системах испарительного охлаждения оборотной воды

Практически на всех предприятиях газовой и нефтехимической промышленности охлаждение основного и вспомогательного технологического оборудования осуществляется при помощи систем оборотного водоснабжения, оборудованных градирнями. При этом работающая градирня выбрасывает в атмосферу воздух, насыщенный водяными парами, которые содержат различные химические соединения, характерные для специфики производства, что негативно сказывается на экологии промышленных и прилегающих к ним районов. Помимо этого, предприятию приходится осуществлять подпитку водооборотных систем из природных источников. Поэтому разработка эффективных улавливающих устройств для градирен важна не только с экологической, но и с экономической точки зрения.

Сепарационные насадки, которые можно использовать в системах испарительного охлаждения оборотной воды (называемые водо- или каплеуловителями), должны обеспечивать эффективное разделение неоднородных газовых смесей и обладать низким аэродинамическим сопротивлением. К особенностям водоулавливания можно отнести также и то, что очищаемый газ в градирнях, как правило, плоскопараллельным потоком движется снизу вверх, жидкость не агрессивна, а рабочая температура меняется в зависимости от времени года.

Как отмечалось ранее, повышение эффективности сепарации обеспечивается путем введения дополнительных сил, таких как гравитационная, инерционная или центробежная. Рассмотрим пути реализации подобных способов интенсификации разделения неоднородных смесей в процессе водоулавливания.

Гравитационная сила всегда направлена вертикально вниз и является постоянной величиной для любой произвольно взятой частицы. Так как поток очищаемого воздуха в градирне, как правило, движется вертикально вверх, а также из-за низкой производительности данного способа очистки, каплеуловители, в которых для удаления жидкости используется только гравитационная сила, не нашли широкого применения в промышленности.

Инерционные силы возникают в потоке газа при изменении направления его движения. Изменение направления вектора скорости потока достигается различными конструктивными особенностями устройств очистки газов и приводит к росту аэродинамического сопротивления насадки, поэтому основной задачей при разработке подобных устройств является

поиск оптимального соотношения эффективности очистки и аэродинамического сопротивления.

Центробежные силы возникают при закрученном движении потока и зависят от интенсивности закрутки парогазовой смеси, а также радиуса вращения рассматриваемой частицы. Такой способ сепарации наиболее эффективен, но устройства для его осуществления в условиях работы градирен наиболее сложны и, соответственно, дороги [5].

Таким образом, сепарационные насадки для использования в системах испарительного охлаждения оборотной воды обладают рядом особенностей, которые необходимо учитывать при разработке новых конструкций уловителей.

### 1.3. Классификация водоуловителей

На основе анализа современной технической литературы и патентной проработки по данной тематике можно заключить, что основной силой при разделении газожидкостного потока в системах испарительного охлаждения оборотной воды является инерционная. Это объясняется тем, что конструкции насадок таких типов наиболее просты в изготовлении, монтаже и обслуживании.

Принцип инерционной очистки основан на использовании инерционных сил, возникающих при резком изменении направления движения газового потока, при котором частицы гетерогенных примесей, стремясь сохранить направление своего первоначального движения, удаляются из потока.

Сепарационные насадки, применяемые в качестве водоуловителей градирен, имеют ряд особенностей. При проектировании необходимо учитывать следующие факторы:

- очищаемый поток воздуха движется вверх вертикальным плоскопараллельным потоком;
- высота насадки должна быть минимальной;
- сепарационная насадка должна обладать низким аэродинамическим сопротивлением.

Исходя из этих особенностей, инерционные сепарационные насадки градирен конструктивно можно разделить на следующие группы:

1) Каплеотбойники с разворотом потока — это устройства, у которых в процессе движения парогазового потока через насадку вектор скорости отклоняется от исходного направления на угол  $90^\circ$  и более. Такие насадки обычно обладают высоким аэродинамическим сопротивлением, при этом степень каплеулавливания наибольшая.

2) Каплеотбойники без разворота потока — это устройства, у которых в процессе движения парогазового потока через насадку вектор скорости отклоняется от исходного направления менее чем на  $90^\circ$ .

Конструктивно инерционные каплеуловители градирен этой группы чаще всего представляют собой вертикальные листы криволинейного профиля, расположенные на одинаковом расстоянии параллельно друг другу. Такие насадки получили наибольшее распространение в связи с возможностью регулирования их рабочих характеристик в широком диапазоне, а также благодаря разнообразию применяемых для их изготовления конструкционных материалов.

3) Сетчатые сепарационные насадки представляют собой слой тонких волокон, трехмерно переплетенных между собой. Данные насадки легко изготавливаются и монтируются, но расчет их эксплуатационных параметров затруднен в связи со сложностью и разнообразием расположения отдельных волокон, поэтому для подбора оптимальной высоты насадки пользуются эмпирическими зависимостями.

Кроме инерционной силы разделения в процессе водоулавливания можно использовать и центробежные силы. Закрученное движение потока, необходимое для создания поля действия центробежных сил, при этом образуется с помощью различных аксиальных механических устройств, из которых наиболее применимыми являются аксиально-лопаточное, шнековое и ленточное [6].

Каплеуловители данного типа наряду с сепарационными насадками можно выделить в отдельную группу, характеризуемую тем, что основной силой разделения в них является центробежная.

Другим способом классифицирования сепарационных насадок является деление на группы в зависимости от материала изготовления основных элементов. По такой системе насадки можно разделить на:

- асбестоцементные;
- деревянные;
- полимерные;
- металлические.

В настоящее время наметилась тенденция к замене асбестоцементных и деревянных каплеуловителей градирни на конструкции из полимерных и металлических материалов, т.к. такие материалы имеют ряд преимуществ, к числу которых следует отнести больший срок службы, возможность изготовления элементов сложного профиля и т.д.

Из полимерных материалов наиболее широко применяется полиэтилен низкого давления (ПЭНД), поливинилхлорид (ПВХ) и др. виды термопластов. Из металлических материалов наибольшее распространение из-за своей легкости и высокой теплопроводности получил алюминий.

## 2. Показатели эффективности сепарационных насадок градирен

Сходство конструктивных особенностей и принципов работы каплеотбойников, пылеуловителей и пылеуловителей позволяет определять основные характеристики каплеуловителей по аналогии с аппаратами пылеулавливания [7].

К основным техническим характеристикам относятся:

- ♦ эффективность (степень) отделения воздуха от капель воды, которую также можно называть коэффициентом полезного действия каплеуловителя;

- ♦ аэродинамическое сопротивление.

Кроме того, важным фактором для оценки каплеуловителей являются экономические характеристики насадки, учитывающие стоимость изготовления, монтажа, обслуживания, срок службы насадки и т.д..

### 2.1. Эффективность каплеулавливания

Эффективность (степень) каплеулавливания — важнейшая характеристика каплеотбойника, на которую ориентируются при выборе сепарационных насадок промышленных градирен.

При оценке эффективности работы каплеуловителей принимают во внимание:

- ♦ общую эффективность водоулавливания, т.е. количество воды, уловленной в уловителе, по отношению к количеству воды, содержащейся в парожидкостном потоке перед данным устройством;

- ♦ фракционную эффективность, определяющую полноту улавливания капель воды определенных размеров, которую выражают в процентном соотношении отделенных в каплеуловителе дисперсных частиц жидкости определенных размеров;

- ♦ остаточное содержание капель жидкости в потоке воздуха при выходе его из каплеуловителя;

- ♦ распределение остатка капель жидкости в воздухе по размеру частиц или скорости витания.

Основным показателем, характеризующим работу каплеуловителей, является коэффициент (степень) улавливания, %:

$$\varepsilon = \frac{M_{ул}}{M_{ex}} \cdot 100 = \frac{M_{ex} - M_{вых}}{M_{ex}} \cdot 100 = \frac{M_{ул}}{M_{ул} + M_{вых}} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где  $M_{вх}$ ,  $M_{ул}$  и  $M_{вых}$  — масса капель воды, содержащихся в воздухе на входе в каплеуловитель (т.е. до очистки), уловленных в каплеотбойнике и на выходе из него после очистки, соответственно.

### 2.2 Сопротивление каплеуловителей градири

Расчет коэффициента аэродинамического сопротивления сухих насадочных устройств, в том числе и сепарационных насадок градирен, производится по формуле Вейсбаха:

$$\zeta_n = \frac{2g \cdot \Delta P}{\omega_2^2 \cdot \rho_v}, \quad (2.10)$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>;

$\Delta P$  — потери напора, мм вод. ст;

$\omega_2$  — скорость воздушного потока, м/с;

$\rho_v$  — плотность наружного воздуха, кг/м<sup>3</sup>.

Для простоты сравнения сопротивления различных типов сепарационных насадок в качестве характеристики часто используют удельный коэффициент аэродинамического сопротивления, т.е. значение коэффициента отнесенного в высоту насадки, что позволяет при оценке сопротивления учитывать также и геометрические параметры каплеотбойника.

## 3. Обзор разработок и патентов каплеуловителей градирен

### 3.1. Инерционные каплеотбойники без разворота потока

Каплеотбойники данной группы в большинстве своем представляют насадку из параллельных листов криволинейного профиля. Так, каплеуловитель градири [8] содержит пакет пластин 1 Y-образного профиля, имеющих вертикальные входной и выходной участки 2, 3 и наклоненный под углом 60° к горизонтали прямолинейный участок 4. Пластины 1 соединены между собой посредством установленных в отверстиях пластин стержней 5. На стержнях между пластинами 1 размещены дистанцирующие втулки 6. Стержни 5 и втулки 6 могут быть выполнены в виде шестигранника. Высота  $H_1$  входного участка 2 составляет 50÷59 мм, а высота  $H_2$  выходного участка 5-75÷81 мм. Кромки 7, 8 участков 2 и 3 выполнены криволинейными (по дуге окружности с радиусом кривизны, соответствующим радиусу места размещения пакетов в цилиндрической градири) и эквидистатными. Пакеты водоуловителя устанавливаются в корпусе градири, по концентрическим окружностям.

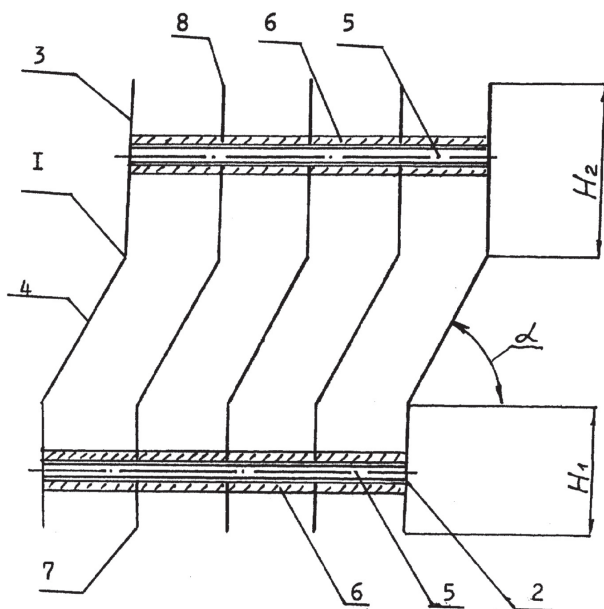


Рис. 1. Пакет пластин каплеуловителя.

1 — пластина; 2, 3 — вертикальные входной и выходной участки;  
4 — наклонный прямолинейный участок; 5 — стержни; 6 —  
дистанцирующие втулки; 7, 8 — кромки пакета.

Пакеты могут быть размещены в несколько ярусов (рис. 1).

Выполнение пакетов с криволинейными кромками 7, 8 при размещении их в градирне позволяет исключить возможность их вертикальной усадки под воздействием высоких температур в процессе эксплуатации. Листы 1, стержни 5 и втулки 6 изготовлены из полимерного материала. Собранный пакет фиксируется с помощью сварки торцов стержней 5 с участками 2 и 3. Радиус кривизны кромок 7, 8 и пакетов в целом зависит от места размещения их в градирне и от типов градирен и может находиться в диапазоне 5÷19 м.

Представленный каплеуловитель работает следующим образом.

Воздушный поток, содержащий капли влаги, поступает в пакет пластин 1, в криволинейные каналы, образованные участками 2, 4, 3 со стороны входного участка 2. В криволинейных каналах происходит осаждение капель влаги на поверхностях участков 2, 4, 3. Образовавшаяся пленка стекает по указанным поверхностям вертикальными потоками вниз. Эффективность водоулавливания и величину аэродинамического сопротивления можно регулировать с помощью высот участков 2, 3 (соответственно,  $H_1$ ,  $H_2$ ) и угла наклона участка 4. Выполнение пакетов с криволинейными кромками участков пластин позволяет обеспечить высокую технологичность сборки водоуловителя, а размещение пакетов по концентрическим окружностям создает равно-

мерное поле аэродинамического сопротивления по всему поперечному сечению градирни.

