

Название журнала	ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ			
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"			
Год выпуска	2013	Том	Номер выпуска	9 (63)



	Название статьи	Страницы	Цит.
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ			
	ОСОБЕННОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОД АМУРСКОГО ЗАЛИВА В ИЮЛЕ 2008 Г Тищенко П.Я., Михайлик Т.А., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Колтунов А.М., Сергеев А.Ф., Звалинский В.И.	3-10	0
	СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ БАССЕЙНОВ РЕК ПЕЧОРЫ И ВЫЧЕГДЫ Доровских Г.Н., Мазур В.В.	11-18	1
	ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД, ПОСТУПАЮЩИХ В НОВОСИБИРСКОЕ ВОДОХРАНИЛИЩЕ Брянская А.В., Двуреченская С.Я., Пузанов А.В., Пельтек С.Е.	19-23	0
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ			
	КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОД ОЗ. БАЙКАЛ Паршин А.В., Шестаков С.А., Чудненко К.В., Савельев Е.П.	24-31	4
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД			
	СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ Дюмаев К.М., Никулин С.С., Корнехо Туэрос Х.В., Пояркова Т.Н., Мисин В.М.	32-35	0
	ПРОМЫШЛЕННЫЕ СКИММЕРЫ — НОВОЕ СЛОВО В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД И ВОД ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ Исаченко Ю.В.	36-40	0
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ			
	ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ ЗАЛЕГАНИЯ И СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЮЖНОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА Дзюбо В.В., Алферова Л.И.	41-47	3
ГИДРОБИОЛОГИЯ			
	СОСТОЯНИЕ ПОПУЛЯЦИИ ОКУНЯРЕРСА FLUVIATILIS L. КАК ОДИНИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ УРОВНЯ АНТРОПОГЕННОГО ВЛИЯНИЯ НА ЭКОСИСТЕМУ ВОДОЕМА Кузнецов В.А., Кузнецов В.В.	54-59	0
	ВЛИЯНИЕ ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫХ ТОКСИНОВ НА РОСТ SCENEDESMUS ACUTUS И GLOEOCAPSA SP. В УСЛОВИЯХ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА Сиделёв С.И.	60-65	1
	ОСОБЕННОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА РАЗНЫХ ТИПОВ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ ОКСКОГО ЗАПОВЕДНИКА Панкова Н.Л.	66-72	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ			
	БИОХИМИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ МЕТАНОЛЬНЫХ ВОД, ОБРАЗУЕМЫХ В ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ Галиулин Р.В., Башкин В.Н., Галиулина Р.А.	73-77	0
	ПРИМЕНЕНИЕ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ И ДОБОРОМНЫХ ВОД ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА Митюшева Т.П., Амосова О.Е.	78-86	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ			
	ДЕСТРУКЦИЯ КАРБАМАЗЕПИНА В ВОДЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИЛАМПЫ Матафонова Г.Г., Батоев В.Б.	87-92	4

SHORT COMMUNICATIONS

	ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДОСНАБЖЕНИЯ НАСЕЛЕНИЯ ПРИ ЗАЩИТЕ ТРУБОПРОВОДОВ, ПЕРЕХОДЯЩИХ ПОД АВТОМОБИЛЬНЫМИ ДОРОГАМИ <i>Свинцов А.П., Аль-Харам Т.Х.</i>	93-97	0
	ИНДИКАЦИЯ В СНЕГЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА <i>Голохваст К.С., Соболева Е.В., Памирский И.Э., Гулько А.Н.</i>	98-102	1
	КОНТРОЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ГРУНТОВЫХ ВОД КАК ВАЖНЫЙ ЭЛЕМЕНТ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА ПОВЕРХНОСТНОГО ВОДОЁМА (НА ПРИМЕРЕ САКСКОГО СОЛЕННОГО ОЗЕРА) <i>Бейнер Н.В., Чабан В.В., Бейнер П.С.</i>	104-110	0
	ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ГОРОДСКОГО ПРУДА ПО ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ <i>Ершов И.Ю., Курбатова С.А.</i>	111-116	0
	ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ НА АДСОРБЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ БЕНТОНИТА <i>Арутюнян Л.Р., Пирумян Г.П.</i>	117-122	0

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОД АМУРСКОГО ЗАЛИВА В ИЮЛЕ 2008 г.

Приведены результаты гидрохимических исследований Амурского залива, которые были выполнены в июле 2008 г. В придонном слое залива были обнаружены аномально низкие концентрации кислорода, pH и аномально высокие значения растворенного неорганического углерода, парциального давления углекислого газа, нормированной щелочности и концентраций силикатов, фосфатов, аммония. Показано, что причиной возникновения гидрохимических аномалий в придонном слое залива является микробиологическое окисление «избыточной» биомассы диатомей на границе раздела вода/дно в условиях дефицита ФАР и устойчивой вертикальной стратификации вод.

Введение

Дестабилизация экосистем морского шельфа в настоящее время носит глобальный характер в связи с возросшими темпами освоения прибрежной зоны, что получило название «прибрежная революция» [1]. Гипоксия придонных шельфовых вод является наиболее частой формой проявления дестабилизации экосистемы. В большинстве случаев возникновение гипоксии является результатом совместных действий природных и антропогенных факторов [2]. Роль антропогенного фактора сводится, в первую очередь, к обогащению прибрежных акваторий биогенными элементами (азотом и фосфором), т.е. к эвтрофикации. В последние два десятилетия количество акваторий, подверженных гипоксии, значительно возросло, и это явление рассматривается как новая глобальная проблема, стоящая перед человечеством [3].

Наиболее часто гипоксия возникает в полужакрытых бассейнах, в которые впадают реки [2], именно к такому бассейну относится Амурский залив (Японское море). Существование дефицита кислорода в отдельных точках Амурского залива летом в придонном горизонте обсуждалось в лите-

П.Я. Тищенко*,

доктор химических наук, заведующий лабораторией гидрохимии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

Т.А. Михайлик,

младший научный сотрудник лаборатории гидрохимии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

ратуре неоднократно [4–10], однако эта проблема рассматривалась скорее как проблема «загрязнения» легкоокисляемыми органическими веществами, а не как дестабилизация экосистемы в результате ее эвтрофикации.

В августе 2005 г. (выполнено 69 гидрохимических станций) обнаружена заметная гидрохимическая аномалия в придонном слое — высокое парциальное давление углекислого газа, высокая концентрация ионов аммония и пониженное содержание кислорода [11, 12]. Эта аномалия наблюдалась между г. Владивостоком и полуостровом Песчаный в области понижений рельефа дна. Последующие исследования, проведенные в летний сезон 2006 г. и весной 2007 г., не показали значительных аномалий как в связи с недостаточным объемом выполненных станций, так и в связи с сезонной изменчивостью структуры вод. Однако, по результатам детальной съемки акватории Амурского залива, пролива Босфор Восточный и прилегающей части Уссурийского залива, выполненной в августе 2007 г. (99 гидрохимических станций) вновь были обнаружены обширные участки с чрезвычайно низкими концентрациями кислорода в придонных водах [13]. Аномально низкое содержание кислорода в придонном слое отмечалось в двух связанных между собой областях понижения рельефа дна — в восточной и западной частях Амурского залива, и имело «трехъядерную» структуру (рис. 1). Для станций, расположенных в центрах ядер, степень насыщенности вод по кислороду изменялась от 1,7 до 14,7 %. В области низких концентраций кислорода наблюдались и другие аномалии гидрохимических характеристик: исключительно высокие концентрации аммония, фосфатов и силикатов, высокое парциальное давление углекислого газа (более 2000 мкратм). Все эти данные в совокупности свидетельствуют о микробиологической деструкции большого количества умершего фитопланктона, который образовался в результате залповой эвтрофикации залива па-

*Адрес для корреспонденции: tpavel@poi.dvo.ru

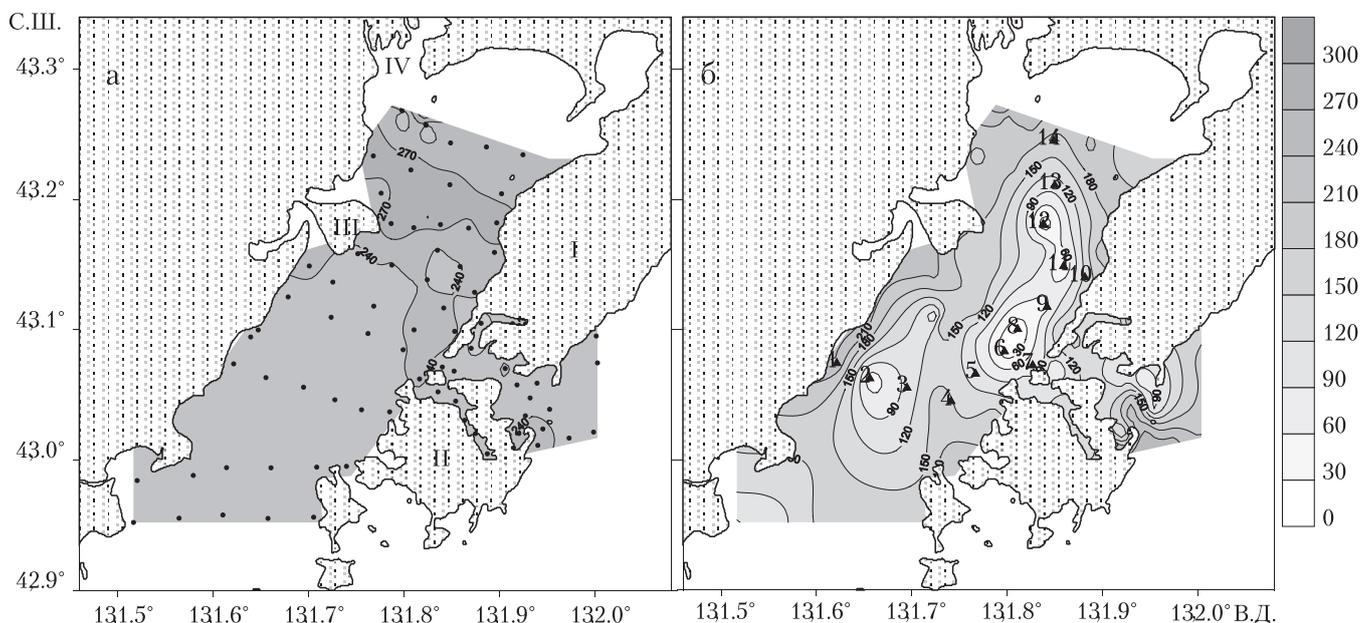


Рис. 1. Распределение содержания кислорода (мкмоль/кг) в поверхностной (а) и придонной (б) воде Амурского залива в августе 2007 г. На рис. 1а точками отмечены расположения станций в августе 2007 г. На рис. 1б треугольниками дополнительно отмечены расположения станций в июле 2008 г. На рис. 1б видны три ядра значительного пониженного содержания кислорода [13]. На рис. 1а римскими буквами указаны географические объекты: I — полуостров Муравьев-Амурский; II — остров Русский; III — полуостров Песчаный; IV — устье р. Раздольной.

водками р. Раздольной [14]. Данная статья содержит результаты гидрохимических исследований, выполненных в июле 2008 г.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась акватория Амурского залива, географическое описание которого содержится в работах [8, 9]. Исследования были проведены 8 июля 2008 г. на НИС «Малахит». Во время этой экспедиции было выполнено 14 гидрохимических станций. Их расположение было выбрано с учетом того, чтобы разрез измеряемых параметров проходил через ядра гидрохимических аномалий, обнаруженных в августе 2007 г. Схема расположения станций дана на рис. 1б.

Образцы воды отбирались с двух горизонтов — с поверхностного (глубина 0,5 м) и с придонного (1-1,5 м от дна). Для отбора проб использовали пятилитровый батометр Нискина. Измерялись следующие параметры: соленость (кондуктометрический метод), рН, щелочность (ТА), концентрации кислорода, главных биогенных элементов (силикатов, фосфатов, нитритов, нитратов, аммония), гумусовых веществ, хлорофилла *a*, а также глубина видимости диска Секки. На каждой

П.П. Тищенко, научный сотрудник лаборатории морской экотоксикологии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

М.Г. Швецова, научный сотрудник лаборатории гидрохимии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

Е.М. Шкирникова, научный сотрудник лаборатории гидрохимии, ФГБУН Тихоокеанский

станции с помощью зонда RBR-620XR проводились определения температуры, солёности, кислорода, мутности и хлорофилла *a*. Образцы воды в тот же день доставлялись в лабораторию, где проводились измерения ее параметров. Методики гидрохимического анализа подробно изложены в работе [12]. Измерение рН, ТА и расчет параметров карбонатной системы (парциальное давление углекислого газа — pCO_2 , растворенный неорганический углерод — DIC) даны в работе [15].

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены распределения устойчивости вод, хлорофилла *a*, мутности и степени насыщенности вод кислородом на разрезе, проходящем через область с минимальным содержанием кислорода, обнаруженной ранее в Амурском заливе в августе 2007 г. (станции 1-14, рис. 1б). Устойчивость рассчитывалась по данным температуры и солёности, полученных в результате СТД-зондирований, по уравнению:

$$EH = 0.5 \cdot \frac{g}{\rho} \cdot \left[\frac{\partial \rho}{\partial \theta} \frac{\Delta \theta}{\Delta Z} + \frac{\partial \rho}{\partial S} \frac{\Delta S}{\Delta Z} \right] \quad (1),$$

где θ , S , g , ρ , Z — потенциальная температура, солёность, ускорение свободного паде-

ния, плотность и вертикальная координата, соответственно. Для построения распределений других параметров также использовались данные зондирований.

Из структуры вертикальной устойчивости воды залива (рис. 2а) для исследуемой области следует два важных вывода. Во-первых, величины статической устойчивости имеют высокие значения, что указывает на высокую устойчивую стратификацию вод, которая обусловлена летним прогревом поверхностного слоя вод и поступлением речных вод в залив. Во-вторых, вертикальная структура залива разделяется на два слоя. Верхний слой имеет толщину 11-12 м в южной части залива (станции 1-3), который уменьшается до 9-10 м в северной части залива (станции 13, 14). Этот слой характеризуется высокими градиентами по температуре и солености, что обуславливает его высокую статическую устойчивость.

океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

А.М. Колтунов, ведущий инженер лаборатории продукционной биологии, ФГБУН Институт биологии моря им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук

Нижний слой более однороден, в первую очередь по солености, поэтому он характеризуется относительно низкой устойчивостью. В северной части залива слой с максимальным содержанием хлорофилла находится на глубине 8–9 м, т.е. непосредственно над слоем максимальной статической устойчивости (рис. 2б). В южной части залива этот слой размывается и находится в диапазоне 10-15 м. На наш взгляд, максимум хлорофилла обусловлен с одной стороны концентрационными ограничениями фотосинтеза по азоту и фосфору в поверхностном слое (рис. 3), а с другой стороны — интенсивностью проникновения фотосинтетической активной радиации (ФАР) в более глубокие слои.

Необходимо отметить, что положение максимума хлорофилла для южной части залива качественно совпадает с минимумом мутности. Вертикальное распределе-

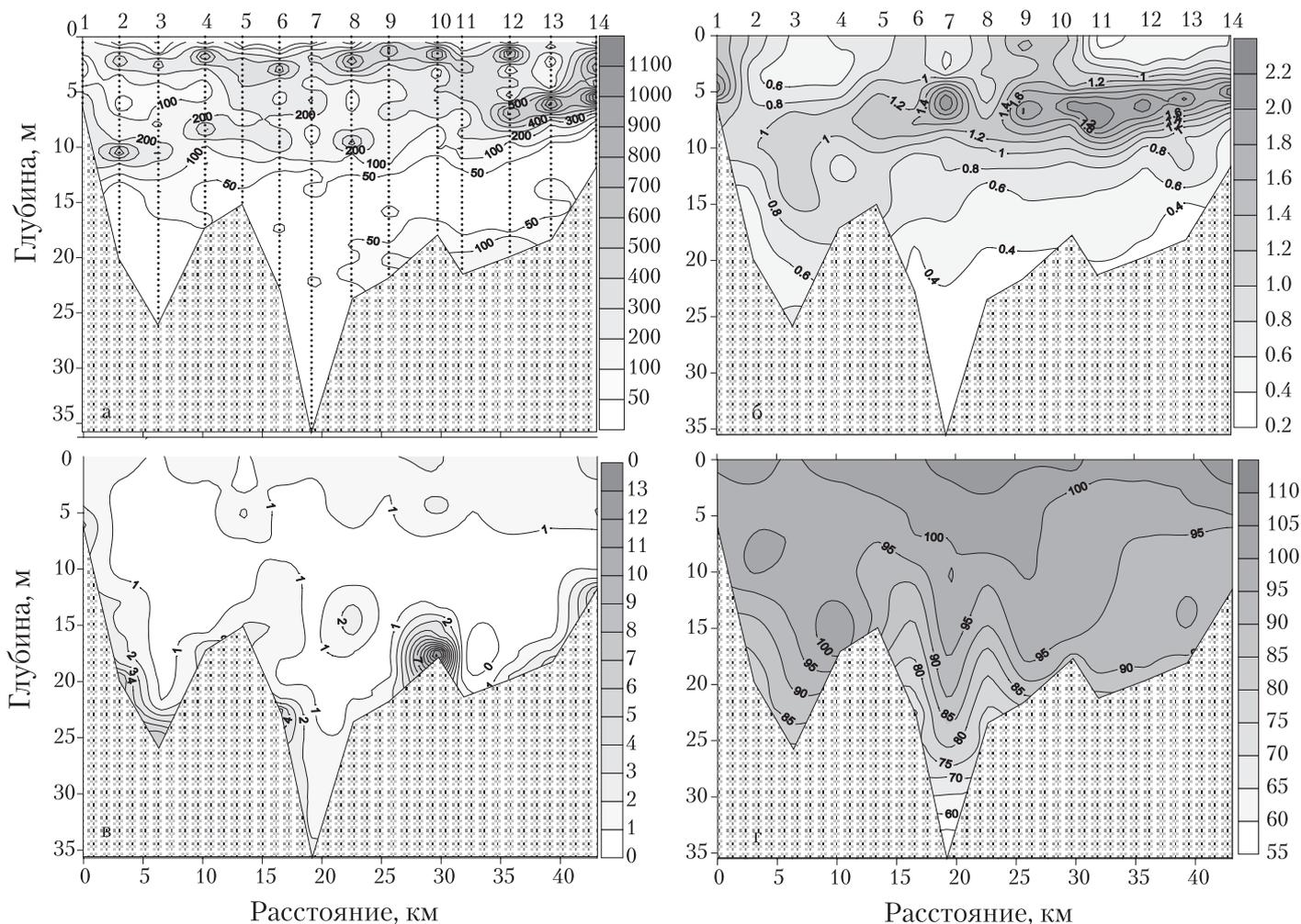


Рис. 2. Распределение: а — статической устойчивости столба воды ($\text{Дж}/\text{м}^2/\text{кг}\cdot 10^5$); б — хлорофилла *a* ($\text{мг}/\text{м}^3$); в — мутности (FTU- Formazin Turbidity Unit); г — степени насыщенности воды по отношению к кислороду воздуха на разрезе через станции 1-14. Амурский залив, июль, 2008 г.

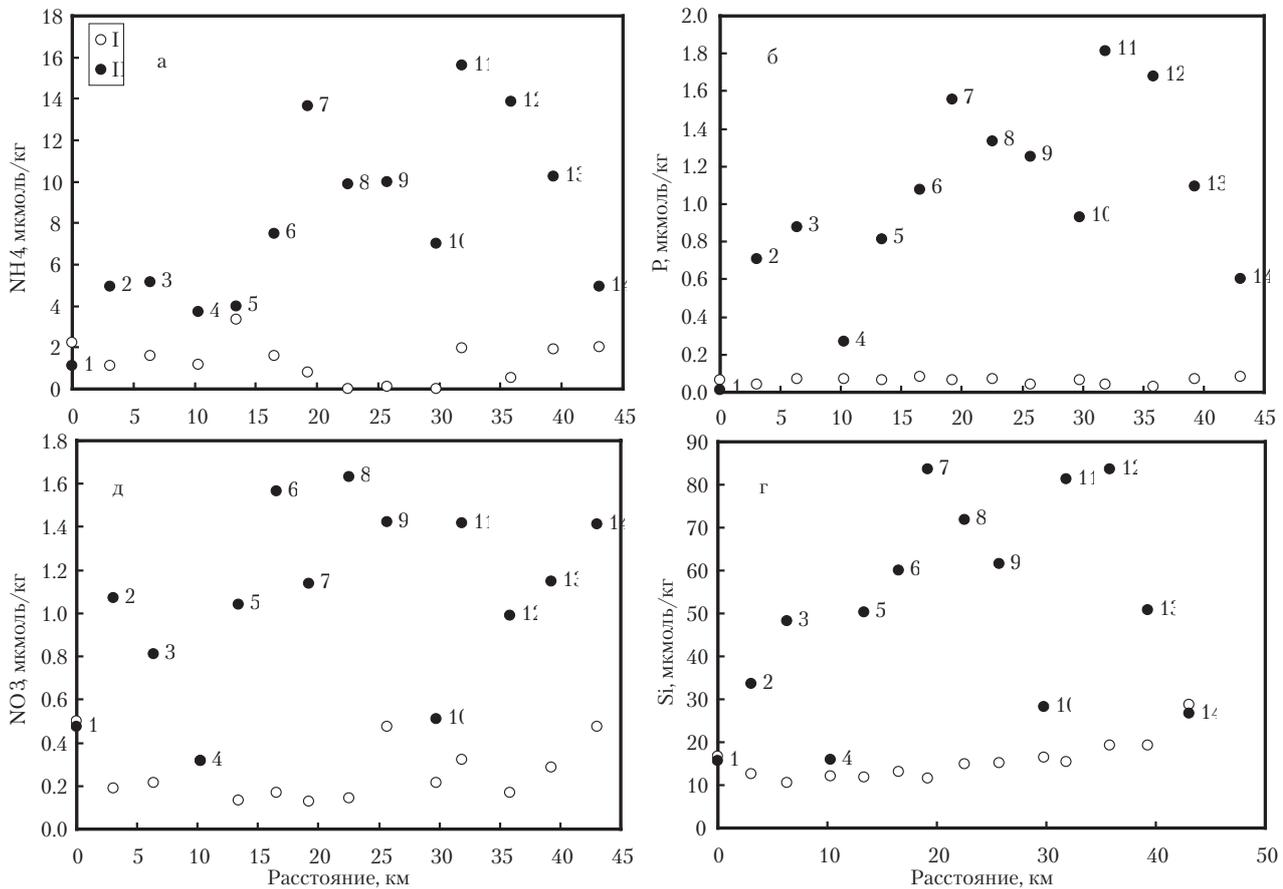


Рис. 3. Концентрации аммония (а), фосфатов (б), нитратов (в), силикатов (г) для поверхностных (I) и придонных (II) вод Амурского залива в июле 2008 г. Номера станций указаны рядом с точками для придонных горизонтов.

ние мутности характеризуется минимумом. Этот минимум обусловлен тем, что высокая мутность поверхностных слоев (рис. 2в) вызвана речным стоком, а мутность придонных слоев, по-видимому, связана с ресуспензией донных осадков. Донные отложения залива в исследуемом районе представляют собой восстановленные либо песчаные илы [16]. Поэтому динамические процессы в придонных слоях вызывают взмучивание пелитовой фракции донных отложений, а также умершего фитопланктона. Процесс взмучивания донных отложений важен не только в связи с уменьшением прозрачности воды. Он также усиливает поток восстановленных форм серы (H_2S , S^{2-}) и азота (NH_4^+) из поровых вод морских осадков в придонный слой воды. Отчасти этим можно объяснить резкое уменьшение кислорода в придонном слое воды (рис. 2г).