Водоуловитель градирни [9] содержит решетку профильных пластин, имеющих входной, центральный и выходной вертикальные участки 1, 2, 3 соответственно. Пластины выполнены также с наклонными участками — нижним участком 4 и верхним участком 5. Выходной участок 3 выполнен с длиной, большей длины участка 1, например, в два и более раз. Пластины имеют выполненные с входным и выходным участками 1 и 3, соответственно, трубки 6 и 7, являющиеся при сборке водоуловителя дистанционирующими элементами. Трубки 6, 7 смежных пластин устанавливают соосно, в отверстиях трубок и участков 1, 3 размещают стяжной болт (на чертеже не показан) при сборке влагоуловителя. Пластины решетки дополнительно снабжены наклонными ребрами жесткости 8, 9, выполненными на внешних поверхностях участков 4, 5 и примыкающими к центральному участку 2 и трубкам 6, 7, соответственно. Пластины снабжены также вертикальными ребрами 10, размещенными между внутренними поверхностями участков 4, 5.

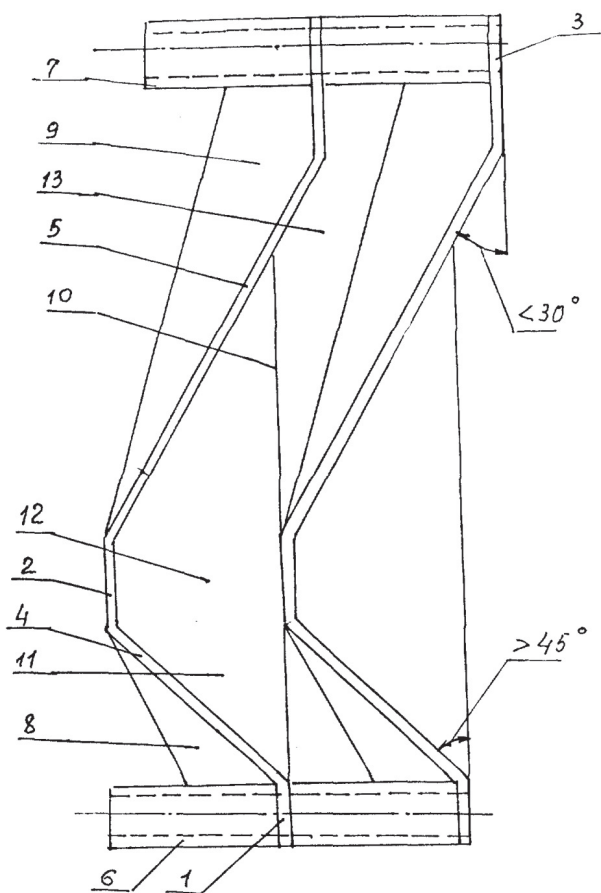
Ребра 10 примыкают к центральным участкам 2 смежных пластин, что дополнительно увеличивает жесткость водоуловителя.

Нижние наклонные участки 4 выполнены под углом не менее  $45^\circ$  к вертикали, с образованием между участками 4 входных наклонных каналов 11. Между участками 2 смежных пластин образован вертикальный канал 12. Верхние наклонные участки 5 выполнены под углом не более  $30^\circ$  к вертикали с образованием выходных наклонных каналов 13. Длина нижних участков 4 вдвое меньше длины верхних участков 5 и, таким образом, длина каналов 11 меньше длины каналов 13 (рис. 2).

Водоуловитель градирен работает следующим образом.

Воздушный поток поступает из градирен во входной канал 11, где благодаря оптимальному углу наклона происходит интенсивная коагуляция влаги, образование пленки воды и отвод ее по стенкам канала в градирню. Далее поток влажного воздуха поступает в прямой канал 12 и наклонный под оптимальным углом к вертикали канал 13, где происходит стабилизация потока воздуха, что приводит к снижению аэродинамического сопротивления.

Наличие ребер 8, 9 и 10 позволяет реализовать жесткую конструкцию насадки, что улучшает эксплуатационные характеристики и ресурс устройства.



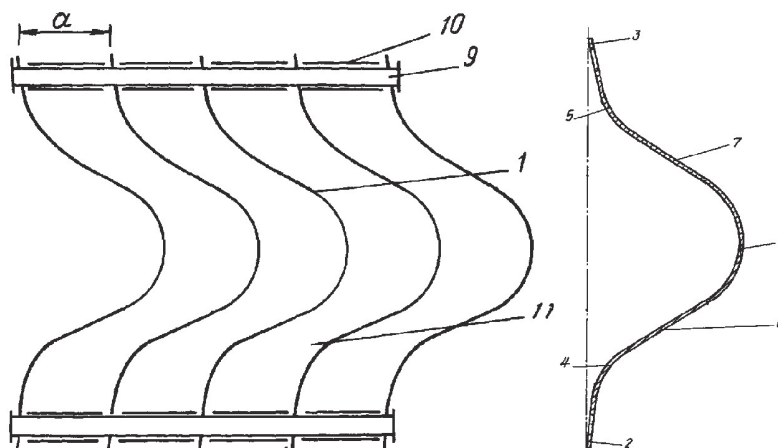
**Рис. 2.** Фрагмент общего вида водоуловителя.  
1, 2, 3 — соответственно, входной, центральный и выходной вертикальный участок; 4, 5 — наклонные нижний и верхний участки; 6, 7 — дистанционирующие элементы; 8, 9 — наклонные ребра жесткости; 10 — вертикальные ребра жесткости; 11, 12, 13 — каналы водоуловителя

Другим уловителем данной группы является каплеотбойник [10], который содержит решетку вертикально установленных пластин 1 U-образного профиля, снабженных прямолинейными крайними участками 2 и 3, двумя криволинейными участками 4, 5, двумя прямолинейными равновеликими, наклоненными к вертикали средними участками 6, 7. Последние сопряжены между собой центральным криволинейным участком 8. Крайние участки 2, 3 наклонены к вертикали под углом, меньшим угла наклона средних участков 6, 7. Размещенные между смежными крайними и средними участками 2, 3 и 6, 7, соответственно, криволинейные участки 4, 5 выполнены с радиусом кривизны, равным радиусу кривизны центрального участка 8. Каждая пластина 1 выполнена шириной, составляющей  $0,3 \div 0,5$  от ее высоты (рис. 3).

Решетку сепарационной насадки собирают из пластин 1 на стержнях 9 с помощью дистанционирующих втулок 10 с образованием криволинейных каналов 11.

Устройство работает следующим образом. Поток влажного воздуха поступает снизу в каналы 11, плавно поворачивается в условиях уменьшения проходного сечения каналов на участке между наклонными средними участками 6 пластин 1, затем при дальнейшем повороте скорость потока резко падает, т.к. проходное сечение каналов увеличивается между центральными участками 8 пластин 1. При этом при разгоне и повороте потока воздуха происходит сначала укрупнение, коагуляция капель воды, их отделение под действием центробежных сил, а затем гравитационная сепарация влаги. При дальнейшем движении влажного воздуха к выходному участку каналов 11 происходит окончательная осушка воздуха при аналогичных процессах влагоотделения. Осажденная влага на стенках пластин 1 стекает вниз в виде пленки.

Следующее каплеотбойное устройство градирни [11], относящееся к данной группе, содержит решетку вертикальных пластин 1, 2 криволинейного профиля. Пластины 1, 2 установлены на крепежных средствах, выполненных в виде стержней 3, 4. Пластины 1, 2 имеют выполненные на верхних и нижних частях 5, 6 отверстия, через которые пропускают стержни 3, 4. На стержнях 3, 4 установлены дистанционирующие элементы 7 между верхними и нижними концами 5, 6 пластин 1, 2. Водоуловитель выполнен из отдельных секций 8, 9 пластин 1, 2, соответственно, содержащих равное количество пластин в каждой секции. При этом пластины 1, 2 в смежных секциях 8, 9 установлены зеркально. Согласно одному варианту выполнения водоуловителя в срединной части секций 8, 9 (решетки) концевые пластины установлены с



**Рис. 3.** Общий вид решетки каплеуловителя градирни.  
1 — пластина; 2, 3 — крайние прямолинейные участки; 4, 5 — криволинейные участки; 6, 7 — средние участки; 8 — центральный криволинейный участок; 9 — стержни; 10 — дистанционирующие втулки; 11 — криволинейные каналы



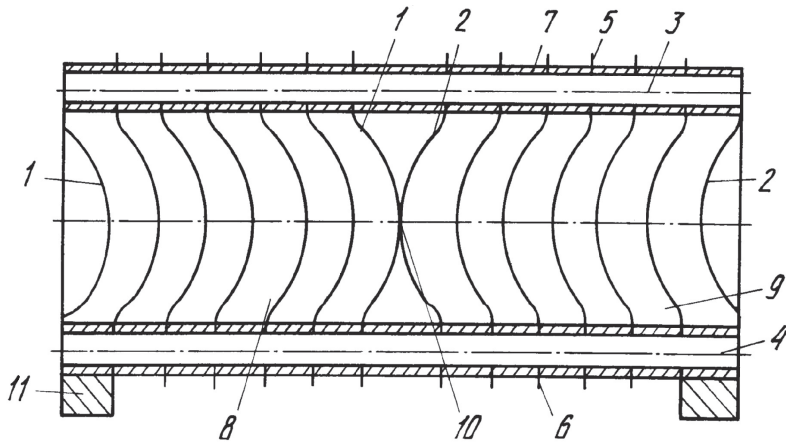


Рис. 4. Общий вид каплеотбойника.

1, 2 — вертикальные пластины криволинейного профиля; 3, 4 — стержни; 5, 6 — отверстия в пластинах; 7 — дистанционирующие элементы; 8, 9 — секции каплеуловителя; 10 — примыкание пластин; 11 — опорные балки

примыканием друг к другу выпуклых частей 10. По другому варианту концевые пластины 1, 2 в смежных секциях 8, 9 в срединной части решетки обращены друг к другу вогнутыми частями профиля. При этом верхние и нижние концы 5, 6 упомянутых пластин установлены на стержнях 3, 4 с примыканием друг к другу. Секции 8, 9 установлены в градирне на балках 11. Кроме того, уловитель может быть выполнен из установленных последовательно чередующихся секций 8, 9 (рис. 4).

Выполнение уловителя из секций 8 или 9 с примыканием пластин 1, 2 друг к другу со срединной части решетки позволяет повысить жесткость конструкции без установки дополнительных балок 11 и уменьшить прогиб решетки, что имеет место в реальных условиях эксплуатации каплеуловителей, используемых в настоящее время. Прогиб решетки приводит к изменению профиля каналов между пластинами 1, 2. Такая конструкция позволяет обеспечить равномерность скорости потока восходящего влажного воздуха в решетке уловителя, исключить срывные явления стекающей пленки уловленной влаги и повысить жесткость конструкции сепарационной насадки.

### 3.2. Инерционные каплеотбойники с разворотом потока

Каплеуловитель для градирни [12] содержит желоба 1 и 2 криволинейного профиля, размещенные на каркасе 3 в два ряда — нижнего и верхнего. Желоба 2 нижнего ряда установлены днищами вниз. Желоба 1 верхнего ряда установлены днищами вверх, причем желоба 2 нижнего ряда установлены с перекрытием расстояния

между желобами 1 верхнего ряда. В днищах желобов 2 по всей длине выполнены продольные щели 4, под которыми установлены лотки 5 с открытыми торцами для сбора конденсата (рис. 5).

Устройство работает следующим образом.

Водовоздушный поток первоначально поступает на нижний ряд желобов 2, делясь на множество потоков, после чего, ударяясь о верхний ряд желобов 1, поток разделяется еще на два рукава, изменяя направление на обратное. При выходе из желобов 1, 2 поток суммируется с соседним, направление изменяется на исходное и происходит отделение капель влаги от водовоздушной смеси. Отделившиеся капли воды собираются в желобах 2 и через щели 4 поступают в лотки 5, где через торцы лотков стекают вниз.

Другим устройством этого типа является экраный каплеуловитель (рис. 6). Основным его элементом является V-образный профиль, где струи газа, образованные в промежутках между этими профилями, сталкиваются с основной V-образного элемента. Газовый поток либо отталкивается от основы, либо движется по кругу вдоль кривой составляющей элемента. При столкновениях и круговом движении капли отделяются от газового потока, попадает в сборник и возвращаются в градирню.

### 3.3. Сетчатые инерционные каплеотбойники

К третьей группе инерционных каплеуловителей градирен относится насадка, представленная на рис. 7. Такая конструкция представляет собой модуль из слоев полимерных ячеистых труб 1, которые размещаются во всех слоях па-

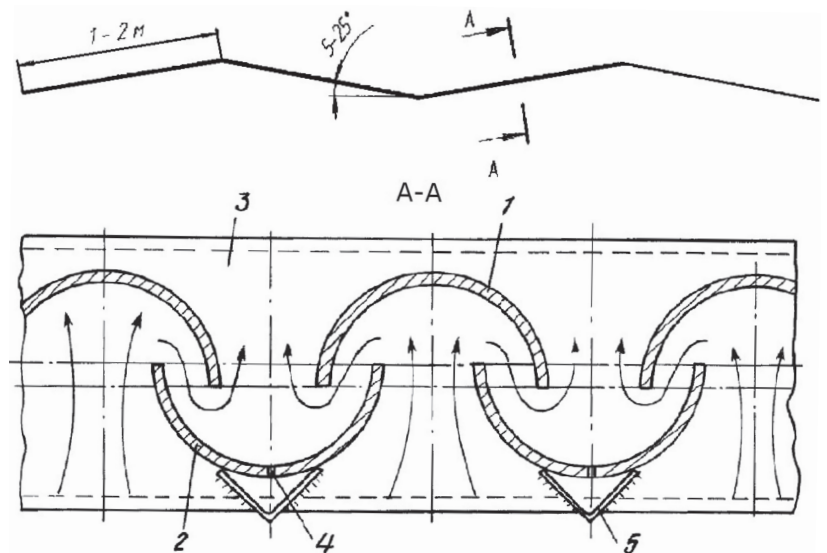
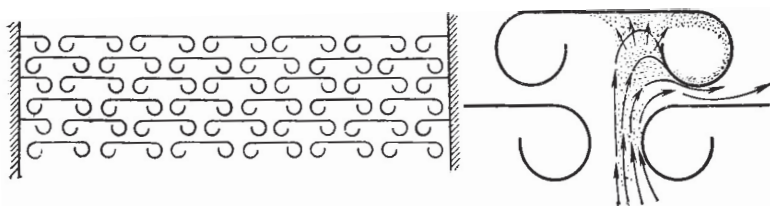
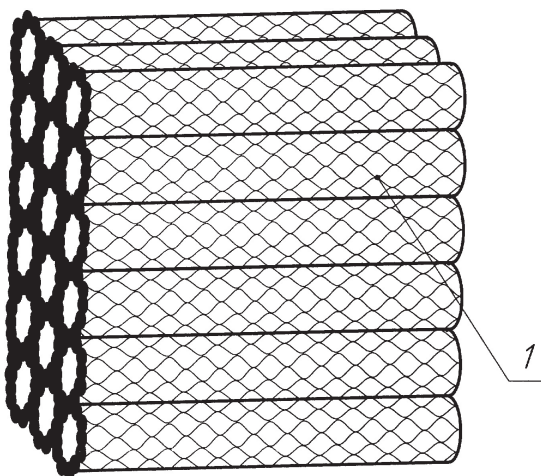


Рис. 5. Общий вид водоуловителя.

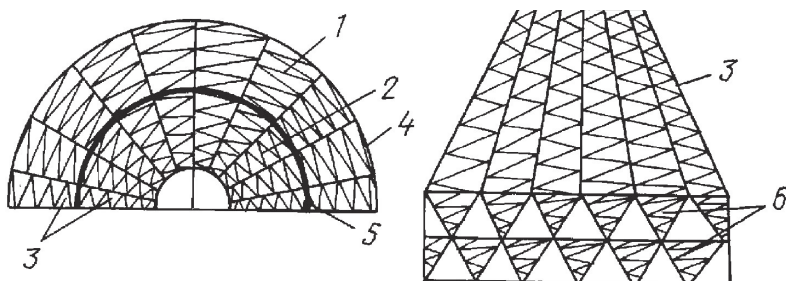
1, 2 — желоба криволинейного профиля; 3 — каркас; 4 — продольные щели; 5 — лотки для сбора конденсата



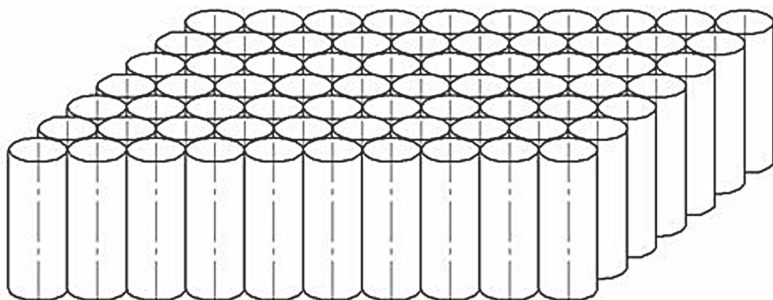
**Рис. 6.** Экранный инерционный каплеуловитель



**Рис. 7.** Общий вид сетчатого водоуловителя градирни.  
1 – полимерная ячеистая труба



**Рис. 8.** Сетчатый каплеотбойник градирни.  
1, 2 – пакеты насадки; 3 – сектора уловителя; 4, 5 – соответственно, внешний и внутренний пояс; 6 – сетчатые элементы насадки



**Рис. 9.** Общий вид сепарационной насадки.

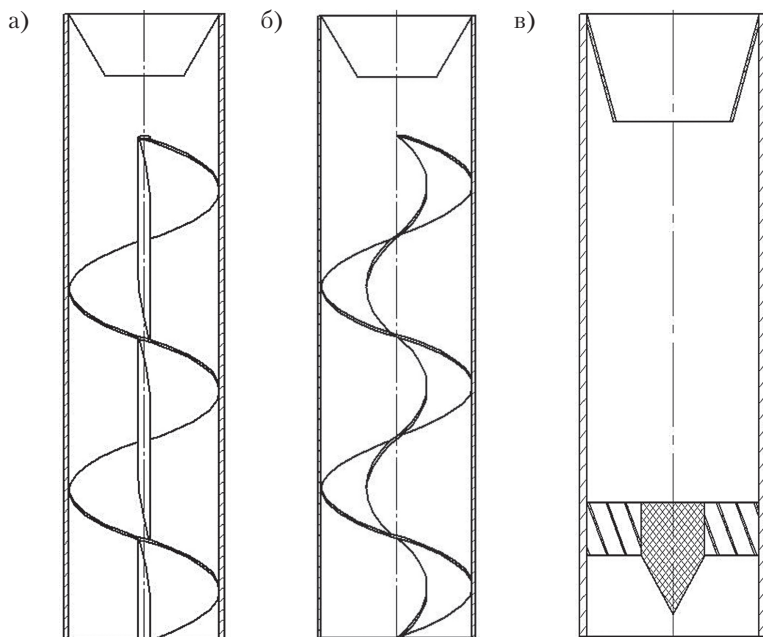
параллельно друг другу и сваренных по торцам модуля между собой в местах соприкосновения. Перед процессом сварки по торцам модуля концевым участкам полимерных ячеистых труб придается форма конического диффузора высотой  $0,2 \div 0,5$  их диаметра и углом  $30 \div 60^\circ$  относительно их центральной оси [13].

Предлагаемое устройство работает следующим образом.

Восходящий парогазовый поток, насыщенный водяными каплями, проходит сквозь сетчатую сепарационную насадку, многократно меняя вектор скорости, что способствует осаждению водяных капель на поверхности его волокон, которые далее укрупняются и под действием массовых сил стекают обратно в градирню.

Похожая конструкция сепарационной насадки, отличающаяся только формой сетчатых элементов, представлена на рис. 8. Каплеуловитель градирни [14] содержит пакеты 1 и 2 объемных элементов пакеты, которые выполнены в виде секторов 3, равномерно размещенных внутри градирни. Пакеты 1, 2 установлены с образованием внутреннего и внешнего поясов 4, 5 соответственно. Пакеты 1, 2 обоих поясов установлены под углом  $5 \div 10^\circ$  к вертикальной оси градирни. Объемные элементы 6 пакетов 1, 2 выполнены из полимерных нитей толщиной  $0,5 \div 5,0$  мм (например, из полиэтилена низкого давления, поливинилхлорида марки ПВХ или из других термопластичных материалов). Элементы 6 выполнены из нитей экструзией с образованием ячеистой (сетчатой) структуры. Элементы 6 выполнены с профилем в виде равностороннего треугольника. Пакеты 1, 2 выполнены из горизонтальных рядов элементов 6, причем в смежных рядах профили обращены вершинами в противоположные стороны (рис. б). Пакеты 1, 2 поясов 4, 5 могут быть установлены с примыканием торцов (состыкованы), либо пакеты 1 внешнего пояса 5 размещены над пакетами 2 внутреннего пояса 4 (с перекрышей). Последняя компоновка позволяет полностью исключить прохождение влажного потока воздуха, минуя насадку.

Выполнение уловителя в виде двух поясов позволяет упростить изготовление пакетов 1, 2 (повысить технологичность, особенно для градирен большого диаметра), а также облегчить монтаж сепарационной насадки в градирне. Кроме того, улучшаются условия для транспортировки пакетов к месту установки. Соединение пакетов 1, 2 в блоки осуществляют посредством сварки (оплавлением) как торцов 7, так и боковых смежных пакетов.



**Рис. 10.** Элементы сепарационной насадки с различными механическими закручивающими устройствами.  
а) шнек; б) спиральная лента; в) аксиально-лопаточное

### 3.4 Центробежные каплеотбойники

Каплеотбойники, использующие силы центробежной сепарации, представляют собой модуль из отрезков труб (рис. 9), сваренных по торцевой поверхности между собой и расположенных в модуле параллельно друг другу, причем трубы могут располагаться как в шахматном, так и в прямоугольном порядке и ориентированы вертикально или под углом к горизонту. Каждый отрезок труб содержит в своем объеме аксиальное закручивающее устройство. Трубы выполнены из термопластичного материала [15-17].

Каждый отрезок трубки в своем объеме на выходном участке может содержать также улавливающий элемент, выполненный в виде прямого или наклонного полого усеченного конуса.

Варианты формирования закрученного движения потока в отдельном элементе водоуловителя представлены на рис. 10.

Каждый из представленных уловителей работает следующим образом.

Восходящий парогазовый поток поступает снизу каплеуловителя, где, попадая на закручивающее устройство, приобретает вращательное движение, которое также может быть получено при прохождении потока по спиральному каналу. За счет действия центробежной силы, возникающей при вращении, основная часть воды отесняется к стенке, где, укрупняясь, стекает вниз под действием гравитационных сил.

Далее парогазовый поток, пройдя зону сепарации, попадает в улавливающий элемент, внешняя коническая поверхность которого создает дополнительное сопротивление периферийному слою потока с высоким содержанием капельной жидкости.

## Заключение

**В** заключение проведем обобщение основных недостатков присущих различным группам сепарационных насадок систем испарительного охлаждения оборотной воды, а также рассмотрим пути повышения эффективности процесса каплеулавливания в градирнях.

Как отмечалось ранее, основными показателями, характеризующими эффективность работы сепарационных насадок, являются унос капельной влаги и коэффициент аэродинамического сопротивления, причем, как правило, при улучшении одного параметра другой становится хуже.

Для сетчатых каплеуловителей в связи со сложностью и разнообразием расположения отдельных волокон существенно затруднен расчет их эксплуатационных параметров, поэтому весьма важным для уловителей подобного типа является разработка унифицированной методики расчета. Данная методика должна позволить определять унос капельной влаги и коэффициент аэродинамического сопротивления насадки в зависимости от ее геометрических размеров [18].

Для инерционных каплеуловителей без разворота потока в связи с многообразием видов их конструкций сложностью является выбор оптимальной конструкции уловителя, подходящей для заданных условий работы. Для этого необходимо теоретическим или экспериментальным путем определить величину уноса капельной влаги и коэффициента аэродинамического сопротивления при однократном изменении направления потока. В этом случае, представляя любую конструкцию каплеотбойника данного типа как последовательно расположенные элементы для изменения направления движения потока, можно с достаточной степенью точности прогнозировать эффективность его работы.

Инерционные каплеотбойники с разворотом потока, несмотря на высокую степень каплеулавливания, обладают повышенным аэродинамическим сопротивлением, поэтому при разработке новых конструкций насадок данного типа необходимо стремиться, в первую очередь, к уменьшению сопротивления.

Главным недостатком центробежных каплеуловителей, как отмечалось ранее, является сложность их изготовления и монтажа, поэтому для уловителей данной группы необходимо обеспечить технологичность изготовления отдельных элементов и их дальнейшей сборки в блоки.