Измерения зондом зарегистрировали уменьшение кислорода до 45 % для ст. 7 в придонном горизонте. Лабораторный анализ проб воды показал еще более низкие

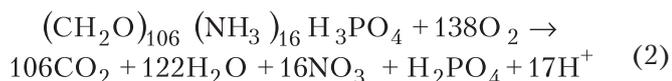
А.Ф. Сергеев, старший научный сотрудник лаборатории ядерной океанологии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

значения, до 20 % от насыщения (рис. 4а). Разница в измерениях обусловлена тем, что при столь низких концентрациях кислорода возникают кинетические проблемы при работе кислородного датчика зонда. Для поверхностных горизонтов согласие между лабораторными и зондовыми измерениями кислорода значительно лучше и указывают на небольшое пересыщение воды по отношению к атмосферному кислороду (рис. 4а). В тоже время поверхностные воды залива также немного пересыщены по отношению к атмосферному углекислому газу ($p\text{CO}_{2\text{атм}} = 380 \text{ мкатм}$) (рис. 4б). Такое сочетание в концентрациях кислорода и углекислого газа указывает, что на момент проведения съемки небольшое пересыщение поверхностных вод O_2 и CO_2 обусловлено продолжающимся прогревом поверхностных вод, а не соотношением между фотосинтезом и деструкцией органического вещества [17].

Как указывалось выше, низкие концентрации кислорода (до 20 % от насыщения) вновь были обнаружены для придонных го-

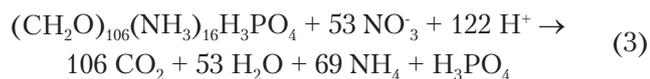
ризонтов. В географическом отношении ст. 7 с содержанием кислорода 61 мкмоль/кг весьма близко расположена по отношению к станции 62 (4,7 мкмоль/кг, август 2007 г.). Станции 11 (концентрация кислорода равна 61,7 мкмоль/кг) и станции 39 (концентрация кислорода равна 30,4 мкмоль/кг, август 2007 г.) имеют одинаковые координаты. Столь низкие концентрации (менее 64 мкмоль/кг) соответствуют гипоксии [3]. Высокая согласованность между данными измерений кислорода в придонном слое воды и такими гидрохимическими параметрами как pH, pCO₂, DIC, концентрациями фосфатов и силикатов (рис. 3, 4) указывает на то, что их величины обусловлены одним и тем же процессом, а именно микробиологическим окислением «избыточной» биомассы умерших диатомовых водорослей.

В зависимости от внешних условий микробиологическое окисление органического вещества может осуществляться разными путями. В аэробных условиях продуктом окисления является углекислый газ, нитраты и фосфаты. Этот процесс можно представить уравнением [19]:

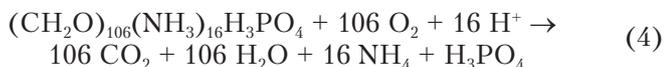


При записи реакции (2) использовалась стехиометрия Рэдфилда для «молекулы» органического вещества [20]. При аэробном окислении органического вещества (реакция (2)) из водной среды поглощается кислород и выделяются в среду фосфаты и нитраты. Однако уровень нитратов в придонном горизонте соответствует около 1,5 мкмоль/кг, а концентрации ионов аммония в придонном слое воды достигают 15 мкмоль/кг в местах минимального содержания кислорода (ст. 7, 11) (рис. 3а), что невозможно объяснить схемой реакции (2).

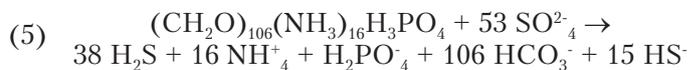
Для объяснения наблюдаемых данных мы полагаем, что вслед за реакцией (2) протекает микробиологическая реакция, в которой участвуют нитрат анионы [21]:



Массовый баланс реакций (2) и (3) можно записать следующим образом:



Кроме того, для мест с низкой концентрацией кислорода в придонном слое соответствуют высокие содержания нормированной щелочности (NTA = 35×TA/S) (рис. 3д). Поэтому мы не исключаем локального существования анаэробных условий, которые могут приводить к сульфатредукции, увеличивающей щелочность в среде [19]:



Известно, что доминирующими видами фитопланктона в Амурском заливе являются диатомеи как по видовому составу, так по численности и биомассе [22]. При разложении умерших и осевших на дно диатомей происходит выделение кремния.

На наш взгляд, микробиологическое окисление умершего и осевшего на дно залива «избыточного» фитопланктона происходит, главным образом, на границе раздела дно/вода. На этой границе могут создаваться микроусловия, благоприятные для протекания сульфатредукции — отсутствие кислорода либо очень низкая его концентрация. В тоже время мы не исключаем возможность, что на придонной ресуспензированной взвеси находятся сульфатредуцирующие бактерии, которые способны окислять органическое вещество в толще воды по механизму сульфатредукции (реакция (5)) в присутствии кислорода. Об этом свидетельствует ряд публикаций, в которых показана высокая активность сульфатредуцирующих бактерий в присутствии кислорода (например, [23]). Именно, сульфатредукцией мы объясняем увеличение NTA в придонном слое в местах низкого содержания кислорода [15] на выполненном разрезе (рис. 4). Схемы реакций (2) — (5) объясняют всю совокупность наблюдаемых аномальных концентраций кислорода, силикатов, ионов аммония, фосфатов, DIC, pH, pCO₂ и NTA в придонном слое для станций 7, 11 (рис. 3, 4).

Основной вопрос в связи с возникновением гипоксии и формированием других гидрохимических аномалий в придонном слое заключается в том, каким образом создается «избыточная» биомасса фитопланктона. Очевидно, что она возникает в результате «цветения» фитопланктона, когда вторичное звено пищевой цепи (зоопланктон и другие фитофаги) не успевает употребить в пищу всю биомассу фитопланктона. Для среднеширотных морских экосистем известны механизмы весенне-осеннего «цветения»

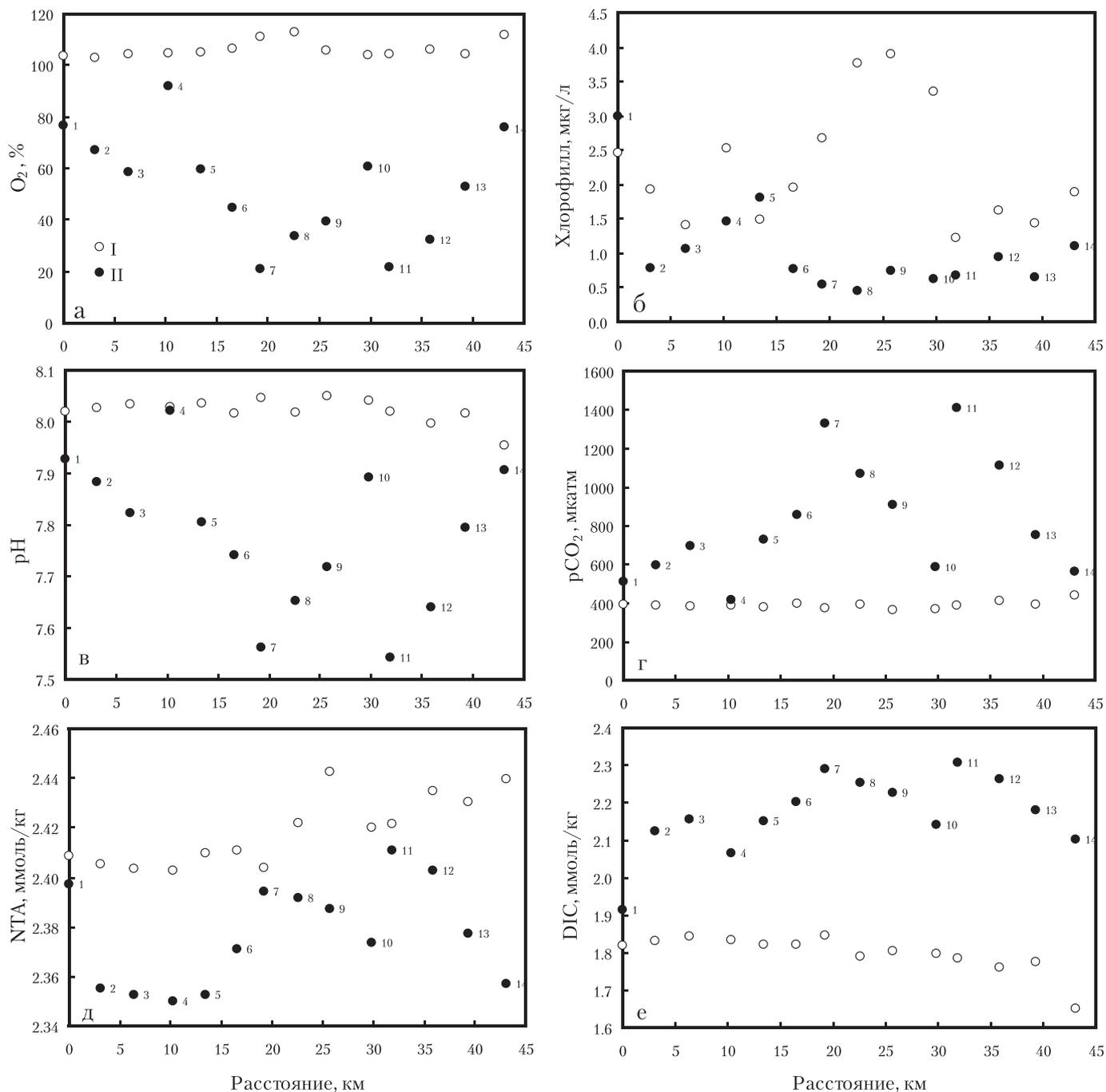


Рис. 4. Степень насыщенности вод кислородом (а), содержание хлорофилла *a* (б), pH *in situ* в шкале «общей концентрации водородных ионов» [18] (в), парциальное давление углекислого газа (г), нормированная щелочность (д) и DIC (е) для поверхностных (I) и придонных (II) вод Амурского залива в июле 2008 г. Номера станций указаны рядом с точками для придонных горизонтов.

фитопланктона, обусловленные перестройкой вертикальной структуры температуры и солености фотического слоя в весенний и осенний периоды [24]. Наряду с этими механизмами для эстуарных экосистем, каким является Амурский залив, возникают дополнительные благоприятные условия для

«цветения» фитопланктона в летний сезон, обусловленные паводком на р. Раздольной, впадающей в северную часть залива [14]. В зимний сезон в мелководных и эстуарных бассейнах также возникают условия для подледного «цветения» фитопланктона [25]. Таким образом, в Амурском заливе круглого-

дично производится «избыточная» биомасса фитопланктона, которая оседает на дно залива, где подвергается микробиологической деструкции. Благодаря зимней конвекции в придонный слой залива поступают воды, обогащенные кислородом. Однако с наступлением весны и лета возникает плотностная стратификация вод. Ослабление ветров в летний сезон приводит к ослаблению адвективной динамики придонных вод залива. Эти два фактора уменьшают поставку кислорода в придонный слой, а интенсивность потребления кислорода на окисление органического вещества не уменьшается, а только возрастает с повышением температуры, что в конечном итоге приводит к гипоксии и гидрохимическим аномалиям в придонном слое.

Заключение

В июле 2008 г. в придонном слое Амурского залива были обнаружены аномально низкие концентрации кислорода, значения рН и аномально высокие значения DIC, pCO₂, NTA и концентраций силикатов, фосфатов, аммония. Причиной их возникновения является микробиологическое окисление «избыточной» биомассы диатомей на границе раздела вода/дно в условиях дефицита ФАР и устойчивой стратификации вод. Поставка «избыточной» биомассы на дно залива обусловлена «цветением» фитопланктона, которое периодически возникает во все сезоны года. Однако многие вопросы, связанные с условиями, временем и частотой возникновения «цветения» фитопланктона требуют дополнительного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-05-00241-а, 11-05-98543-р_восток-а.