## Литература

1. Пономаренко В.С. Градирни промышленных и энергетических предприятий: Справочное пособие / В.С. Пономаренко, Ю.И. Арефьев. Под общ. ред. В.С. Пономаренко. М.: Энергоатомиздат: 1998. 376 с.
2. Арефьев Ю.И. Пластмассовые водоуловители градирен / Ю.И. Арефьев, В.С. Пономаренко // Водоснабжение и санитарная техника — Haustechnik, 1994. №6.
3. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 9-е изд. М.: Химия, 1973. 752 с.
4. Рамм В.М. Абсорбция газов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1976. 656 с.
5. Афанасенко В.Г. Использование сил центробежной сепарации в процессе улавливания мелкодисперсной капельной жидкости в градирнях / В.Г. Афанасенко, С.П. Иванов, Е.В. Боев, Е.А. Николаев // Химическая промышленность сегодня. 2008. №2. С. 38-41.
6. Пиралишвили Ш.А. Вихревой эффект. Эксперимент, теория, технические решения / Ш.А. Пиралишвили, В.М. Поляев, М.Н. Сергеев. Под. ред. Леонтьева А.И. М.: УНПЦ «Энергомаш», 2000. 412 с.
7. Боев Е.В. Ороситель градирни как составная часть теплообменного оборудования при непосредственном контакте газа и жидкости / Е.В. Боев, С.П. Иванов // XI региональный конкурс научных работ молодых ученых, аспирантов и студентов вузов при-волжского федерального округа. Уфа: Изд-во УГАТУ, 2007. С. 28-29.
8. Пат. №2172912 Российская Федерация, МПК F28F25/08. Водоуловитель градирни / Давлетшин Ф.М., Хуснутдинов Р.А., Давлетшин Ф.Ф.; заявлено 26.04.2000; опубл. 27.08.2001.
9. Пат. №2131105 Российская Федерация, МПК F28F25/08. Водоуловитель градирни / Пономаренко В.С., Данилов И.А., Саков Б.А. и др.; заявлено 28.11.97; опубл. 27.05.99.
10. Пат. №2056608 Российская Федерация, МПК F28F25/04. Водоуловитель градирни / Хотин В.Б., Бикчентаев Р.М., Пономаренко В.С., Алиевский П.А.; заявлено 26.10.93; опубл. 20.03.96.
11. Пат. №2109243 Российская Федерация, МПК F28F25/08. Водоуловитель градирни / Кеменов А.А., Ульянов Ю.А., Лепихов Г.А.; заявлено 30.06.96; опубл. 20.04.98.
12. Пат. №2052759 Российская Федерация, МПК F28F25/02. Водоуловитель градирни / Иванищев К.Г., Иванищева Э.К., Галушкина Г.А. и др.; заявлено 20.05.91; опубл. 20.01.96.
13. Пат. №2337296 Российская Федерация, МПК F28F25/04. Применение оросителя градирни в качестве водоуловителя градирен / Стороженко В.Н., Герасимов В.В., Рыжаков Г.Г., и др.; заявлено 19.03.07; опубл. 27.10.08.
14. Пат. №2246090 Российская Федерация, МПК F28F25/04. Водоуловитель градирни / Сухова Н.Н.; заявлено 05.08.2003; опубл. 10.02.2005.
15. Пат. №68110 Российская Федерация, МПК F28F25/02. Водоуловитель / Афанасенко В.Г., Боев Е.В., Николаев Е.А. и др.; заявл. 17.05.2007; опубл. 10.11.2007.
16. Пат. №64334 Российская Федерация, МПК F28F25/02. Водоуловитель / Евсеев Ю.А., Хафизов Н.Ф., Афанасенко В.Г., Боев Е.В.; заявл.02.02.2007; опубл. 27.06.2007.
17. Пат. №70975 Российская Федерация, МПК F28F25/02. Сепарационный водоуловитель / Япрынцев Е.А., Хасанов Т.А., Иванов С.П. и др.; заявл. 15.10.2007; опубл. 20.02.2008.
18. Боев Е.В. Сетчатый водоуловитель градирни из полимерных материалов и композиций на их основе / Е.В. Боев, В.Г. Афанасенко // Аспирант и соискатель. 2008. №5. С. 132-133.

V.G. Afanasenko, E.V. Boev, E.A. Nikolaev

## PECULIARITY OF SEPARATION AND DESIGN OF MIST SEPARATORS OF COOLING TOWERS

Systems of industrial water supply provide water delivery to production in the amount required and proper quality. Recycled water cooling often takes place in cooling towers with direct contact between liquid and air. One of negative factors of cooling tower operating is drop priming of liquid because drop may contain various chemical compounds. Mist separators are used for increasing of circulated water losses. The article views peculiarities of separation in cooling towers and also basic types of separation head constructions industrially applied are discussed.

**Key words:** separation, head, mist separator, liquid, cooling tower

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ на АДСОРБЦИЮ из ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследована адсорбция анилина и пиридина из водных растворов при температурах 10 °С и 25 °С активным углем марки АГ-ОВ-1.

Показано, что повышение температуры приводит к увеличению адсорбции органических соединений и усилению их взаимодействия с поверхностью активного угля. Рассчитаны основные термодинамические характеристики адсорбции азотсодержащих соединений. Увеличение константы адсорбционного равновесия и энергии Гиббса адсорбции при повышении температуры подтверждает предположение о росте доли специфического взаимодействия анилина и пиридина с поверхностью активного угля. Повышение энтропии адсорбции с ростом температуры свидетельствует о разрушении структуры аквакомплексов органических соединений при адсорбции компонентов на поверхности активного угля.

## Введение

Зависимость степени адсорбции от температуры неоднозначна. С одной стороны, физическая адсорбция — экзотермический процесс, и повышение температуры должно вызывать уменьшение извлечения компонентов из растворов. С другой стороны, повышение температуры приводит к росту кинетической энергии и активности броуновского движения молекул. Эти факторы могут приводить как к снижению адсорбции компонентов, так и к увеличению их проникновения в сопоставимые по размеру микропоры. Наложением этих факторов и определяется суммарное влияние температуры на равновесие при адсорбции из растворов. Поэтому при разработке технологий сорбционной очистки сточных вод необходимо учитывать оптимальную температуру адсорбции компонентов.

Информация о влиянии температуры на адсорбцию анилина и пиридина отсутствует. Поэтому целью работы является изучение влияния температуры на адсорбцию данных компонентов из водных растворов углеродным адсорбентом.

## Материалы и методы исследования

Адсорбционные исследования проводились на модельных растворах с концентрацией органических компонентов от 10 мг/дм<sup>3</sup> до 7 г/дм<sup>3</sup>. В качестве сорбента использовали промышленный активный уголь (АУ) марки АГ-ОВ-1 (НПО «Сорбент», г. Пермь).

Адсорбция проводилась в статических условиях при соотношении АУ : раствор 1 : 100 при температуре 10 ± 1 °С и 25 ± 1 °С. Время контакта сорбента с раствором составляло 24 ч. Содержание органических веществ определяли по собственному поглощению в УФ-области при длинах волн 230 и 256 нм для анилина и пиридина, соответственно.

Адсорбционные характеристики углеродных адсорбентов оценивались с использованием уравнений Ленгмюра (1) и Дубинина-Радушкевича, модифицированных для случая адсорбции из водных растворов ограниченно растворимых (анилин; уравнение 2) и абсолютно смешивающихся веществ (пиридин; уравнение 3):

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{KC_p}{1 + KC_p}, \quad (1)$$

где  $\Gamma_{\max}$  — адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, моль/г;  $K$  — константа уравнения;  $C_p$  — равновесная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup> [1].

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln(C_s/C_p)}{E\beta} \right)^2 \right] =$$

$$\frac{W_0}{V_m} \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln(C_s/C_p)}{E\beta} \right)^2 \right]$$

где  $\Gamma_0$  — максимальная избыточная адсорбция Гиббса, моль/г;  $W_0$  — предельный адсорбционный объём, занимаемый компонентом, см<sup>3</sup>/г;  $E$  — характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль;  $\beta$  — коэффициент аффинности;  $C_s$ ,  $C_p$  — концентрации насыщенного и равновесного растворов, соответственно, моль/дм<sup>3</sup> [1].

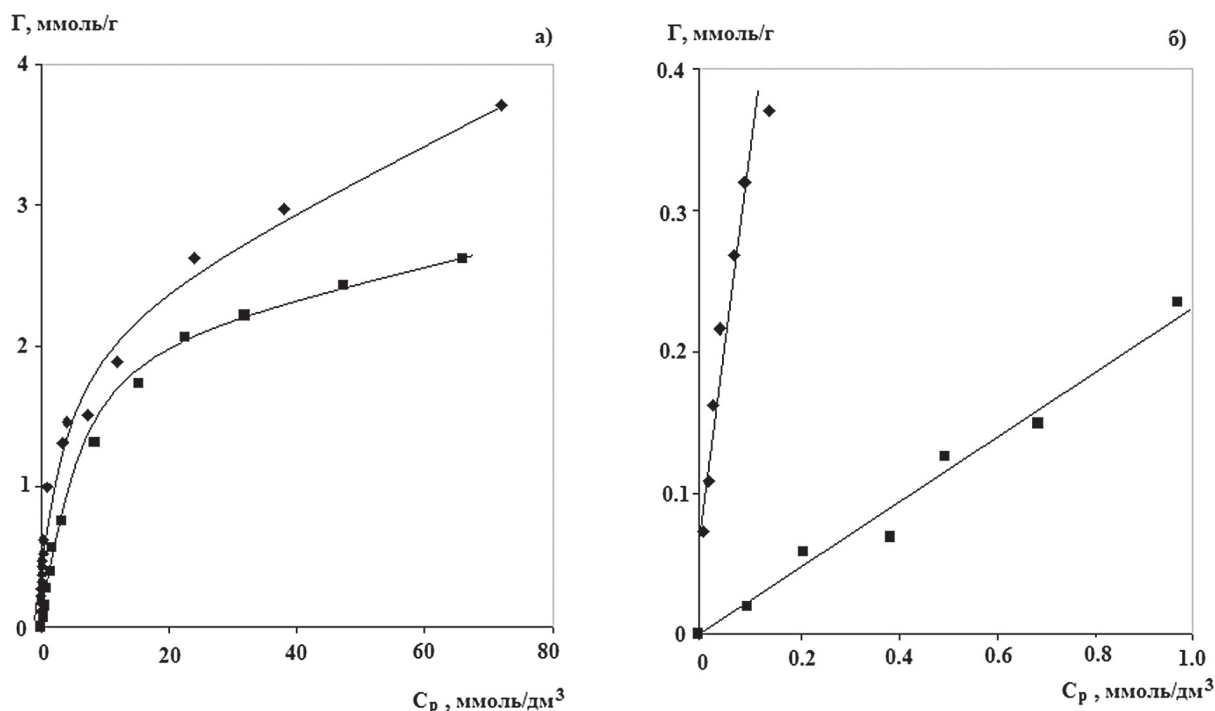
**Т.А. Краснова\***,

доктор технических наук, профессор, заслуженный эколог РФ, заведующая кафедрой аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

**О.В. Беляева,**

кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

\*Адрес для корреспонденции: [ecolog1528@yandex.ru](mailto:ecolog1528@yandex.ru)



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции анилина АУ марки АГ-ОВ-1 при температурах 10 °С (■) и 25 °С (⊙): а – в широком интервале концентраций; б – в области низких равновесных концентраций.

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\left(\frac{RT}{EV_m} \ln\left(\frac{I}{C_p \gamma}\right)\right)^2\right), \quad (3)$$

где  $\Gamma_0$  – максимальная избыточная адсорбция Гиббса, г/г;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции, Дж/см<sup>3</sup>;  $V_m$  – мольный объем адсорбата, см<sup>3</sup>/моль;  $C_p$  – концентрация равновесного раствора, г/г;  $\gamma$  – коэффициент активности [2].

Определение константы адсорбционного равновесия ( $K_a$ ) проводилось графически по методу, предложенному Когановским с соавт. [1]. При этом в качестве стандартного выбрано состояние бесконечного разбавления в растворе и в адсорбционной фазе, когда заполнение поверхности стремится к нулю.

Мольная свободная энергия Гиббса адсорбции ( $-\Delta G_a^\circ$ ) рассчитывается по выражению, связывающему ее с термодинамической константой равновесия:

$$-\Delta G_a^\circ = RT \cdot \ln K_a. \quad (4)$$

Стандартная теплота адсорбции ( $Q_a^\circ$ ) определялась из зависимости дифференциальных изостерических теплот адсорбции от степени заполнения адсорбционного пространства экстраполяцией на ось ординат ее линейного участка. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции рассчитывались по уравнению Клаузиуса – Клайперона:

$$Q = -R \cdot \left(\frac{\Delta \ln C}{\Delta 1/T}\right)_{A=const}, \quad (5)$$

где  $A$  – ёмкость адсорбента.

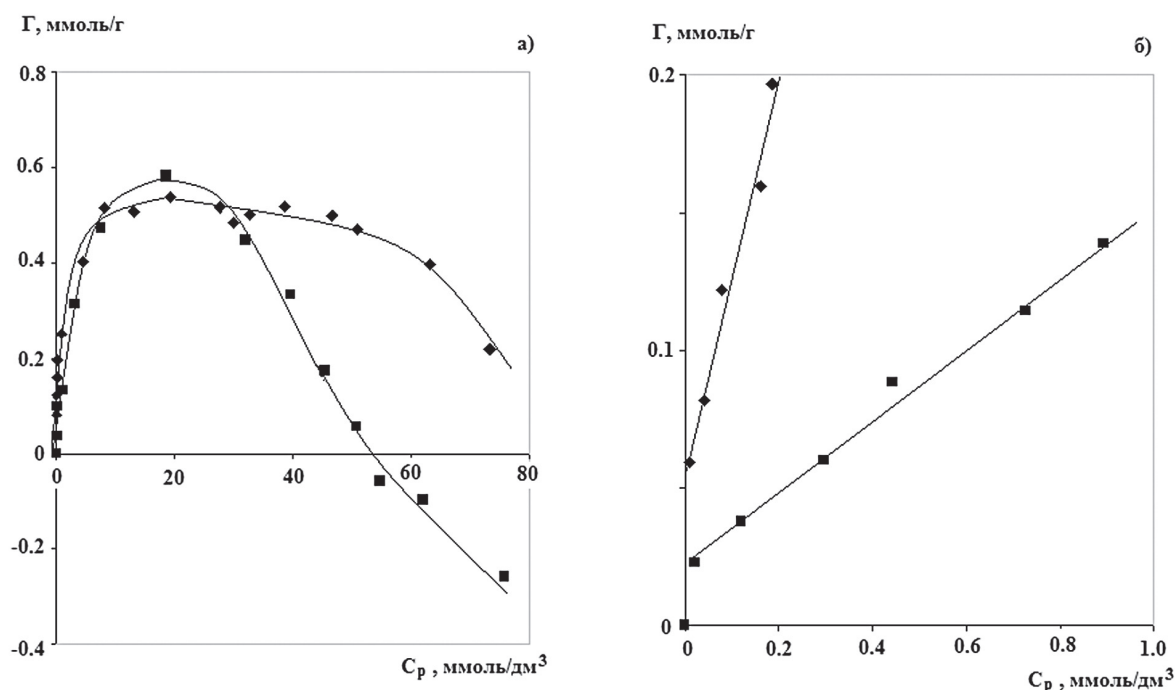
Изменение энтропии ( $\Delta S^\circ$ ) при адсорбции из водных растворов оценивалось по формуле:

$$\Delta S_a^\circ = -\frac{Q_a^\circ}{RT} + R \cdot \ln K_a. \quad (6)$$

## Результаты и их обсуждение

**А**нализ форм изотерм адсорбции компонентов (рис. 1, 2) показал, что при изменении температуры адсорбция компонентов повышается. При этом также наблюдается увеличение крутизны начальных участков изотерм. Последнее может свидетельствовать о том, что при более высокой температуре оба компонента способны занять поры меньшего диаметра [2].

Изучение изотерм в области низких равновесных концентраций показало, что для анилина изменяется форма изотермы (рис. 1 б). Так, при адсорбции анилина при 10 °С наблюдается изотерма Ленгмюровского типа ( $L$ -форма по классификации Гильса), характерная для веществ, адсорбирующихся за счёт дисперсионного взаимодействия [3]. При температуре 25 °С форму изотермы адсорбции анилина можно отнести к  $H$ -типу, т.е. в этом случае для него характерно образование проч-



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции пиридина АУ марки АГ-ОВ-1 при температурах 10 °С (■) и 25 °С (⊙): а – в широком интервале концентраций; б – в области низких равновесных концентраций.

ных связей сорбент – сорбат [3]. Исходя из строения молекулы анилина, можно предположить, что такая связь образуется за счёт взаимодействия азота аминогруппы анилина и карбоксильных групп на поверхности АУ. Для пиридина прочная связь характерна как при 10 °С, так и при 25 °С (рис. 2 б).

Кроме того, максимум на изотерме адсорбции пиридина при температуре 25 °С более протяжённый, и в исследуемом интервале концентраций не наблюдается области отрицательной адсорбции (рис. 2 а). Следовательно, повышение температуры снижает адсорбционную способность растворителя и сдвигает область отрицательной адсорбции в сторону более высоких равновесных концентраций.

Обработка изотерм адсорбции с использованием уравнений Ленгмюра и Дубинина –

**Таблица 1**

Адсорбционные характеристики системы водный раствор органического вещества – АУ марки АГ-ОВ-1

$T, ^\circ\text{C}$	$\Gamma_0, \text{ммоль/г}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$\Gamma_{\text{max}}, \text{ммоль/г}$
<b>анилин</b>			
10	2,53	0,23	1,25
25	2,76	0,24	1,58
<b>пиридин</b>			
10	0,85	0,07	0,49
25	0,97	0,08	0,50

Радушкевича подтверждает, что повышение температуры приводит к росту максимальной избыточной адсорбции Гиббса ( $\Gamma_0$ ) и предельного адсорбционного объёма ( $W_0$ ) обоих компонентов (табл. 1). Адсорбционная ёмкость насыщенного моно слоя ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) анилина также растёт при увеличении температуры, а для пиридина практически не меняется. Последнее может свидетельствовать о преобладании для пиридина специфического взаимодействия сорбент – сорбат за счёт образования водородной связи. Такая связь будет в меньшей степени зависеть от энергии молекул по сравнению с дисперсионным взаимодействием.

Определение термодинамических характеристик проводилось для линейной области изотерм адсорбции [1].

Расчёты показали (табл. 2), что повышение температуры приводит к резкому росту константы адсорбционного равновесия ( $K_a$ ), что подтверждает предположение об увеличении энергии взаимодействия молекул органических веществ с поверхностью АУ.

Отрицательные значения изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G_a^\circ$ ) свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса адсорбции анилина и пиридина. Величина  $Q_a^\circ$  подтверждает предположение о высоком вкладе специфического взаимодействия в адсорбцию пиридина, тогда как анилин адсорбируется преимущественно за счёт неспеци-

Таблица 2

Термодинамические характеристики равновесия в системе водный раствор органического вещества – АУ марки АГ-ОВ-1

$T, ^\circ C$	$K_a$	$\Delta G^{\circ}a,$ кДж/моль	$Q^{\circ}a,$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}a,$ Дж/моль·К
<b>анилин</b>				
10	830	- 15,82	- 9,90	60,08
25	33300	- 25,80		90,54
<b>пиридин</b>				
10	1670	- 17,45	- 24,59	72,14
25	14286	- 23,70		89,49

фического взаимодействия. Отрицательные значения теплот адсорбции ( $Q_a^{\circ}$ ) показывают, что адсорбция анилина и пиридина – экзотермический процесс.

Рост энтропии адсорбции ( $\Delta S^{\circ}$ ) позволяет предположить, что при повышении температуры возможно разупорядочивание структуры растворов как в объёмной фазе, так и на поверхности адсорбента. Поскольку как пиридин, так и анилин способны взаимодействовать с молекулами воды с образованием водородной связи, можно предположить, что на поверхности АУ адсорбированные анилин и пиридин при низкой равновесной концентрации веществ будут находиться также в виде аквакомплексов. Увеличение температуры и, как следствие, ускорение движения молекул будет способствовать частичному разрушению таких связей, что позволит молекулам органических веществ проникнуть в поры меньшего размера. Последнее предположение хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что повышение температуры приводит к росту адсорбции как анилина, так и пиридина. Изменение форм изотерм адсорбции свидетельствует об усилении взаимодействия органических соединений с поверхностью АУ, вероятно, за счёт образования водородных связей между молекулами органических веществ с поверхностными кислородсодержащими группами.

Исследования подтвердили, что процесс адсорбции анилина и пиридина происходит с выделением энергии. При этом для анилина преобладает физическая адсорбция, а для пиридина – специфическое взаимодействие.

При повышении температуры происходит разрушение структуры аквакомплексов как анилина, так и пиридина, что подтверждается ростом энтропии адсорбции.

## Литература

1. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.
2. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Грег С., Синг К. М.: Мир, 1984. 306 с.
3. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твёрдых тел / Парфит Г., Рочестер К.. М.: Мир, 1986. 488 с.

T.A. Krasnova, O.V. Belyaeva

## TEMPERATURE INFLUENCE ON ADSORPTION OF ORGANIC NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS FROM WATER SOLUTIONS

Aniline and pyridine adsorption from water solutions at temperatures of 10°C and 25°C with active carbon (AG-OB-1) was studied. It was shown that growing temperature leads to increasing adsorption of organic compounds and intensification of their interaction with active carbon surface. Basic thermodynamic characteristics of nitrogen-containing compounds were calculated. Increasing constants of adsorption equilibrium and adsorption Gibbs energy confirm a hypothesis on growth of specific interaction of aniline and pyridine with active carbon surface. Also increasing adsorption entropy during temperature growth gives evidence of destruction of aqua complexe structure of organic compounds then components are adsorbed on active carbon surface.

**Key words:** adsorption, aniline, pyridine, effect of temperature



# Исследование **УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ** для РЕАБИЛИТАЦИИ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ

**Исследованы новые углеродные материалы на основе природного графита в качестве сорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений с водной поверхности. Исследованы основные свойства, предъявляемые к сорбентам нефти (полная сорбционная емкость по отношению к нефти и нефтепродуктам, гидрофобность, плавучесть). Изучены процессы регенерации отработанного сорбента. Проведена сравнительная оценка исследуемых материалов с некоторыми сорбентами российского производства.**

## Введение

**З**адача ликвидации нефтяных разливов при возрастающей добыче нефти является, несомненно, актуальной на сегодняшний день.

Сложность проблемы заключается не только в ее масштабах, но и в разработке критериев и методов борьбы с этим сложным и непостоянным по своему составу загрязнением. Ликвидация нефтяных загрязнений не обходится без применения различного рода сорбентов [1].

Основные требования, предъявляемые к сорбентам нефти, это, прежде всего, полная сорбционная емкость, гидрофобность, плавучесть. К основным требованиям относят также способность к регенерации отработанного сорбента после сбора загрязнителя или его утилизация, экологичность и доступность сырья.

В качестве объекта исследования выбраны предлагаемые в последние годы для сбора органических жидкостей новые углеродсодержащие материалы на основе интеркалированного терморасширенного графита и его модификации — сорбент терморасширенный графитовый (СТРГ) (ТУ 2161-001-05015070-97) и углеродная смесь высоко-реакционной способности (УСВР) (ТУ 2166-002-18397015-00).

Для сравнения основных характеристик углеродных материалов нами были из-

**Б.А. Темирханов\***,

кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии Ингушского государственного университета

**З.Х. Султыгова,**

доктор химических наук профессор, зав. кафедрой химии, проректор по науке Ингушского государственного университета

**А.Х. Саламов,**

кандидат педагогических наук, доцент кафедры химии Ингушского государственного университета

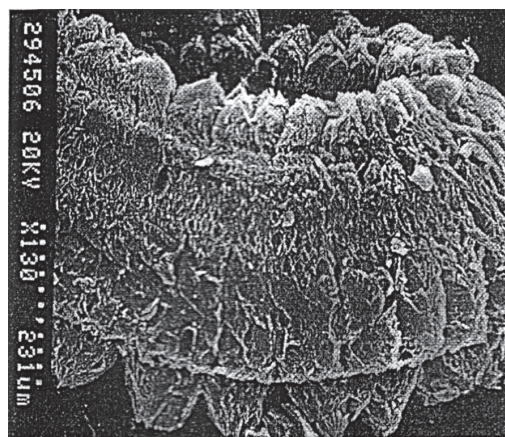
**Р.Д. Арчакова,**

кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры химии Ингушского государственного университета

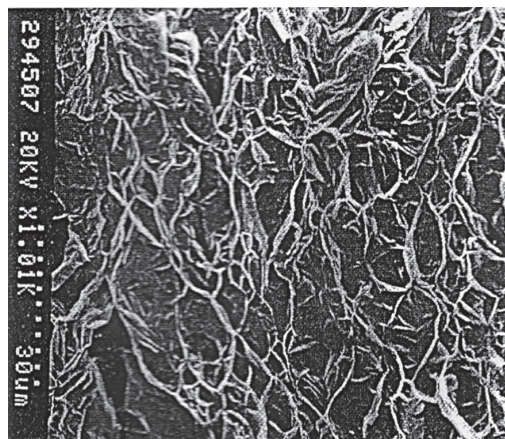
учены такие предлагаемые на российском рынке сорбенты, как Лессорб, Новосорб, Униполимер (фенолформальдегидная смола), НЕС, изучалась возможность применения карбонизованной рисовой лузги (РЛ).

Для России нефтяные сорбенты являются сравнительно новым продуктом, поэтому и информация о них чрезвычайно ограничена и имеет, как правило, рекламный характер.

Пенографит является хорошо изученным материалом, применяемым в промышленности и технике. Получают его очень быстрым нагреванием (термоудар) соединений внедрения в графит различной природы.



а) Увеличение 130



б) Увеличение 1010

\*Адрес для корреспонденции: [baga@inbox.ru](mailto:baga@inbox.ru)

Рис. 1. Внешний вид частицы пенографита.

Таблица 1

Физико-химические характеристики различных нефтей

№нефти	Наименование нефти	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, сСт		Содержание S, %	Выход фракции, %	
			при 20°С	при 50°С		н. к., °С	до 300 °С, %
1	Чеченская	0,846	2,1	1,0	0,2	56	74
2	Карабулакская	0,809	2,2	1,0	0,31	56	65
3	Малгобекская	0,928	6,6	2,1	0,29	65	60

В массовом промышленном производстве используются соединения внедрения с серной и азотной кислотами, которые получают химическим или электрохимическим окислением порошка природного графита.

После термоудара образуется продукт, состоящий из червеобразных частиц углерода, так называемый своеобразный черный снег *рис. 1*.

Исследуемые нами пенографиты представляют собой червеобразные искривленные гранулы. Тонкие листочки графита ~0,1 мкм образуют сложную открытую ячеистую микроструктуру с размерами пор 1-20 мкм. В сечении поры имеют полигональную изометрическую или слабоудлиненную форму (*рис. 1 б*) [5].

Эти удивительные материалы мало изучены в качестве сорбирующих веществ при ликвидации нефтяных разливов. В научной литературе информация о пенографитах в качестве сорбентов очень ограничена.

Научной новизной данной исследовательской работы является изучение физико-химических, химических и механических характеристик этих материалов, а также их сравнительная оценка с некоторыми коммерческими сорбентами, предлагаемым российским рынком.

**Ключевые слова:** сорбент, нефть, углерод, сорбционные процессы

## Материалы и методы исследования

Целью работы является исследование углеродсодержащих материалов (СТРГ и УСВР) в качестве сорбентов нефти и определение возможности их использования для сбора нефти с водной поверхности.