Литература

1. Айбулатов Н.А. Деятельность России в прибрежной зоне моря и проблемы экологии. М.: Наука, 2005. 364 с.
2. Zhang J. Natural and human hypoxia and consequences for coastal areas: synthesis and future development / J. Zhang, D. Gilbert, A.J. Gooday, L. Levin, S.W.A. Naqvi, J.J. Middelburg, M. Scranton, W. Ekau, A. Pena, B. Dewitte, T. Oguz, P.M.S. Monteiro, E. Urban, N.N. Rabalais, V. Ittekkot, W.M.

В.И. Звалинский, доктор биологических наук, главный научный сотрудник лаборатории гидрохимии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

Kemp, O. Ulloa, R. Elmgren, E. Escobar-Briones, and A.K. Van der Plas // *Biogeosciences*. 2010. V. 7. P. 1443-1467.

3. Diaz R.J. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems / R.J. Diaz, R. Rosenberg // *Science*. 2008. V. 321. P. 926-929.
4. Ластовецкий Е.И. Гидрометеорологический очерк Амурского и Уссурийского заливов / Е.И. Ластовецкий, В.М. Вещева // Под ред. Закопной Л.Н. Владивосток: Приморское управление гидрометеорологической службы. 1964. 264 с.
5. Родионов Н.П. Японское море // *Прогноз загрязнений морей СССР*. Л.: ГИМИЗ, 1984. С. 118-150.
6. Вейдеман Е.Л. Комплексные исследования воздействия загрязнения на морские прибрежные экосистемы / Е.Л. Вейдеман, С.А. Черкашин, В.В. Щеглов // *Тр. ДВНИИ*. 1987. Вып. 131. С. 30-40.
7. Вейдеман Е.Л. Диагностика состояния прибрежных акваторий: некоторые проблемы и результаты / Е.Л. Вейдеман, С.А. Черкашин, В.В. Щеглов // *Известия ТИНРО*. 2001. Т. 128. С. 1036-1049.
8. Подорванова Н.Ф. Основные черты гидрохимии залива Петра Великого (Японское море) / Н.Ф. Подорванова, Т.С. Ивашинникова, В.С. Петренко, Л.С. Хомичук. Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. 201 с.
9. Огородникова А.А. Эколого-экономическая оценка воздействия береговых источников загрязнения на природную среду и биоресурсы залива Петра Великого. Владивосток: ТИНРОО-Центр, 2001. 194 с.
10. Нигматулина Л.В. Воздействие сточных вод контролируемых выпусков на экологическое состояние Амурского залива // Автореф. дис... канд. биол. наук. Владивосток, ТИНРО-Центр, 2005. 19 с.
11. Тищенко П.Я. Карбонатная система Амурского залива (Японское море) летом 2005 г. / П.Я. Тищенко, П.П. Тищенко, В.И. Звалинский, Шкирникова Е.М., Чичкин Р.В., Лобанов В.Б. // *Изв. ТИНРО*. 2006. Т.146. С. 235-255.
12. Звалинский В.И. Гидрохимические и продукционные параметры на Акватории Амурского залива в период паводка реки Раздольной в августе 2005 года / В.И. Звалинский, П.П. Тищенко, П.Я. Тищенко, В.Б. Лобанов, С.Г. Сагалаев, М.Г. Швецова, Т.И. Волкова, А.Ф. Сергеев, Л.Н. Пропп // *Современное состояние и тенденции измерения природной среды залива Петра Великого Японского моря*. М.: ГЕОС, 2008. С. 199-229.
13. Тищенко П.Я. Гипоксия придонных вод Амурского залива / П.Я. Тищенко, А.Ф. Сергеев, В.Б. Лобанов и др. // *Вестник ДВО РАН*. 2008. №4. С.

14. Михайлик Т.А. Влияние реки Раздольной на экологическое состояние вод Амурского залива (Японское море) / Т.А. Михайлик, П.Я. Тищенко, А.М. Колтунов, П.П. Тищенко, М.Г. Швецова // Водные Ресурсы. 2011. Т.38. №4. С. 474-484.
15. Тищенко П.П. Карбонатная система Амурского залива (Японское море) в условиях гипоксии / П.П. Тищенко, П.Я. Тищенко, В.И. Звалинский, А.Ф. Сергеев // Океанология. 2011. Т. 51. №2. С. 246-257.
16. Ходоренко Н.Д. Гумусовые вещества и макросостав донных отложений в нижнем течении реки Раздольной и северной части Амурского залива (Японское море) / Н.Д. Ходоренко, Т.И. Волкова, П.Я. Тищенко // Современное состояние и тенденции измерения природной среды залива Петра Великого Японского моря. М.: ГЕОС, 2008. С. 229-243.
17. Тищенко П.Я. Карбонатная система и растворенный кислород Японского моря. Анализ биологического и температурного фактора / П.Я. Тищенко, Г.Ю. Павлова, А.Н. Салюк, А.С. Бычков // Океанология. 1998. Т. 38. С. 678-684.
18. Dickson A.G. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2299-2308.
- Ключевые слова:** гипоксия, гидрохимия эстуария, Амурский залив
19. Friedrich J. Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the north-western Black Sea / J. Friedrich, C. Dinkel, G. Friedl, N. Pimenov, J. Wijsman, M.-T. Gomoiu, A. Cociasu, L. Popa and B. Wehrli // Estuar. Coast. Shelf Sci. 2002. V. 54. P. 369-383.
20. Redfield A.C. The influence of organisms on the composition of seawater / A.C. Redfield, B.H. Ketchum, F.A. Richards // The Sea. M.N.Hill. Ed. New York: Interscience, 1963. V.2. P.26-77.
21. Van de Leemput I.A. Predicting microbial nitrogen pathways from basic principles / I.A. Van de Leemput, A.J. Veraart, V. Dakos, et al. // Environ. Microbiol. 2011. V. 13. P. 1477 – 1487.
22. Стоник И.В. Летне-осенний фитопланктон в Амурском заливе Японского моря / И.В. Стоник, Т.Ю. Орлова // Биол. Моря. 1998. Т. 24. №4. С. 205-211.
23. Frund C. Diurnal cycles of sulfate reduction under oxic conditions in cyanobacterial mats / C. Frund, Y. Cohen // Appl. Environ. Microb. 1992. V.58. P. 70-77.
24. Шунтов В.П. Биология дальневосточных морей России. Владивосток: ТИНРО-Центр, 2001. 579 с.
25. Вышкварцев Д.И., Коновалова Г.В. О механизмах зимнего «цветения» микроводорослей в водах залива Петра Великого (Японское море) // Биология моря. 1979. Т. 5. №1. С. 72-73.

P.Ya. Tishchenko, T.A. Mikhailik, P.P. Tishchenko, M.G. Shvetsova, E.M. Shkirknikova, A.M. Koltunov, A.F. Sergeev, V.I. Zvalinskii

PECULIARITIES OF HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF WATER OF THE AMUR BAY IN JULY 2008

This article represents results on hydrochemical investigation of the Amur Bay in July 2008. Abnormal low concentrations of oxygen, pH and abnormal high values of carbon dioxide, normed alkalinity and concentrations of silicates, phosphates and ammonium were observed near bottom layer of the Bay. It was shown that a cause of the anomaly raising is microbial oxidation of excessive diatom biomass at interface barrier between water and bottom under conditions of photosynthetic active radiation lack and stabile vertical water stratification.

Key words: hypoxia, hydrochemistry of estuary, Amur Bay

СОДЕРЖАНИЕ **МЕТАЛЛОВ** в ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ БАССЕЙНОВ рек ПЕЧОРЫ и ВЫЧЕГДЫ

Рассмотрен химический состав донных отложений р. Печоры и р. Човью. Приведены данные по уровню их загрязнения металлами в летний период 2009–2010 гг.

Введение

Для европейской части северных территорий России все большую актуальность приобретает проблема оценки последствий долговременного аэротехногенного загрязнения водоемов как в импактных зонах промышленных предприятий, так и в эталонных районах [1]. Такая оценка должна основываться на сравнении с фоновыми показателями состояния природных сред. Фоновое содержание химического вещества — уровень его содержания, сравнение с которым позволяет обнаружить превышение его в аналогичных объектах под влиянием антропогенных факторов [2]. Стандартными участками служат особо охраняемые природные территории (заповедники и заказники), не испытывающие антропогенного воздействия [3]. Часто об исходном содержании химических веществ судят по составу почв ненарушенных территорий, удаленных от локальных источников загрязнения на 50—100 км [4]. Кроме того, в качестве первичного природного уровня принимается региональная средняя концентрация элемента, а при его отсутствии — кларк или его среднемировое содержание в почве [5].

При экологической оценке гидрозкосистемы одним из наиболее информативных объектов изучения являются донные отложения (ДО) [6, 7], представляющие собой результат механического осаждения и химико-биологических процессов, протекающих в водоеме [8]. Они в отличие от природ-

Г.Н. Доровских*,

доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой биологии, ФБГОУ ВПО Сыктывкарский государственный университет

В.В. Мазур, аспирант, ФБГОУ ВПО Сыктывкарский государственный университет

ных вод являются депонирующей средой, где не только накапливаются поллютанты, но и протекают реакции образования новых химических соединений, токсичность которых может быть даже выше [9]. С увеличением степени заиленности (от песков к илам) скорость поглощения металлов отложениями возрастает [10]. Поступление металлов в осадки особенно интенсивно протекает в водоемах замедленного стока под действием сил гравитации [8]. В целом состав и свойства грунтов являются отражением совокупности процессов, происходящих в водоеме и на его водосборной территории, отражая геохимические особенности последней [9]. Установлена унаследованность соотношений подвижных форм металлов к их валовому содержанию от почв к ДО [11]. Это позволяет по их составу и валовому содержанию оценить нагрузку на водоток [12].

ДО водотоков Печоро-Ильчского заповедника и бассейна среднего течения р. Вычегды, характеристики которых могут служить фоновыми показателями состояния природной среды, до сих пор не исследованы на содержание в них металлов.

Цель работы — определить содержание металлов в ДО водоемов, относящихся к бассейнам верхнего и среднего течения р. Печоры и среднего течения р. Вычегды.

Материалы и методы исследования

Материал собран во второй половине июня — первой половине июля 2009–2010 гг. из бассейна верхнего и среднего течения р. Печоры (территория Печоро-Ильчского заповедника) (рис. 1) и р. Човью (приток среднего течения р. Вычегды), из участка, лежащего в черте г. Сыктывкара (микрорайон В. Чов). Координаты пунктов (сверху вниз) отбора проб ДО: курья Манская — 62°02.089' с.ш., 58°33.329' в.д.; русло р. Печоры в районе устья р. Гаревки — 62°04' с.ш., 58°28' в.д.; курья Кременная — 62°04.609' с.ш., 58°26.557'

*Адрес для корреспонденции: dorovskg@mail.ru



Рис. 1. Карта–схема района сбора материала в бассейне верхнего и среднего течения р. Печоры.

1 – р. Печора (курья Манская); 2 – р. Печора (район устья р. Гаревка); 3 – р. Печора (курья Кременная); 4 – р. Б. Шайтановка (5 км выше устья); 5 – р. Б. Шайтановка (3 км выше устья); 6 – р. Б. Шайтановка (200 м выше устья, старица, район стоянки лодок); 7 – р. Печора (1 км ниже устья р. Б. Шайтановки); 8 – р. Печора (2,7 км вверх от пос. Якша); 9 – р. Печора (район пос. Якша).

в.д.; русло р. Печоры в 1 км ниже устья р. Б. Шайтановки — 62°01.426' с.ш., 58°10.241' в.д.; русло р. Печоры в 2,7 км вверх от пос. Якша — 61°49.129' с.ш., 56°50.854' в.д.; русло р. Печоры в районе пос. Якша — 61°48.999' с.ш., 56°50.951' в.д. Участки русла р. Б. Шайтановки, где произведен отбор проб грунта: 5,0 км выше устья реки — 62°02.292' с.ш., 58°09.015' в.д.; 3,0 км выше устья реки — 62°02.107' с.ш., 58°09.651' в.д.; 200 м выше устья реки — 62°01.780' с.ш., 58°10.510' в.д.; стоянка лодок — 62°01.641' с.ш., 58°10.512' в.д.); старица — 62°01.643' с.ш., 58°10.404' в.д. Место отбора проб грунта из русла р. Човью — 61°44.855' с.ш.; 50°42.541' в.д.