Ранее установлено, что сорбция нефти и нефтепродуктов различными сорбентами зависит не только от объема пор самих сорбентов, но и от вязкости поглощаемого вещества и длительности контакта [7].

Для изучения сорбционных свойств сорбентов использованы нефти трех видов с различной вязкостью (*табл. 1*), нефтепродукты – бензин марки АИ-76 и дизельное топливо (летнее).

Сорбционная емкость определялась гравиметрически и рассчитывалась как отношение массы поглощенной нефти и нефтепродуктов к массе сорбента и определялась в диапазоне от 5 до 120 мин.

Полученные результаты сорбционной емкости сорбентов по различным нефтям приведены в *табл. 2* (среднее из трех определений).

Результаты исследований (*табл. 2*) показывают, что полная сорбционная емкость

Таблица 2

Сорбционная емкость сорбентов по нефтям различной вязкости

Наименование сорбента	Сорбционная емкость по нефти, г/г														
	5 мин			10 мин			30 мин			60 мин			120 мин		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Новосорб	2,4	2,9	5,6	2,5	3,53	6,2	2,9	4,48	7	3,98	4,7	7,5	4,95	5,7	7,6
НЕС	1,7	2,88	4,8	2,02	2,93	5	2,2	3,20	5,2	2,42	3,7	5,4	3,21	3,7	5,4
Лессорб	6,8	6,58	12,3	7	6,77	12,4	7,4	7,25	12,9	7,8	8,55	13,4	8,5	8,9	14
РЛ	3	4,36	8,6	3,12	4,7	8,6	3,40	4,9	8,8	4,08	5,1	8,8	4,09	5,20	8,8
Униполимер	23,8	29,15	34	26,8	25,5	33,5	26,52	26,8	38	26,77	28,7	33,4	26,50	24	32
УСВР	38,9	48,4	51,5	46,5	51,8	57	47,4	52,1	59,5	50,76	53	66	55,26	59,5	66,6
СТРГ	31,8	36,2	43	34,5	36,8	45,4	36,16	38,5	47	38,14	39	48	41,08	42,6	49,5

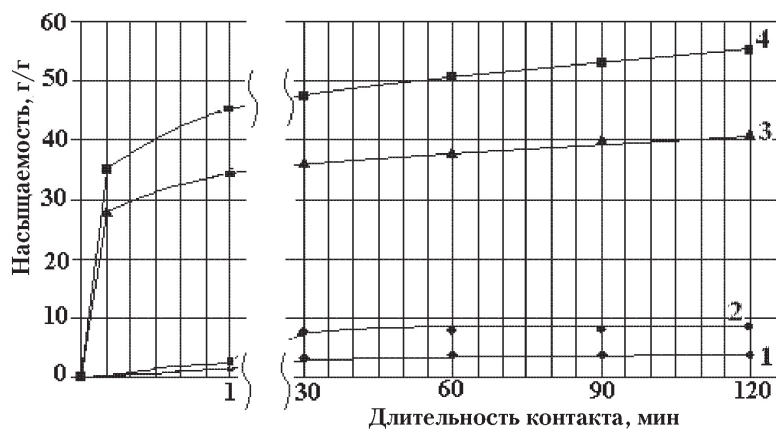


Рис. 2. Зависимость насыщения сорбентов нефтью от длительности контакта.

1 – РЛ; 2 – Лессорб; 3 – СТРГ; 4 – УСВР.

СТРГ и УСВР, зависящая от вязкости и от времени сорбции, составляет 50-60 г нефти на 1 г сорбента, тогда как для коммерческих сорбентов эта величина колеблется в пределах 3–20 г/г.

Высокая сорбционная емкость характерна также для сорбента Униполимер, емкость его выше 30 г/г.

Были изучены кинетические зависимости сорбционной емкости некоторых сорбентов (рис. 2).

Сорбенты УСВР и СТРГ насыщаются нефтью за 10 с (быстрая реакция при их контакте с нефтью), в дальнейшем происходит медленное заполнение пространства между

порами в капиллярной структуре сорбентов в течение 120 мин. Впитывание нефти и нефтепродуктов, по нашему мнению, протекает в результате начальной быстро протекающей адсорбционной стадии, при которой нефть и нефтепродукты смачивают поверхность абсорбента, а затем более медленно проникает в пористую структуру и заполняет все имеющиеся пустоты под действием, в основном, капиллярных сил. УСВР и СТРГ являются объемно-пористыми материалами. Общим для них является наличие объемной структуры, а их пористость обусловлена наличием пустот. Макро- и микропоры по отношению к общему объему составляют не более 1% [5].

При определении сорбционной емкости по бензину и дизельному топливу также наблюдается повышение сорбционной емкости с увеличением времени обработки (табл. 3).

Результаты полной сорбционной емкости сорбентов по нефтепродуктам показывают, что при сорбции дизельного топлива показатель поглощения чуть выше, чем в случае с бензином, что подтверждает тот факт, что сорбционная емкость в данном случае зависит не только от объема пор и вязкости поглощаемого вещества, но и от длительности контакта.

Степень очистки зеркала воды сорбентами СТРГ и УСВР, которая достигает 99,9%, определяли после сбора сорбента с нефтью методом экспресс-анализа для количественной оценки содержания нефтепродуктов при их концентрации в воде более 0,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Концентрацию нефти в воде определяли на ИК-спектрофотометре SPECORD M 80 (Карл Цейсс, Германия) в соответствии с методикой [10].

Для проведения очистки водных систем от нефтяных загрязнений необходимо использовать плавучие сорбенты, причем запаса плавучести должно хватать для завершения всех операций по очистке поверхности и сбору отработанного сорбента. Плавучесть определяется, как правило, наличием в сорбенте закрытых пор с заземленным воздухом и необязательно соответствует гидрофобности, т.е. водоотталкивающим свойствам сорбента. Даже самые по своей природе гидрофобные синтетические сорбенты вместе с нефтью впитывают влагу, связанную с пленкой нефти силами межмолекулярного взаимодействия [2].

Плавучесть сорбента определялась в соответствии с методикой [4].

Плавучесть углеродных материалов составляет 100% (после 4 сут испытания на

Таблица 3

Сорбционная емкость сорбентов по дизельному топливу

Виды сорбентов	Сорбционная емкость по дизельному топливу (Летнее), г/г				
	5 мин	10 мин	30 мин	60 мин	120 мин
Новосорб	2,8	3,0	3,7	3,9	4,0
НЕС	2,8	3	3,0	3,0	3,1
Лессорб	6,7	7,6	7,7	8,2	8,2
РЛ	4,4	4,6	4,8	5,0	5,0
Униполимер	32,6	32,7	31	35,5	31,8
УСВР	52	56,5	58	64,8	65
СТРГ	36,3	40	40	40	40
Сорбционная емкость по бензину, г/г					
Новосорб	3,0	3,0	4,0	4,3	4,8
НЕС	1,8	1,8	2,5	2,9	3,2
Лессорб	5,0	6,0	6,0	6,0	6,8
РЛ	2,1	3,3	3,9	3,5	3,8
Униполимер	43,4	41,4	41	42,2	41,6
УСВР	44,5	49,7	50,1	45,5	45,6
СТРГ	31	31,4	32	34,4	35,2

**Таблица 4**

Плаву́честь сорбентов

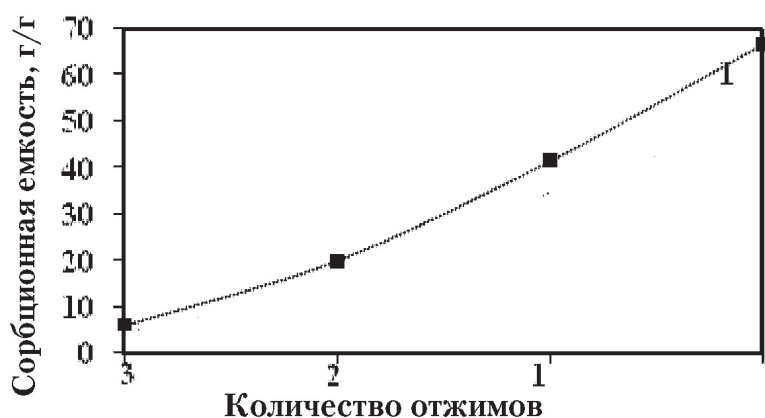
Виды сорбентов	Плаву́честь сорбентов, %			
	1 сут.	2 сут.	3 сут.	4 сут.
Новосорб	100	80-90	60-65	20-30
НЕС	100	90-95	60-70	40-50
Лессорб	100	80-90	30-40	0
РЛ	100	60-70	55-60	45-50
Униполимер	100	90	80	50
УСВР	100	100	100	100
СТРГ	100	100	100	100

дно стакана с водой не опустилась ни одна гранула). Столь высокая плаву́честь связана с высокой гидрофобностью поверхности УСВР и СТРГ, а также морфологией (воздух, содержащийся в порах этого материала, не вытесняется водой) (табл. 4).

Авторами [6] показано, что сорбент Униполимер сохраняет 100% плаву́честь, однако по нашим данным (табл. 4) видно, что в течение 4 сут он теряет плаву́честь вплоть до 50%, сорбент с поглощенной водой сохраняется на плаву́ лишь незначительное время.

Кроме того, было замечено, что при сборе нефти с поверхности воды сорбент Униполимер быстрее насыщается водой, чем нефтью, этот вид сорбента не гидрофобен и его применение при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов неэффективно.

Таким образом, после решения основной экологической задачи — обработки сорбентами загрязненной поверхности и сбору



**Рис. 3.** Зависимость сорбционной емкости сорбента УСВР от кратности его использования.

сорбента после впитывания, возникает задача его регенерации или утилизации вместе с поглощенным веществом.

Необходимой составной частью сорбционной технологии является извлечение адсорбированного вещества из твердого поглотителя.

Регенерацию отработанного сорбента можно провести несколькими методами, например, механическим отжимом, позволяющим быстро и экономично извлечь собранную нефть и нефтепродукты [8].

В этом случае удалось извлечь для полезного использования до 95% нефти в случае УСВР и СТРГ и около 5-10% в случае коммерческих сорбентов. Отжим сорбентов производился на машине для испытания на сжатие МС-500. Были изучены характеристики сорбентов с поглощенной нефтью на машине МС-500, определены параметры сжатия сорбентов для выделения поглощенной нефти. Диапазон измерения нагрузки был от 20 до 200 кН. Скорость отжима составила 1,3 кН/с. Нагружение машины производилось до 10 кН.

Возврат нефти при механическом отжиме всеми коммерческими сорбентами составляет не более 10%. Однако они могут быть утилизированы в виде топливных брикетов.

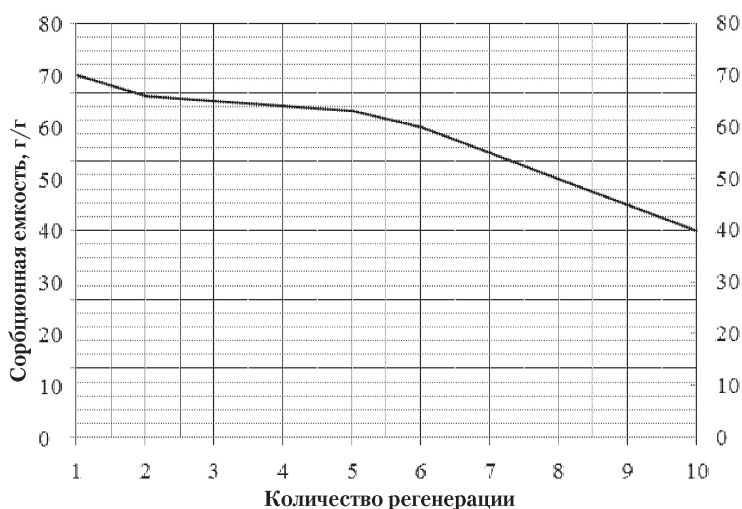
Необходимо отметить тот факт, что структура УСВР и СТРГ разрушается при механическом воздействии.

Как показано на рис. 3, по мере применения (например, УСВР) сорбционная ёмкость снижается, после первого механического отжима незначительно — сорбционная ёмкость составляет 40 г/г, после трехкратного применения этот показатель находится ниже десяти.

Извлечь поглощенную нефть и нефтепродукты из УСВР и СТРГ, не разрушая его структуру, можно с применением различных растворителей, таких как гексан, четыреххлористый углерод и др. Указанные растворители дорогостоящи, в связи с чем нами проведена регенерация смешиванием отработанного сорбента с бензином. В этом случае и возврат нефти составил 95-98%, при этом кратность его применения выросла в десятки раз [9].

Как показано на графической кривой рис. 4 сорбционная емкость сорбента УСВР после многократной регенерации снижается от 70 до 40 г/г.

Установлено, что аналогами сорбентов УСВР и СТРГ служит новый сорбент «Праймсорб» (США) на основе вспененного полистирола, но он обладает вдвое меньши-



**Рис. 4.** Зависимость сорбционной емкости сорбента УСВР от кратности его использования.

ми сорбционными возможностями и в 2 раза дороже (табл. 5) [3]. Кроме того, он частично растворяется в бензине и начинает плавиться при 115 °С.