Определение pH воды, содержание в ней растворенного кислорода, температуры и ее электропроводность осуществлено портативным анализатором Анион — 7051 фирмы ИНФРА СПАК — АНАЛИТ (г. Новосибирск). Ошибка измерения pH ± 0,02, содержания растворенного в воде кислорода от 0 до 10 мгО₂/дм³ ± 0,1, от 10 до 20 мгО₂/дм³ ± 0,2, температуры воды ± 0,1 °С, электропроводности до 20 мСм/см ± 2 %, более 20 мСм/см ± 4 %. ДО в лабораторию доставляли в пластиковой таре. Исследование ДО проводили в вакууме. Высушивание и гомогенизирование проб осуществляли перети-

рованием в фарфоровой ступке. Содержание металлов в ДО (Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, Ti, Tl, Mo, Hg, Co, Ni) определяли методом рентгеноспектрального микроанализа при помощи низковакуумного сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380 LV (Япония), оснащенного энергодисперсионной рентгеновской приставкой Oxford INCA Energy 250 (Великобритания). Относительная ошибка измерения составила 0,1–3,0 %. Результаты получены в виде весового процента элемента в образце. Пересчет в мкг/г произведен по формуле:

$$C_{\text{мкг/г}} = C_{\text{вес, \%}} \times 104,$$

где $C_{\text{мкг/г}}$ — массовая концентрация металла в пробе (мкг/г), $C_{\text{вес, \%}}$ — весовое процентное содержание элемента в пробе.

В пробах обнаружены только Ca, Zn, Cu, Mg, Fe, Al, Pb, Cd. Видимо, Mn, Ti, Tl, Mo, Hg, Co и Ni отсутствуют или содержатся в минимальной концентрации.

Результаты и их обсуждение

Воды исследуемых водотоков имеют преимущественно гидрокарбонатно-кальциевый состав [13]. По щелочно-кислотным условиям воды р. Печоры, курей, р. Б. Шайтановки, старицы и р. Човью являются слабокислыми, нейтральными и слабощелочными (pH 6,5–8,9). Это класс вод, к которому относится большинство природных вод суши.

Концентрация растворенного в воде кислорода в исследуемых водоемах соответствует аэробным условиям, близка к нормальной. Величины удельной электропроводности, служащие приблизительным показателем суммарной концентрации электролитов, главным образом неорганических, довольно близки в рассматриваемых водотоках (табл. 1), отличаясь в меньшую сторону в районе устья р. Гаревки, курье Кременной и старице, несколько выше она в курье Манская и в районе стоянки лодок. Самая высокая электропроводность отмечена в р. Б. Шайтановке в точке 200 м.

ДО из русла р. Печоры по содержанию в них металлов разбиваются на две группы — отложения верхнего и среднего ее течения (табл. 2). Грунты двух пунктов отбора проб в верхнем течении реки (устье р. Гаревки и участок на 1 км ниже устья р. Шайтановки) статистически значимо различаются толь-

Таблица 1

Характеристики некоторых водоемов и их участков в бассейне Верхней и Средней Печоры

Водоем и его участки	Дата	pH	Удельная электропроводность, мСм/см	Содержание в воде растворенного кислорода, мг/л	Температура воды, °С
Русло р. Печоры					
Р-н Манской курьи	03.07.2010	8,9 ± 0,1	38,5 ± 6,4	8,48 ± 0,1	18,8
Устье р. Гаревки	03.07.2010	8,4 ± 0,1	28,0 ± 3,1	8,65 ± 0,1	17,6
1 км ниже устья р. Шайтановки	05.07.2010	8,1 ± 0,2	44,2 ± 17,9	7,22 ± 0,2	15,3
2,7 км выше пос. Якша	27.06.2010	8,1 ± 0,1	41,4 ± 14,8	7,80 ± 0,3	18,9
Р-н пос. Якша	26.06.2010	7,6 ± 0,3	41,2 ± 15,6	2,25 ± 0,9	16,3–22,5
Курьи					
Манская	03.07.2010	8,8 ± 0,1	34,6 ± 1,5	9,49 ± 0,1	18,3
Кременная	03.07.2010	8,9 ± 0,1	22,2 ± 6,6	8,97 ± 0,3	21,3
Р. Б. Шайтановка					
Р-н стоянки лодок	02.07.2010	8,7 ± 0,02	37,6 ± 13,8	5,47 ± 0,3	9,1
Старица	01.07.2010	8,4 ± 0,03	23,6 ± 6,4	4,33 ± 0,3	7,1
200 м выше устья	30.06.2010	8,5 ± 0,05	62,2 ± 6,7	5,89 ± 0,3	7,2
2,5 км выше устья	01.07.2010	8,7 ± 0,03	48,6 ± 2,5	6,57 ± 0,3	5,9
3 км выше устья	07.07.2010	8,7 ± 0,1	35,5 ± 2,2	2,69 ± 0,5	10,4
5 км выше устья	06.07.2010	8,4 ± 0,2	45,6 ± 3,2	6,09 ± 0,1	8,8

ко по содержанию в них Са ($t_{st} = 15,2$; $P < 0,001$). Существенный рост концентрации Са в ДО русла р. Печоры ниже устья р. Б. Шайтановки (эта точка взятия пробы – заостровка, где течение замедленно) в значительной степени связан с выносом его с водами из последнего водотока и самой р. Печоры. Грунты пунктов отбора проб в среднем течении р. Печоры статистически не различаются по концентрации содержащихся в них металлов.

Здесь ясно прослеживается связь концентрации металлов в ДО со стоком взвесей по руслу р. Печоры, что подтверждается наблюдениями за содержанием металлов в грунтах курий, относящихся к бассейну верхнего течения р. Печоры. В отложениях курьи Кременная концентрация Mg ($t_{st} = 2,86$; $P < 0,01$), Cu ($t_{st} = 2,60$; $P < 0,01$) и Fe ($t_{st} = 2,20$; $P < 0,05$) выше, чем в иле Манской курьи, расположенной выше. Содержание Са, Zn, Al статистически одинаково в грунтах обоих водоемов. В иле курьи Кременная концен-

трация металлов статистически одинакова с таковой в ДО среднего течения р. Печоры. Исключение составил Zn, содержание которого выше ($t_{st} = 2,86$; $P < 0,01$) в речных отложениях вблизи и в районе пос. Якша (табл. 2).

На основе приведенных данных можно предположить, что основное поступление металлов в курьи и старицу в низовьях р. Б. Шайтановки происходит во время половодий, когда в них свободно поступает речная вода, а также талые и дождевые воды, несущие продукты разрушения берегов. Атмосферные осадки, промывая почвенную толщу и смывая с ее поверхности мелкие частицы, одновременно вовлекают в водную миграцию металлы, большая часть которых связана именно с тонкими почвенными частицами, образующими речные взвеси [14]. С уменьшением размера фракций осадков содержание практически всех металлов в них возрастает [10]. Металлы быстро переходят из растворенного состояния во взвеси, обладающие высокой сорбционной способ-

Таблица 2

Содержание металлов в ДО (мкг/г сух. массы)

Участок отбора пробы	Металлы							
	Ca	Zn	Cu	Mg	Fe	Al	Pb	Cd
Р. Печора								
Устье р. Гаревки	210,0 ± 14,0	110,0 ± 8,3	240,0 ± 18,8	130,0 ± 17,4	250,0 ± 26,1	220,0 ± 17,0	18,0 ± 6,9	14,0 ± 6,6
1,0 км ниже устья р. Б. Шайтановка	590,0 ± 20,9	110,0 ± 13,8	210,0 ± 15,4	160,0 ± 12,0	220,0 ± 14,2	230,0 ± 19,5	9,0 ± 6,3	5,0 ± 3,9
2,7 км выше пос. Якша	620,0 ± 15,7	270,0 ± 14,2	310,0 ± 23,9	240,0 ± 21,5	310,0 ± 19,2	200,0 ± 17,1	14,0 ± 6,3	2,0 ± 1,2
Р-н пос. Якша	580,0 ± 23,9	210,0 ± 18,0	260,0 ± 20,9	230,0 ± 18,4	310,0 ± 21,5	190,0 ± 16,2	21,0 ± 8,8	7,0 ± 4,0
Курьи								
Манская	610,0 ± 23,4	160,0 ± 19,1	250,0 ± 20,3	140,0 ± 22,3	290,0 ± 20,3	240,0 ± 24,9	11,0 ± 4,1	11,0 ± 4,0
Кременная	650,0 ± 18,4	190,0 ± 24,9	310,0 ± 12,2	240,0 ± 26,6	350,0 ± 18,4	240,0 ± 18,1	16,0 ± 7,8	9,0 ± 3,7
Р. Б. Шайтановка								
5,0 км выше устья	640,0 ± 28,1	140,0 ± 28,9	220,0 ± 17,4	190,0 ± 19,8	230,0 ± 20,7	320,0 ± 19,6	0	0
3,0 км выше устья	590,0 ± 19,6	130,0 ± 21,0	190,0 ± 21,9	120,0 ± 17,1	210,0 ± 14,2	180,0 ± 17,9	0	0
0,2 км выше устья	600,0 ± 19,6	240,0 ± 17,7	230,0 ± 16,3	180,0 ± 16,2	220,0 ± 15,8	150,0 ± 19,8	0	0
Стоянка лодок	590,0 ± 13,7	120,0 ± 15,7	200,0 ± 19,1	160,0 ± 23,9	210,0 ± 26,2	250,0 ± 24,9	0	0
Старица	1060,0 ± 107	630,0 ± 18,8	680,0 ± 16,5	450,0 ± 20,8	3700,0 ± 178	3720 ± 125	0	0
Р. Човью								
Р-н пос. В. Чов	240,0 ± 20,3	90,0 ± 13,2	90,0 ± 16,6	320,0 ± 29,5	1010,0 ± 90,4	1780,0 ± 94,6	0	30,0 ± 14,1

ностью. Поэтому отложения водоемов накапливают весь комплекс химических веществ, присутствующих в воде [15].

В курьях и старице вода застаивается, взвеси оседают и происходит накопление содержащихся в них металлов. Действительно, наиболее низкие значения удельной электропроводности воды отмечены в районах наиболее интенсивного осадконакопления (табл. 1). В курьях развивается водная, полуводная и околородная растительность, продукты распада которых оказываются в водоеме. Металлы сюда попадают с листвой, хвоей и т.д.

В илах р. Б. Шайтановки, в ее нижнем 5-километровом отрезке, содержание металлов примерно одинаково (табл. 2). Этот участок реки расположен на однородной заболоченной лесистой местности. Размываемые скальные породы зале-

гают выше. В грунте из точки 0,2 км выше устья отмечено более высокое содержание Zn, в осадках на 5-километровом участке и в районе стоянки лодок – Al. Это участки русла, куда попадают стоки из малых пойменных водоемов и находятся устья лесных ручьев. В иле старицы в низовьях р. Б. Шайтановки концентрация металлов особенно высока. Это, видимо, объясняется тем, что старица во время половодий заливается водами и р. Б. Шайтановки, и р. Печоры. В результате в ее ДО оказываются взвеси двух водотоков. Интересно, что в иле старицы не обнаружены Pb и Cd, отмеченные в грунтах русла р. Печоры и обеих курий (табл. 2).

В грунте среднего течения р. Човью концентрация Mg ($t_{st} = 3,30-5,90$; $P < 0,001$) выше, чем в илах верхнего течения р.

Печоры, русла р. Б. Шайтановки и куры Манская, содержание Fe ($t_{st} = 7,17$; $P < 0,001$) и Al ($t_{st} = 15,54$; $P < 0,001$) выше по сравнению со всеми исследованными пунктами бассейнов верхнего и среднего течения р. Печоры, за исключением ДО старицы в низовьях р. Б. Шайтановки. В илах р. Човью ниже концентрация Cu ($t_{st} = 3,30-5,90$; $P < 0,001$), содержание Zn ($t_{st} = 3,30-5,90$; $P < 0,001$) статистически одинаково с таковым в руслах Верхней Печоры и Б. Шайтановки. Содержание Ca ($t_{st} = 3,30-5,90$; $P < 0,001$) в грунте р. Човью такое же, как в иле в районе устья р. Гаревки и ниже, чем в отложениях бассейна р. Печоры (табл. 2).

Указанные различия участков сбора материала обуславливают разницу ранжированных рядов металлов из ДО изученных водоемов:

Р. Печора:

Курыя Манская — Ca > Fe ≥ Cu ≥ Al > Zn ≥ Mg >> Pb = Cd;

Русло р. Печоры в районе устья р. Гаревки — Fe = Cu = Al = Ca > Mg = Zn >> Pb = Cd;

Курыя Кременная — Ca > Fe ≥ Cu > Al = Mg > Zn >> Pb ≥ Cd;

1,0 км ниже устья р. Б. Шайтановки — Ca > Fe = Al = Cu > Mg > Zn > Pb = Cd;

Русло р. Печоры в 2,7 км выше пос. Якша — Ca > Fe = Cu > Zn ≥ Mg ≥ Al >> Pb > Cd;

Русло р. Печоры в районе пос. Якша — Ca > Fe ≥ Cu ≥ Mg ≥ Zn ≥ Al >> Pb > Cd;

Р. Б. Шайтановка:

5-й км — Ca >> Al > Fe > Cu > Mg > Zn;

3-й км — Ca >> Fe > Cu > Al > Zn > Mg;

0,2 км — Ca > Zn > Cu > Fe > Mg > Al;

Стоянка лодок — Ca > Al > Fe > Cu > Mg > Zn;

Старица — Fe = Al > Ca > Cu > Zn > Mg;

Р. Човью :

Al > Fe >> Mg > Ca > Zn = Cu >> Cd.

Исследованные ДО по набору металлов и их ранжированным рядам разбиваются на две группы — грунты р. Човью и бассейна р. Печоры. Последние, в свою очередь, делятся на илы Средней Печоры и курий (Манская, Кременная), отложения Верхней Печоры (р-н устья р. Гаревки) и бассейна р. Б. Шайтановки. ДО последнего водотока подразделяются на осадки старицы и русла реки. Эта классификация отложений бассейна р. Печоры и р. Човью отражает генетическую связь грунтов разных его участков и их кумулятивное происхождение.

Ключевые слова: металлы, донные отложения, заиление, геохимический фон

Установлено [3], что химический состав поверхностных вод территории формируется под влиянием ее геологического строения, климата, почвы, растительного покрова.

Содержание Ca в водах заповедника занимает ведущее место, что объясняется их обогащением известковыми водами, выходящими из-под подножия Пармы. В районе Верхней Печоры широко представлен кальцит (известковый шпат — минерал CaCO₃), нередко имеющий примеси Mg, Fe, Mn, Zn и др. Однако химизм вод Якшинского участка и участка Пармы, протяженностью от истока и до устья р. Б. Шайтановки, значительно отличается — например, по количеству Ca почти в 2 раза. Среди анионов преобладает ион SO₄²⁻ [16]. Поступление в поверхностные воды Zn и Cd, видимо, связано с разрушением и растворением сфалерита [(Zn, Cd) S], а Cu — халькоперита [CuFeS₂]. В близповерхностных условиях халькоперит неустойчив и в процессе выветривания довольно быстро разрушается с образованием вторичных минералов меди. Действительно, Печорский Урал имеет различные типы медных руденений, особенно связанных с микроклин-пертитовыми гранитами [17]. Представлен здесь и биотит (слюда, содержащая K, Al, Mg, Fe), важный породообразующий минерал гранитов, гранодиоритов, трахитов. Обычна в этих местах обыкновенная роговая обманка — сложный алюмосиликат Ca, содержащий Mg, Fe и др. [18].

В бассейне среднего течения р. Вычегды, куда относится р. Човью, широко распространены юрские и меловые отложения, к которым приурочены стратиграфически и генетически тесно связанные фосфориты и серный колчедан [17]. Здесь обычен апатит — полигенный минерал, часто имеющий примеси Mn, Fe, Al и др. В составе минералов илистой фракции преобладают бейделлит и феррибейделлит [19].

Знание природных концентраций тяжелых металлов в осадках рек дает возможность судить о состоянии чистоты или загрязненности территории. Тяжелые металлы, накопленные в илах, могут быть источником вторичного загрязнения поверхностных вод [20].

Сравним полученные концентрации тяжелых металлов со значением величины кларка, фоновыми концентрациями, официально установленными допустимыми уровнями и др. ранее полученными натуральными данными [21, 22], а также с системой стандартов, принятой в Нидерландах (цит. по [7]), где

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов в ДО, мкг/г сухой массы

Химические элементы	Содержание в ДО	Кларки литосферы ¹	Пресноводные ДО ²	Экологические нормативы (ПДК) и нормативы санации для ДО, принятые в Нидерландах	
				S ³	I ⁴
Fe	210–3700	46,5	43,5	-*	-
Cu	90–680	47,0	43,0	35	190
Zn	90–630	83,0	110,0	140	720
Pb	9–21	16,0	28,0	85	530
Cd	2–30	0,13	0,35	0,8	12

Примечание: *экологические нормативы (ПДК) и нормативы санации по Fe для ДО отсутствуют.

¹ – кларки литосферы [27].

² – пресноводные донные отложения, цит. по [6].

³ – экологические нормативы для ДО, принятые в Нидерландах.

⁴ – нормативы санации для ДО, принятые в Нидерландах

Валовое содержание тяжелых металлов в ДО в мкг/г приведено к единому стандартному образцу, содержащему 10 % органического вещества и 25 % частиц размером < 2 мкм.

Таблица 4

Коэффициент обогащения по кларку литосферы, пресноводным ДО, экологическим нормативам (ПДК) и нормативам санации для ДО

Химические элементы	Содержание в ДО (мкг/г сухой массы)	КО ¹	КО ²	КО ³	КО ⁴
Fe	210–3700	4,5–79,6	4,8–85,1	-*	-
Cu	90–680	1,9–14,5	2,1–15,8	2,6–19,4	0,5–3,6
Zn	90–630	1,1–7,6	0,8–5,7	0,6–4,5	0,1–0,9
Pb	9–21	0,5–1,3	0,3–0,7	0,1–0,3	0,02–0,04
Cd	2–30	15,4–230,1	5,7–85,7	2,5–37,5	0,02–2,5

Примечание: *экологические нормативы (ПДК) и нормативы санации по Fe для ДО, принятым в Нидерландах, отсутствуют.

¹ – КО, рассчитанные по кларкам литосферы [27].

² – КО, рассчитанные по пресноводным ДО, не подверженным антропогенному воздействию, цит. по [6].

³ – КО, рассчитанные по экологическим нормативам для ДО, принятым в Нидерландах.

⁴ – КО, рассчитанные по нормативам санации для ДО, принятым в Нидерландах.

существуют экологические нормативы, регламентирующие качество ДО, почв и грунтовых вод (табл. 3). Они приняты и опубликованы в 1993–1994 гг. В Нидерландах имеется два вида нормативов: «намеченный» (экологический) («Streewaarde» S) и «нормативы санации» («Interventiewaarde» I). В России ПДК тяжелых металлов в ДО пока не установлены.

Критерием «намеченного» (экологического) норматива является состояние экосистемы, при соблюдении которого ей не наносится ущерб. Превышение нормативов санации наносит вред окружающей среде и здоровью населения.

Уровнем загрязненности в этом методе служит коэффициент обогащения (КО),

показывающий, во сколько раз содержание тяжелых металлов в ДО превышает их кларковые, фоновые или ПДК значения и нормативы санации [6, 7].

В период исследований экологические нормативы содержания тяжелых металлов в грунтах водотоков бассейнов рек Печоры и Вычегды в случае расчета их относительно кларков литосферы и пресноводных грунтов, не подверженных антропогенному воздействию, превышены (табл. 4). Исключение составило содержание Pb, значительные концентрации которого отмечены только в осадках р. Печоры в районе пос. Якша, курье Кременная и устье р. Гаревки (табл. 2).

По другим источникам средние кларковые значения в земной коре для Cu составля-

ют 58 мкг/г [23]. В горных породах Cu содержится в количестве от 50 до 2000 мкг/г [24]. В гранито-гнейсах меди 35–50 мкг/г, хлоритовых сланцах 44–60 мкг/г, гипербазитовых породах с заметным сульфидным оруденением 200–300 мкг/г [25]. Источником поступления Cu выступают относительно свежие четвертичные отложения, в мелкоземистой части которых ее содержание близко или превышает кларковые значения для этого металла [25]. Однако в любом случае содержание меди в грунтах водоемов бассейна р. Печоры превышает приведенные значения ее концентрации в разных породах.

Превышение ПДК тяжелых металлов для ДО отмечено для Cu и Cd во всех пунктах сбора материала, для Zn в среднем течении р. Печоры, в р. Б. Шайтановке на участке 200 м выше устья и в старице, находящейся в низовьях последнего водотока.

Превышение нормативов санации тяжелых металлов для ДО зарегистрировано только для Cu и Cd. Для первого металла — во всех пунктах отбора проб в бассейне р. Печоры, что связано с природными особенностями региона, для второго — в р. Човью и, в значительно меньшей мере, в районе устья р. Гаревки.

Полученные данные показали наибольшее содержание металлов в осадках из старицы в низовьях р. Б. Шайтановки. О неблагоприятной экологической ситуации в этом участке бассейна верхнего течения р. Печоры сообщали и ранее [26].

Гольян, исследованный из этого места, поражен раковыми опухолями на 36,8 % [26] и даже 49,2 % [28]. Интересно, что в илах из этих мест отсутствуют Cd и Pb, металлы наиболее опасные для гидроэкосистем. Даже незначительные концентрации этих токсикантов способны вызывать необратимые функциональные нарушения, деформации, а иногда и смерть гидробионтов [29]. Наоборот, там, где эти металлы в грунтах зарегистрированы, пораженность гольяна пигментной меланомой не превышает 3 %, что характерно для экологически благополучных районов [30].

Заключение

Воды р. Печоры, курий, р. Б. Шайтановки, старицы и р. Човью имеют преимущественно гидрокарбонатно-кальциевый состав, по щелочно-кислотным условиям они слабокислые, нейтральные и слабощелочные. Это класс вод, к которому относится большинство природных вод суши.

Исследованные ДО по набору и концентрации металлов разбиваются на грунты р. Човью и бассейна р. Печоры. Последние делятся на осадки Средней Печоры и курий (Манская, Кременная), грунты Верхней Печоры (р-н устья р. Гаревки, 1 км ниже устья р. Б. Шайтановки) и илы бассейна р. Б.

Шайтановки. Отложения р. Б. Шайтановки подразделяются на грунты русла реки и старицы. Эта классификация ДО отражает их генетическую связь икумулятивное происхождение.

Показано, что с увеличением заиленности отложений концентрация металлов в них возрастает. Особенно высоко содержание металлов в ДО водоемов с замедленным стоком. Наибольшая их концентрация отмечена в осадках старицы в низовьях р. Б. Шайтановки, в районе которой зарегистрирована неблагоприятная экологическая ситуация. В илах из старицы отсутствуют Cd и Pb — металлы, наиболее опасные для гидроэкосистем. Однако в грунтах экологически благополучных районов они зарегистрированы.