Из проведенных исследований по регенерации отработанного сорбента следует вывод, что сорбенты УСВР и СТРГ можно использовать многократно с учетом снижения их сорбционной емкости. Для сбора 1 т нефти потребуется 15-20 кг этих сорбентов.

## Заключение

Сорбенты УСВР и СТРГ эффективно удерживают поглощенную нефть и при контакте с водой не десорбируют ее, удерживая в порах структуры. На эффективность

сорбции не влияет минерализация воды, волнение ее поверхности, продолжительность удержания адсорбированного вещества.

Сорбенты Лессорб, Новосорб и НЕС при контакте с водой частично выделяют поглощенную с поверхности воды нефть из-за слабой удерживающей способности.

Поглощение нефти и нефтепродуктов при локализации и ликвидации аварийных разливов на поверхности воды и суши гидрофобными порошковыми сорбентами Новосорб и НЕС, вместе с тем, не сводится только к процессу поверхностной адсорбции. Процесс адсорбции доминирует лишь в случае очистки поверхностных водоемов от тонких мономолекулярных пленок нефти и нефтепродуктов. В случае применения сорбентов НЕС, Новосорб и Лессорб для очистки сильно загрязненной нефтью поверхности воды наряду с процессом адсорбции протекает процесс сгущения нефти из-за образования суспензии гидрофобных частиц в данной жидкой фазе. Указанные сорбенты в данном случае выступают как вещества-сгустители.

Сорбент Униполимер обладает высокой сорбционной емкостью, однако использовать его эффективнее при ликвидации нефтяных загрязнений с твердой поверхности, т.к. для него характерно высокое водопоглощение.

Сорбент на основе рисовой лузги (РЛ) обладает весьма малой сорбционной емкостью. Из литературных источников известно, что его эффективнее использовать при очистке сточных вод от указанных загрязнителей.

Полученные результаты расширяют базу для решения важной экологической задачи — разработки принципов и практических мер, направленных на охрану и восстановление окружающей среды.

**Таблица 5**

Технические характеристики сорбентов УСВР, СТРГ и некоторых зарубежных поглотителей нефти

Виды сорбентов	Сорбирующие свойства, г/г	Водопоглощение, г/г	Термостойкость при 300 °С	Способ утилизации
ПИТСОРБ,* Канада	4	1,6	Не стоек	Сжигание, захоронение
ТУРБОСОРБ,* Франция	3,6	2,0	Не стоек	Сжигание
ПАУЭРСОРБ,* Франция	20	14	Не стоек	Отжатие
ПРАЙМСОРБ,* США	27	8	Не стоек	Регенерация, сжигание,
СТРГ, Россия	55	2,4	Стойк	Регенерация, сжигание,
УСВР, Россия	60–80	20	Стойк	Регенерация, сжигание,

\*— Данные взяты из рекламных материалов, остальные расчетные.

## Литература

1. Аренс В.Ж. Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин // Нефть, газ и бизнес. 2000. №5. С. 27-30.
2. Аренс В.Ж. Семь раз отмерь. Рекламные иллюзии и реальные перспективы применения нефтяных сорбентов / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин // Нефтегазовая вертикаль. 2000. №9. С. 108.
3. Горожанкина Г.И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения / Г.И. Горожанкина, Л.И. Пинчукова // Трубопроводный транспорт нефти. 2000. №4. С. 77-81.
4. Каменшиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменшиков, Е.И. Богомольный. Москва–Ижевск: Изд-во НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2005. 268 с.
5. Петров Н.Н. Газохроматографическое определение органических микропримесей в воздушных средах с использованием низкоплотных углеродистых материалов. Автореф. дисс....канд. хим. наук. Краснодар. 2004.
6. Стригунова А.А. Сорбционные методы сбора нефти / А.А. Стригунова, О.Н. Еременко, Т.В. Рязановка / Тез. докл. 2-й междунар. конф. молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (Название конференции?). Ч. 5. Экология. Самара: Изд-во СамГТУ, 2001. С. 68.
7. Темирханов Б.А. Оценка некоторых свойств сорбентов при ликвидации нефтяных загрязнений / Б.А. Темирханов, З.А. Темердашев, О.А. Шпигун // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. №2. С. 16.
8. Темирханов Б.А. Исследование возможности регенерации и повторного использования некоторых сорбентов для сбора нефти / Б.А. Темирханов, З.А. Темердашев, Б.Д. Елецкий, О.А. Шпигун // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. №5. С. 19-21.
9. Темирханов Б.А. Новые углеродные материалы для ликвидации разливов нефти / Б.А. Темирханов, З.Х. Султыгова, А.Х. Саламов, А.М. Нальгиева // Фундаментальные исследования. 2012. Т. 2. №6. С. 471.
10. ASTM. D3414–80. Метод определения нефтяных масел в образцах воды со следами транспортируемой морем нефти инфракрасной спектроскопией. British Standards Institution. 1980.

B.A. Temirkhanov, Z.Kh. Sultygova, A.Kh. Salamov, R.D. Archakova

## RESEARCH OF CARBON MATERIALS USED DURING REHABILITATION OF OIL POLLUTED WATER ECOSYSTEMS

New carbon materials based on natural graphite were studied as sorbents for cleanup of oil spills on water surface. Also basic properties required for oil sorbents such as full sorption capacity for oil and oil products, hydrophobic behavior and floatability were investigated. Regeneration processes of used sorbent were studied. Comparative evaluation of the materials with some sorbents produced in Russia was made.

**Key words:** sorbent, oil, carbon, sorption processes.

# Оценка **ТЕХНОГЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ** в ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В ПРЕДЕЛАХ г. УЛЬЯНОВСКА

**Выполнена оценка физико-химического состояния донных отложений Куйбышевского водохранилища в районе г. Ульяновска. Рассчитаны показатели, характеризующие техногенные геохимические аномалии в донных отложениях.**

## Введение

**Д**онные отложения (ДО) — это донные наносы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно водного объекта в результате внутриводоемных физико-химических и биохимических процессов, происходящих с веществами как естественного, так и техногенного происхождения.

В настоящее время первостепенным и очень важным является оценка химического состава природных вод, ДО и их постоянный мониторинг, особенно на урбанизированных территориях с высоким уровнем техногенной нагрузки [1-4].

В большинстве случаев качественный состав и количественные параметры техногенных геохимических аномалий в речных водах в самых верхних участках их формирования определяются режимом функционирования источника загрязнения (объем, скорость, периодичность поступления сточных вод, формы поллютантов). По мере удаления от источника (город) в результате гидродинамических, физико-химических и биологических процессов распределение и поведение элементов зависят от широкого диапазона окружающих условий. Влияние города с хорошо развитой промышленной структурой на состав вод и взвесей средних рек прослеживается на 25-30 км, иногда 80-100 км [5].

**О.А. Завальцева\***,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник химико-аналитической лаборатории Научно-исследовательского технологического института, ФГБОУ ВПО Ульяновский государственный университет

**Л.В. Конова-лова**, аспирант, заместитель начальника химико-аналитической лаборатории Научно-исследовательского технологического института, ФГБОУ ВПО Ульяновский государственный университет

**В.В. Светухин**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского технологического института, ФГБОУ ВПО Ульяновский государственный университет

Основные седиментационные источники формирования донных осадков Куйбышевского вдхр. [6]:

- ♦ переотложенные почвенные горизонты и почвообразующие породы, поступившие в водоем за счет абразии берегов и эрозионных процессов;

- ♦ взвешенный материал, привнесенный волжской и камской водами и боковыми притоками водосборного бассейна;

- ♦ осаждающий детрит, образование которого связано с внутриводоемными процессами;

- ♦ абразионный материал (обрушение берегов).

Практически все поступившие наносы остаются в чаше водохранилища.

Степень заиленности дна водохранилища высокая — 60% дна покрыта илами.

В *табл. 1* представлен среднегодовой баланс взвешенных веществ в водохранилище.

## Материалы и методы исследований

**Н**а *рис. 1* представлена карта-схема объекта исследования.

Ранее нами было проведено исследование экологического состояния воды Куйбышевского вдхр. в пределах Ульяновской обл. [7]. Объектом исследований настоящей работы стали ДО Куйбышевского вдхр.

Для правильной интерпретации результатов исследований и анализа полученных данных пробы ДО отбирались выше по течению от г. Ульяновска, ниже по течению и в черте города. Отбор производился по левую и правую сторону берегов водохранилища.

*Места отбора проб ДО:*

1 — в р-не поселка Красный Яр, левый берег, ниже по течению г. Ульяновска;

2 — в р-не Архангельской слободы, левый берег, выше по течению г. Ульяновска;

\*Адрес для корреспонденции: Z.Olga1979@mail.ru

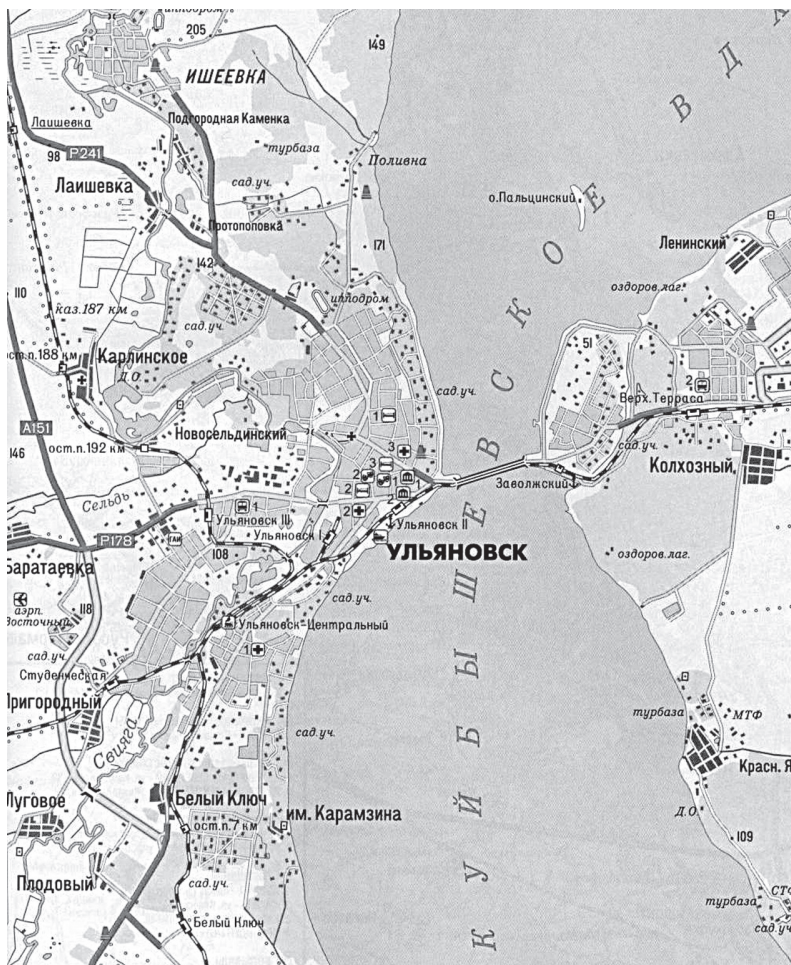


Рис. 1. Карта-схема объекта исследования.

- 3 – р-н Императорского моста, левый берег, в черте г. Ульяновска;
- 4 – р-н Императорского моста, правый берег, в черте г. Ульяновска;
- 5 – в р-не сброса сточных вод с очистных сооружений г. Ульяновска, правый берег;
- 6 – в р-не с. Поливное, правый берег, выше по течению г. Ульяновска.

Таблица 1

Среднегодовой баланс взвешенных веществ в водохранилище [6]

Приход			Расход		
Составляющие	тыс. т	% от суммы прихода	Составляющие	тыс. т	% от суммы расхода
Твердый сток Волжского потока	1474	4,4	Сброс через гидроузел ГЭС Аккумуляция в водохранилище	1547	4,6
Твердый сток Камского потока	2019	6,0			
Твердый сток боковых притоков	1251	3,7			
Абразивная взвесь	28800	85,4			
Первичная продукция	176	0,5			
Итого	33720	100	Итого	33720	100

Образцы проб ДО были исследованы в аккредитованной химико-аналитической лаборатории Научно-исследовательского технологического института Ульяновского государственного университета по следующим основным показателям: водородный показатель, нефтепродукты, органическое вещество, фенолы, ртуть; подвижная форма металлов: алюминий, кадмий, кобальт, медь, железо, марганец, никель, свинец, цинк; валовая форма металлов: алюминий, кадмий, кобальт, медь, железо, марганец, молибден, никель, свинец, цинк. Все результаты экспериментальной работы получены с использованием аккредитованных методик. Экспериментальная работа была проведена на сертифицированном оборудовании. Основные средства измерений: спектрофотометр ЮНИКО 2100; спектрометр с индуктивно-связной плазмой ICAP 6500 DUO, анализатор жидкости «Эксперт-001-3»(0.1)» (рН-метр/иономер лабораторный), анализатор содержания нефтепродуктов АН-2, весы лабораторные Acculab ATL-22024-I.

## Результаты и их обсуждение

Группу элементов, отражающую состав аномалий и характеризующую определенный геохимический поток, связанный с источником или несколькими источниками воздействия, называют «геохимической ассоциацией». Выявление и оценка геохимических аномалий основаны на изучении геохимических выборок, отвечающих определенным участкам реки, испытывающим воздействие источника (группы источников) загрязнения или находящимся в фоновых условиях [5].