Литература

1. Кашулин Н.А. Влияние цветной металлургии на состояние субарктических пресноводных экосистем / Н.А. Кашулин, В.А. Даувадьгер, С.С. Сандимиров, П.М. Терентьев, Д.Б. Денисов // Цветные металлы. 2011. №11. С. 71–75.
2. Волгин Д.А. Фоновый уровень и содержание тяжелых металлов в почвенном покрове Московской области // Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета» (www.evestnik.mgou.ru). 2011. Сер. География. №1. С. 26–33.
3. Уварова В.И. Гидрохимическая характеристика водотоков Нижней Оби // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. 2011. №11. С. 132–142.
4. Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 303 с.
5. Методические рекомендации по обследованию и картографированию почвенного покрова по уровням загрязнения промышленными выбросами. Сост. И.Г. Важенин / М.: Изд-во Почвенного института им. В.В. Докучаева, 1987. 25 с.
6. Галатова Е.А. Особенности накопления и распределения экотоксикантов в донных отложениях и водорослях / Е.А. Галатова, А.Ю. Шестаков, Г.Д. Капанадзе // Биомедицина. 2010. №5. С. 58–62
7. Голинская Л.В. Оценка содержания ряда металлов в донных отложениях водоемов восточного Оренбуржья // Вестник ОГУ. 2009. №6 (100). С. 558–559.
8. Денисова А.И. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды / А.И. Денисова, Е.П. Нахшина, Б.И. Новиков, А.К. Рябов Киев.: Наук. думка, 1987. 162 с.
9. Борзенков А.А. Формирование техногенных донных отложений и их влияние на гидробионты / А.А. Борзенков, М.В. Кумани, Д.И. Лукьянчиков // Геология, география и глобальная энергия. 2009. №4 (35). С. 179–183.
10. Хажеева З.И. Особенности накопления тяжелых металлов в воде, донных отложениях и биоте залива Черкалов сор оз. Байкал / З.И. Хажеева, Н.М. Пронин, Л.Д. Раднаева,

- Ж.Н. Дугаров, С.Д. Урбазаева // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С. 95–102.
11. Сорокина О.А. Химический состав донных отложений среднего течения р. Амур / О.А. Сорокина, Н.В. Зарубина // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30. №5. С. 105–113.
 12. Соловых Г.Н. Эколого-химический мониторинг состояния донных отложений водных экосистем на территории Оренбургской области / Г.Н. Соловых, Л.В. Голинская, Е.М. Нефедова, Е.А. Кануникова // Вестник ОГУ. 2011. №12 (131). С. 242–244.
 13. Власова Т.А. Гидрохимия главных рек Коми АССР. Сыктывкар: Коми науч. центр УрО АН СССР, 1988. 152 с.
 14. Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. 2004. №7. С. 35–39
 15. Кужина Г.Ш. Исследование загрязнения тяжелыми металлами донных отложений верхнего течения р. Урал / Г.Ш. Кужина, С.И. Янтурин // Вестник ОГУ. 2009. №6 (100). С. 582–584.
 16. Ефимова З.С. Связь растительности с химизмом вод на некоторых болотах заповедника / З.С. Ефимова, А.П. Сокол // Тр. Печоро-Ильчского гос. заповедника. Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1976. Вып. 13. С. 58–65.
 17. Производительность сил Коми АССР. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 464 с.
 18. Варсанюфьева В.А. Геологическое строение территории Печоро-Бьльчского государственного заповедника // Тр. Печоро-Ильчского гос. заповедника. Вып. 1. М.: Главное управление по заповедникам при СНК РСФСР, 1940. 298 с.
 19. Природа Сыктывкара и окрестностей. Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1972. 170 с.
 20. Даувальтер В.А. Оценка баланса тяжелых металлов (Ni и Cu) на водосборе субарктического озера (на примере Чунозера) / В.А. Даувальтер, Н.А. Кашулин, С.С. Сандимиров, Н.Е. Раткин // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12. №3. С. 507–515.
 21. Линник П.Н. Донные отложения водоёмов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжёлых металлов // Гидробиол. журн. 1999. Т. 35. №2. С. 97–107.
 22. Фоновое содержание микроэлементов в природных средах (по мировым данным) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеиздат, 1989. Вып. 5. С. 4–30.
 23. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеивание. М.: Мысль, 1983. 256 с.
 24. Сидоренко Г.И. Никель (Гигиенические аспекты охраны окружающей среды) / Г.И. Сидоренко, А.И. Ицкова // АМН СССР. М.: Медицина, 1980. 187 с.
 25. Ежов А.Ю. Медь и никель в ландшафтах северо-запада Кольского полуострова // Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета» (www.evestnik.mgou.ru). Сер. География. 2011. №2. С. 27–32.
 26. Доровских Г.Н. Локализация и встречаемость опухолей у гольяна *Phoxinus phoxinus* (L.) из бассейнов рек Северной Двины и Печоры // Вестник Сыктывкарского университета. Серия 2. Биология, геология, химия, экология / Отв. ред. Г.Н. Доровских. Сыктывкар: Сыктывкарский госуниверситет, 2012. Вып. 2. С. 44–52.
 27. Виноградов А.П. Химический элементарный состав планктона Черного, Азовского и Каспийского морей // Биохимия морских организмов. Киев: Наук. думка, 1967. С. 70–83.
 28. Доровских Г.Н. Встречаемость опухолей у гольяна *Phoxinus phoxinus* (L.) в бассейне Верхней и Средней Печоры / Г.Н. Доровских, Л.Е. Гаврилина, А.А. Ситар, В.В. Мазур // Рыбоводство и рыбное хозяйство. 2013. №2. С. 78–87.
 29. Мур Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах / Мур Дж. В., Рамамурти С. М.: Мир, 1987. 285 с.
 30. Ильницкий А.П. Канцерогенные вещества в водной среде / А.П. Ильницкий, А.А. Королёв, В.В. Худолей. М.: Наука, 1994. 222 с.

G.N. Dorovskikh, V.V. Mazur

METAL CONTENT OF BOTTOM SEDIMENTS OF THE PECHORARIVER AND THE VYCHEGDA RIVER

The article considers data on chemical composition of bottom (benthic) sediments in the Pechora River and the Chovju River and data on a pollution level of the bottom sediments with metals during summer period in 2009–2010 are cited.

Key words: metals, bottom sediments, siltation, geochemical background

ИССЛЕДОВАНИЕ токсичности СТОЧНЫХ ВОД, ПОСТУПАЮЩИХ в Новосибирское ВОДОХРАНИЛИЩЕ

Проведен анализ основных источников поступления химических веществ в воды Новосибирского водохранилища. Получена оценка степени очистки сточных вод, поступающих в водохранилище с очистных сооружений г. Каменьна-Оби и пгт. Ордынское, методами биотестирования.

Введение

Новосибирское вдхр., расположенное на юге Западной Сибири,— природно-техногенная система, созданная в середине XX в. в бассейне Верхней Оби. Новосибирское вдхр. на р. Оби (рис. 1) — самый крупный искусственный водоем на территории Западной Сибири. Проблема качества воды в водохранилище стала особенно актуальна в последние годы, когда возросла его роль как источника питьевого водоснабжения. Это потребовало весьма серьезного анализа не только рационального количественного распределения воды, но и глубокого изучения ее качественного состава [1]. Среди источников поступления химических веществ в Новосибирское вдхр. особую опасность вызывают сточные воды предприятий, расположенных в его бассейне. Это связано с возможным влиянием загрязняющих токсичных веществ на экосистему водоема. Именно поэтому особое значение приобретают исследования качества воды Новосибирского вдхр. и источников поступления в него химических веществ.

В последнее время все большее значение приобретают методы прямой оценки токсичности водной среды, т.е. биотестирование качества воды с помощью чувствительных гидробионтов. Возможности биотестов в этой области исключительно велики. Есть все основания полагать, что по мере обработки и унификации биотестов (особенно на основе использования наиболее удобных и доступных для работы в любой лаборато-

А.В. Брянская*,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук

С.Я. Двуреченская,

кандидат химических наук, доцент, Ученый секретарь Новосибирского филиала ФГБУН Института водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук,

А.В. Пузанов,

доктор биологических наук, профессор, заместитель директора, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

рии мелких видов и форм гидробионтов) они прочно войдут в арсенал средств контроля загрязнения и существенно сократят объем трудоёмких и дорогостоящих анализов сточных вод химическими и аппаратными методами. При этом будет решена одна из главных задач борьбы за чистоту водоёмов — контроль источников загрязнения по биологическим показателям.

Очистные сооружения (ОС) г. Каменьна-Оби и пгт. Ордынское принимают хозяйственно-бытовые и промышленные сточные воды, которые после очистки сбрасываются в Новосибирское вдхр. В случае сброса недостаточно очищенных стоков содержащиеся в них загрязняющие вещества могут привести к ухудшению экологического состояния водоема, снижению его способности к самоочищению. В связи с этим целью данной работы явилась оценка степени очистки сточных вод, поступающих в Новосибирское вдхр. с ОС г. Каменьна-Оби и пгт. Ордынское, методами биотестирования.

Материалы и методы исследования

Пробы воды отбирались на ОС на входе и на выпуске вод. Химико-аналитические работы по определению основных гидрохимических параметров выполнялись в аккредитованном отделе по контролю качества природных и сточных вод ФГУ «ВерхнеОбьрегионводхоз» по стандартным методикам анализа пресных вод, т.е. по официально издаваемым методикам выполнения измерений для целей государственного и производственного контроля в области природопользования и охраны окружающей среды в соответствии с ПНД Ф (Перечень нормативной документации. Федеральный) согласно Перечню методик, внесенных в государственный реестр методик количественного химического анализа [2]. Анализ содержания тяжелых металлов проведен атомно-абсорбционным методом в Институте геологии и минералогии СО РАН.

*Адрес для корреспонденции: BAL412003@mail.ru



Рис. 1. Схема Новосибирского вдхр.

Методика биотестирования

Для оценки токсичности сточных вод была подобрана трехкомпонентная тест-система, состоящая из организмов различных трофических уровней. Тест-система состояла из прокариотических и эукариотических организмов, хорошо растущих в лабораторных условиях и обладающих высокой чувствительностью к наиболее распространенным загрязнителям природной среды — *Escherichia coli*, *Chlorella vulgaris*, *Avena sativa*. Все перечисленные компоненты давно и достаточно широко применяются для биотестирования [3-8]. Для оценки степени токсичности исследуемых образцов были использованы специальные методы, учитывающие особенности биологии и физиологии тест-организмов. Определение токсической активности исследуемых растворов по отношению *E. coli* проводили диско-диффузионным методом [9], для семян овса использовали методику [10]. Тест на хлорелле проводили по методике, описанной в [7]. Все эксперименты проводили в трехкратной повторности с соблюдением стерильности. Для получения сопоставимых результатов по итогам тестирования рассчитывали индекс токсичности (ИТФ) оцениваемого фактора для каждого тест-организма: $ИТФ = ТФ_o / ТФ_k$, где $ТФ_o$ — значение регистрируемой тест-функции в опыте, $ТФ_k$ — в контроле. Величина ИТФ изменяется от 0 до М, где М — любая положительная величина. По полученному среднему значению ИТФ определяли класс токсичности каждого исследуемого раствора [10].

С.Е. Пельтек,

кандидат биологических наук, заместитель директора, ФГБУН Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук

Результаты и их обсуждение

Характеристика объекта исследований

Основное питание водохранилища происходит через входной створ в районе г. Камень-на-Оби (более 95 %) (рис. 1).

На боковую приточность в пределах самого водоема приходится менее 5 % годовой величины притока. Химический состав воды в Новосибирском вдхр. формируется, в основном, за счет основного притока р. Оби. Поступление химических веществ с водой р. Оби в приходной статье баланса является преобладающим (93-95 %) [11]. Нами проанализированы основные источники поступления химических веществ в воды водохранилища [12]. Показано, что даже самый крупный приток Новосибирского вдхр. — р. Бердь, не вносит ощутимого вклада в формирование химического состава воды водохранилища. Столь же невелики и гидрогеохимические потоки, ибо подземный годовой водообмен Новосибирского вдхр. составляет не более 1 % от полного его объема. Еще одним источником поступления химических веществ в воды Новосибирского вдхр. может быть поступление веществ при обрушении берегов. Сравнительный анализ проб воды, отобранных в местах наиболее заметной абразии — в районе п. Сосновка и в районе с укрепленными берегами — п. Ленинское (рассматриваемом как фоновый, где берегозащитные сооружения были введены в эксплуатацию в 2006 г.) за период 2006-2010 гг. показал, что химический состав воды отличается незначительно [12].