Многие элементы в зонах загрязнения отличаются неоднородным распределением.



Для характеристики техногенных геохимических аномалий в ДО рек предлагается использовать следующие показатели (в случае «положительных» аномалий) [5].

Коэффициент концентрации химического элемента —  $K_C$ , который характеризует степень концентрирования элемента (уровень аномальности, интенсивность аномалии) в ДО относительно фонового содержания. В геохимическую ассоциацию включаются элементы со значением  $K_C$ , не менее 1,5, т.е. концентрация элемента в 1,5 раза превышающая фон, является минимально-аномальным содержанием

$$K_C = \frac{C_i}{C_\phi}$$

$C_i$  — средняя концентрация  $i$ -го элемента в исследуемом объекте;  $C_\phi$  — фоновое содержание этого элемента.

При возникновении сложностей в определении фоновых концентраций химических элементов в изучаемом объекте они могут быть заменены кларками соответствующих элементов.

В настоящем исследовании за  $C_\phi$  (фоновое содержание этого элемента) принято его минимальное содержание, которое было определено в исследованных пробах ДО.

В табл. 2 представлены рассчитанные коэффициенты концентрации  $K(C_c)$  подвижных форм металлов в пробах ДО Куйбышевского вдхр. в районе исследования.

По результатам определения коэффициента концентрации можно написать формулу геохимической ассоциации, характеризующую качественный состав и структуру возможной геохимической аномалии. В настоящем исследовании логично ограничиться формулой геохимической ассоциации для двух проб — №№5 и 6:

**Таблица 2**

Коэффициенты концентрации  $K(C)$  подвижных форм металлов в пробах ДО

элемент проба	алюминий	кобальт	медь	железо	марганец	никель	цинк
1	-	-	-	2,6	3,0	-	0,6
2	1,5	-	-	-	-	-	1,5
3	6,0	-	1,1	17,1	7,6	-	-
4	1,5	-	-	8,7	1,8	-	3,0
5	8,6	1,5	2,1	20,4	6,5	2,8	4,4
6	19,3	1,2	-	22,0	13,0	2,7	7,2

Примечание: «-» — коэффициент концентрации  $K(C) \leq 1$

**Таблица 3**

Коэффициенты концентрации  $K(C)$  валовых форм металлов в пробах ДО

элемент проба	алюминий	кадмий	кобальт	медь	железо	марганец	молибден	никель	свинец	цинк
1	2,0	-	2,5	2,6	2,6	3,0	3,3	1,8	7,8	3,9
2	-	1,1	-	1,1	-	1,0	1,3	-	-	-
3	1,8	1,0	3,4	1,3	1,6	1,5	1,4	1,1	5,75	4,8
4	1,2	1,2	1,4	-	1,0	-	2,0	1,2	3,9	1,9
5	4,2	2,5	6,1	1,1	5,6	5,2	8,8	2,0	29,3	5,8
6	9,1	1,2	13,1	3,1	11,3	11,2	-	4,0	41,1	15,0

Примечание: «-» — коэффициент концентрации  $K(C) \leq 1$

**Ключевые слова:** водохранилище, донные отложения, техногенные геохимические аномалии

Проба №5:  $Fe_{20,44} - Al_{8,64} - Mn_{6,5} - Zn_{4,4} - Ni_{2,8} - Cu_{2,1} - Co_{1,5}$

Проба №6:  $Fe_{22} - Al_{19,3} - Mn_{13} - Zn_{7,2} - Ni_{2,7}$

Нами также был определен средний коэффициент концентрации элементов для исследованного объекта: алюминий — 7,4; кобальт — 1,3; медь — 1,7; железо — 14,2; марганец — 6,4; никель — 2,8; цинк — 3,5. Геохимическая ассоциация:  $Fe_{14,2} - Al_{7,4} - Mn_{6,4} - Zn_{3,5} - Ni_{2,8} - Cu_{1,7}$

В табл. 3 представлены рассчитанные коэффициенты концентрации  $K(C_c)$  валовых форм металлов в пробах ДО Куйбышевского вдхр. в районе исследования.

Формула геохимической ассоциации для валовых форм элементов:

Проба №1:  $Pb_{7,8} - Zn_{3,9} - Mo_{3,3} - Mn_3 - Fe_{2,6} - Cu_{2,6} - Co_{2,5} - Al_2 - Ni_{1,8}$

Проба №5:  $Pb_2 - Mo_{8,8} - Co_{6,1} - Zn_{5,8} - Fe_{5,6} - Mn_{5,2} - Al_{4,2} - Cd_{2,5} - Ni_2$

Проба №6:  $Pb_{41,1} - Zn_{15} - Co_{13,1} - Mn_{11,2} - Fe_{11,3} - Al_{9,1} - Ni_4$

Средний коэффициент концентрации элементов для исследованного объекта: Al — 3,7; Cd — 1,4; Co — 5,3; Cu — 1,9; Fe — 4,4; Mn — 4,4; Mo — 3,4; Ni — 2; Pb — 17,6;

Zn – 6,3. Геохимическая ассоциация: Pb<sub>17,6</sub> – Zn<sub>6,3</sub> – Co<sub>5,3</sub> – Fe<sub>4,4</sub> – Mn<sub>4,4</sub> – Al<sub>3,7</sub> – Mo<sub>3,4</sub> – Ni<sub>2</sub> – Cu<sub>1,9</sub>.

Следует заметить, что формулы геохимической ассоциации подвижных и валовых форм металлов не совпадают.

*Коэффициент среднего накопления химических элементов R<sub>x</sub>*, являющийся вариантом коэффициента накопления Моксхэма, представляет собой среднее арифметическое суммы значений *KC* элементов, входящих в геохимическую ассоциацию, и характеризует среднюю интенсивность аномалии

$$R_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{C_i}{C_{\phi}} \right),$$

где *C<sub>i</sub>* – концентрация *i*-го элемента в изучаемом компоненте, *C<sub>φ</sub>* – его фоновое содержание, *n* – количество элементов, входящих в ассоциацию (*N<sub>э</sub>*), у которых *K<sub>c</sub>* не менее 1,5.

Коэффициент среднего накопления химических элементов для исследованных проб ДО Куйбышевского вдхр.:

- ♦ подвижная форма металлов: *R<sub>x</sub>* = 6;
- ♦ валовая форма металлов: *R<sub>x</sub>* = 15,3.

*Суммарный показатель загрязнения Z<sub>C</sub>*, представляющий собой сумму коэффициентов концентрации *KC* элементов (за вычетом фона), входящих в геохимическую ассоциацию. Отражает аддитивное превышение фонового уровня группой ассоциирующихся элементов

$$Z_C = \sum_{i=1}^n K_C - (n - 1),$$

**Таблица 4**

Оценка экологической обстановки по суммарному показателю загрязнения\*

<i>Z<sub>C</sub></i>	Уровень загрязнения	Оценка экологической обстановки
<8	Минимальный	Относительно удовлетворительная
От 8 до 16	Слабый	
От 16 до 32	Средний	Напряженная
От 32 до 128	Высокий	Критическая
>128	Максимальный	Катастрофическая

Примечание: \* – в соответствии с МУ 2.1.7.730-99.

Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест

где *KC* – коэффициент концентрации *i*-го элемента, *n* – количество элементов, входящих в ассоциацию (*N<sub>э</sub>*).

Для исследованных проб ДО суммарный показатель загрязнения составил:

- ♦ подвижная форма металлов: *Z<sub>C</sub>* = 31;
- ♦ валовая форма металлов: *Z<sub>C</sub>* = 41.

В *табл. 4* представлены уровни загрязнения и оценка экологической обстановки в зависимости от суммарного показателя загрязнения.

В соответствии с *табл. 4*, уровень загрязнения исследуемой системы средний по подвижным формам металлов, а экологическая обстановка – напряженная.

## Заключение

**В**ысокий уровень загрязнения водной системы Куйбышевского вдхр. объясняется наличием большого количества источников поступления загрязняющих веществ.

По имеющимся данным с городских очистных сооружений канализации сбрасывается более 90% сброса всех загрязняющих веществ. На ОСК (очистные сооружения канализации) левого и правого берега поступают производственные стоки большинства предприятий города и производится водотока с жилого сектора, составляющее около 60 млн.м<sup>3</sup>/год [8].

Локальные очистные сооружения подавляющего большинства предприятий г. Ульяновска работают плохо или вообще отсутствуют. Основное количество стоков поступает в воды р. Волги.

Основными загрязнителями Куйбышевского вдхр. в г. Ульяновске являются следующие предприятия, имеющие наибольшие объемы водоотведения: ОАО «УАЗ», ОАО «Волжские моторы»; АО «Авиастар»; ФГУП ПО «Ульяновский машиностроительный завод»; МП ВКХ «Ульяновскводоканал», а также ОАО «Ульяновскцемент».

Сотни миллионов кубометров сточных вод сбрасываются в водохранилище предприятиями, расположенными выше по течению, за пределами рассматриваемой территории. Кроме стоков с промышленных предприятий в Куйбышевское вдхр. попадают сточные воды с населенных пунктов, животноводческих ферм, домов отдыха и т.д. С ними в водохранилище поступает большое количество азота аммонийного, азота нитратного, жиров, фосфатов, сульфатов, СПАВ, свинца, хрома,

цинка и других загрязняющих веществ и элементов [9, 10].

ДО, обладающие высокой поглощательной способностью по отношению к микроэлементам и являющиеся одним из факторов самоочищения водных объектов от соединений тяжелых металлов, в данных условиях выступают в качестве источника вторичного загрязнения [5, 11].

Следует отметить, что на накопление поллютантов в ДО большое влияние оказывают гидрологические характеристики водного объекта: скорость течения реки, глубина, а также наличие водной растительности, количество аллохтонного и автохтонного органического вещества и т.д.

К основным источникам, формирующим донные осадки и влияющим на качественный состав воды, относятся также переотложенные почвенные горизонты и почвообразующие породы, поступающие в водоем за счет абразии берегов и эрозийных процессов, организованные и неорганизованные выпуски источников загрязнения. Для г. Ульяновска отмечается высокая степень развития оползневых процессов, приводящих к поступлению большого количества почвообразующих пород и грунтов в Куйбышевское водохранилище.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России.*

## Литература

1. Суслов С.В. Геоэкологическая оценка современного состояния и функционирования ландшафтов водоохранной зоны водохранилищ в условиях техногенного воздействия. Дис... канд. геогр. наук. Москва. 2003. 218 с.
2. Кочеткова М.Ю. Целесообразность проведения экологического мониторинга // Дружининские чтения: Научные основы экологического мони-

торинга водохранилищ // Материалы всероссийской научно-практической конференции. Хабаровск: ДВО РАН. 2005. С. 62-63.

3. Коновалова Л.В. Комплексное обследование загрязнения акватории Куйбышевского водохранилища территории Ульяновской области / Л.В. Коновалова, Ю.А. Лебедева, О.Ю. Шроль // Геоэкологические проблемы Среднего Поволжья: Сборник научных трудов регионального научного семинара. Ульяновск. 2008. С. 91-93.

4. Никаноров А.М. Динамика притока растворенных веществ и антропогенная нагрузка на устьевую область р. Кубань / Никанорова А.М., В.А. Брызгалов, Л.С. Косменко, М.Ю. Кондакова // Вода: химия и экология. 2011. №9. С.9-16.

5. Янин Е.П. Экологическая геохимия и проблемы биогенной миграции химических элементов 3-го рода // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы: Труды биогеохимической лаборатории. М.: Наука. 2003. С. 37-75.

6. Куйбышевское водохранилище (научно-информационный справочник) / Отв. ред. Г.С. Розенберг, Л.А. Выхристюк. Тольятти: ИЭВБ РАН. 2008. 123 с.

7. Завальцева О.А. Современное эколого-гидрохимическое состояние Куйбышевского водохранилища в пределах Ульяновской области / О.А. Завальцева, Л.В. Коновалова, В.В. Светухин // Вода: химия и экология. 2011. №9. С. 17-22.

8. Схема территориального планирования города Ульяновска. Ульяновск, 2008.

9. Розенберг Г.С. Волжский бассейн: экологическая ситуация и пути рационального природопользования. Тольятти: ИЭВБ РАН. 1996. 250 с.

10. Петров Б.Г. Куйбышевское водохранилище. Географические аспекты водоохранных мероприятий. М.: Изд-во «Экопресс». 2004. 320 с.

11. Кочеткова М.Ю. Особенности формирования и трансформация качества воды Горьковского и Чебоксарского водохранилищ. Автореф. дисс... канд.биол.наук. Москва. 2009. 22 с.

## EVALUATION OF TECHNOGENIC GEOCHEMICAL ANOMALIES IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE KUIBYSHEV RESERVOIR IN THE ULYANOVSK TOWN

Physical-chemical state of bottom sediments of the Kuibyshev Reservoir in the Ulyanovsk town was evaluated. Parameters characterizing technogenic geochemical anomalies in bottom sediments were calculated.

**Key words:** water reservoir, bottom sediment, technogenic geochemical anomalies