Таблица 1

Значения ИТФ и общая токсичность образцов с ОС

ОС	ИТФ по <i>Escherichia coli</i>	ИТФ по <i>Chlorella vulgaris</i>	ИТФ по <i>Avena sativa</i>	Общая токсичность (ИТФ ср)	Класс токсичности	pH
пгт. Ордынское (вход)	0,6	0,22	1,05	0,62	III – средняя	7,5
пгт. Ордынское (выход)	1,0	1,03	0,9	0,98	V – норма	7,5
г. Камень-на-Оби (вход)	1,1	1,72	1,05	1,29	VI – стимуляция	7,9
г. Камень-на-Оби (выход)	1,0	0,95	0,95	0,97	V – норма	7,1

Оценка поступления такого приоритетного для Новосибирского вдхр. загрязняющего вещества, как нефтепродукты, показала, что его приток с берегов вряд ли превысит 4-4,5 т в год, тогда как через створ в районе г. Камень-на-Оби поступает в год более 800 т, что также говорит об относительной малости и этого источника загрязнений [13]. По данным 2-ТП (водхоз) не внесут ощутимого вклада в загрязнение воды Новосибирского вдхр. и сбросы предприятий.

Результаты биотестов

По отношению к прокариотам тестируемые пробы ОС г. Камень-на-Оби (вход) являлись стимулирующими, пробы ОС пгт. Ордынское (вход) – ингибирующими. Пробы, прошедшие очистку, давали эффект в пределах нормы (табл. 3). Пробы ОС г. Камень-на-Оби (вход) оказывали стимулирующее действие на все компоненты тест-системы. Пробы ОС пгт. Ордынское (вход) стимулировали рост высших растений, но при этом угнетали рост бактерий и водорослей.

В данном эксперименте прокариоты оказались чувствительны к комплексу веществ, имеющихся в пробах. В табл. 1 приведены результаты оценки токсичности образцов сточных вод до и после их очистки.

В табл. 2 представлены результаты химических анализов проб воды по тем хими-

ческим показателям, по которым выявлены существенные различия.

Известно, что углеводороды влияют на рост и некоторые функции тест-организмов. Так, всхожесть семян овса при биотестировании сред с содержанием нефти 0,5, 5 и 10 % уменьшается в 1,3-1,5 раза, всхожесть семян редьки в 2-2,6 раза [14]. По данным [15] для хлореллы установлена статистически значимая линейная зависимость между данными биотестирования экологического состояния поверхностных вод и результатами физико-химических методов анализов. Выявлена зависимость от концентрации нефтепродуктов в почве таких параметров, как всхожесть семян, вес и длина проростков, развитие корневых волосков. Отмечено, что при массовой доле нефтепродуктов 1 % фитотоксический эффект практически незаметен. В то же время при более высоких концентрациях наблюдалось значительное отставание всхожести семян и развития растений от контрольных параметров. Наиболее выраженный фитотоксический эффект наблюдался при использовании почвы, недавно подвергшейся нефтяному загрязнению [16]. Несмотря на то, что в нашем эксперименте каждый из перечисленных тест-объектов достаточно стабильно реагировал на изменение концентрации загрязняющих веществ и теоретически позволял достаточно точно определить степень загрязнения, часто реакции разных тест-объектов не совпадали. Вероятно, это связано с тем, что одни и те же вещества могут быть более токсичны для

Таблица 2

Результаты химических анализов проб воды с ОС

Проба/Ингредиент	БПК ₅ , мг/дм ³	ХПК, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³	Поверхностно-активные в-ва, мг/дм ³	Zn, мкг/дм ³
г. Камень-на-Оби (вход)	23,1	109,2	0,37	0,317	50
г. Камень-на-Оби (выход)	7,7	19,6	0,104	0,076	12
пгт. Ордынское (вход)	42,7	170,9	1,11	1,86	276
пгт. Ордынское (выход)	14,35	76,0	0,183	0,125	35

одних организмов и менее или нетоксичны для других [17].

Согласно исследованиям интегральной токсичности водной среды, загрязненной нефтепродуктами, именно экспресс-методы выявляют первичную негативную реакцию клеток тест-культуры на анализируемую среду. Более длительный ростовой бактериальный тест не дает столь однозначных результатов. В опытах наблюдается как стимулирующее, так и ингибирующее влияние среды после биодеструкции на тест-культуру. Это свидетельствует о сложности процессов, происходящих при биодеструкции, и о возможной адаптации (выживании и размножении) бактериальных клеток к таким средам. Апробация методики оценки интегральной токсичности загрязненной почвы с использованием высших растений на модельном загрязнении почвы нефтью и дизельным топливом [18] показала, что по чувствительности к таким загрязнениям ряд огородных культур (горчица, салат, укроп) превосходит злаковые (овес, рожь, ячмень). При этом токсичность поллютантов проявляется как в уменьшении всхожести семян, так и в снижении таких показателей роста растений, как длина проростков и корней, а также сухой массы наземной части растений. При использовании в качестве тест-организма горчицы наблюдали заметное снижение токсичности почвы после биодеструкции загрязняющего ее дизельного топлива [18].

В результате проведенных экспериментов установлено, что пробы сточных вод, прошедшие очистку, по ИТФ каждого тест-объекта и по среднему ИТФ относились к V классу токсичности (норма). Пробы, поступающие в ОС г. Камень-на-Оби во всех случаях оказывали стимулирующий эффект (VI класс токсичности). При этом данная проба воды до очистки стимулировала рост хлореллы интенсивнее, чем после очистки. Средний ИТФ проб ОС пос. Ордынское на выходе соответствовал норме, на входе — средней токсичности. Сопоставление данных по биотестированию и химическому составу исследуемых проб (табл. 1 и 2) позволяет сделать вывод, что наибольшая токсичность воды на входе на ОС в пгт. Ордынское может быть обусловлена большим по сравнению с другими пробами содержанием легкоокисляемых органических веществ (по величинам БПК₅), нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, ионов металлов, например, Zn.

Авторы выражают благодарность директору ФГУ «ВерхнеОбьрегионводхоз» А.К.Тризно и начальнику отдела по контролю качества природных и сточных вод Т.М.Булычевой за предоставление результатов химических анализов проб воды.

Работа поддержана Интеграционными проектами СО РАН №31, 73, 93 и 94.

Литература

1. Савкин В.М. Эколого-географические изменения в бассейнах рек Западной Сибири (при крупномасштабных водохозяйственных мероприятиях). Новосибирск: Наука, 2000. 152 с.
2. Перечень методик, внесенных в государственный реестр методик количественного химического анализа (на 01.02.2009 г.) / Часть I. количественный химический анализ вод. Электронный ресурс: http://www.gosnadzor.ru/about/p_1.doc.
3. Norberg-King T.J. Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase I toxicity characterization procedure / T.J. Norberg-King, D.I. Mount, E.J. Durhan, G.T. Ankley, L.P. Burkhard, J.R. Amato, M.T. Lukasewycz, M.K. Schubauer-Berigan, L. Anderson-Carnahan // United States Environment Protection Agency. EPA/600/6-91/003: Washington DC, 1991. P. 86.
4. Arkhipchuk V.V. Toxicity assessment of water samples with a set of animal and plant bioassays: experience of the ukrainian participation in the watertox program / V.V. Arkhipchuk, V.D. Romanenko, M.V. Malinovskaya, L.S. Kipnis, V.D. Solomatina, Yu.G. Krot // Ukrainian Experience on WaterTox Program. 2000. V. 15. №4. P. 277- 286.
5. Шеховцова Т.Н. Биологические методы анализа // Биология. 2000. Т. 6. №11. С. 17-21.
6. Michael F.E. Aquatic toxicity testing: understanding and implementing your testing requirement / F.E. Michael, W.G. Ross, A.W. Klimek // N.C. Division of Water Quality. 2001. P. 2-10. Электронный ресурс: http://portal.ncdenr.org/c/document_library/get_file?uuid=94dc8eff-9bbf-43bc-87f3-885ae6cc886ba&groupId=38364.
7. Методика определения токсичности питьевых, природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* beijer). М.: Мин. охраны окруж. среды РФ 2007. 45 с.
8. Kaza M. Toxicity assessment of water samples from rivers in central poland using a battery of microbiotests — a pilot study / M. Kaza, J. Mankiewicz-Boczek, K. Izydorczyk, J. Sawicki // Pol. J. Environ. Stud. 2007. V. 16. №1. P. 81-89.

9. Нетрусов А.И. Практикум по микробиологии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.И. Нетрусов, М.А. Егорова, Л.М. Захарчук. М.: ИЦ Академия. 2005. 608 с.
10. Кабиров Р.Р. Разработка и использование многокомпонентной тест – системы для оценки токсичности почвенного покрова городской территории / Р.Р. Кабиров, А.Р. Сагитова, Н.В. Суханова // Экология. 1997. №6. С. 408–411.
11. Подлипский Ю.И. К вопросу организации и некоторые итоги комплексных исследований Новосибирского водохранилища. В кн.: Комплексные исследования Новосибирского водохранилища // Тр. Западно-Сибирского регионального научно-исследовательского института, 1985. Вып. 70. С. 3-16.
12. Двуреченская С.Я. Анализ роли различных источников поступления химических веществ в воды Новосибирского водохранилища // Сибирский экологический журнал. 2012. №4. С. 473-478.
13. Булычева Т.М. Влияние абразии берегов на качество воды Новосибирского водохранилища / Т.М. Булычева, С.Я. Двуреченская, В.М. Савкин, А.К. Тризно // Тр. 2-й Междунар. конф. «Создание и использование искусственных земельных участков на берегах и акватории водоемов». Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 108-111.
14. Пермяков Н.Н. Биопрепараты, как технология очистки почв при ликвидации нефтяных загрязнений // Мат. IV Междунар. студ. электрон. науч. конф. «Студенческий научный форум», 2012. Электронный ресурс: <http://www.rae.ru/forum2012/pdf/3042.pdf>.
15. Беднаржевский С.С. Системный анализ экологического состояния поверхностных вод в районах нефтедобычи с применением биотестирования / С.С. Беднаржевский, Е.С. Захариков, Н.А. Радченко, В.А. Суздальцев, Н.Г. Шевченко // Вестник новых медицинских технологий. 2010. №1. Электронный ресурс: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2010-1/2332.pdf>.
16. Киреева Н.А. Комплексное биотестирование нефтезагрязненных почв / Н.А. Киреева, Т.Р. Кабиров, И.Е. Дубовик // Теоретическая и прикладная экология. 2007. №1. С. 65-69.
17. Маячкина Н.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки / Н.В. Маячкина, М.В. Чугунова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2009. №1. С. 84-93.
18. Холоденко В.П. Разработка биотехнологических методов ликвидации нефтяных загрязнений окружающей среды / В.П. Холоденко, В.А. Чугунов, С.К. Жиглецова, В.Б. Родин, З.М. Ермоленко, В.М. Фомченков, И.А. Ирхина, В.С. Кобелев, В.Я. Волков // Российский химический журнал. 2001. Т. 45. №5-6. С. 135-141.

A.V. Bryanskaya, S.Ya. Dvurechenskaya, A.V. Puzanov, S.E. Peltek

STUDY OF TOXICITY OF WASTEWATER COMING TO THE NOVOSIBIRSK RESERVOIR

Analysis of basic sources of coming chemicals to the Novosibirsk Reservoir is carried out. Treatment rate of waste water coming to the reservoir from treatment facilities of the Kamen town and the Ordynskoe urban settlement was estimated by biotesting.

Key words: toxicity, Novosibirsk Reservoir, biotesting

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОД оз. БАЙКАЛ

Рассматривается проблема оценки состояния вод оз. Байкал по данным гидрохимического мониторинга. Отмечается, что существующая нормативная база и совокупность данных из научных публикаций не позволяют сформировать обоснованные критерии обнаружения аномалий в водной среде уникального природного объекта. Предлагаются значения ряда физических, химических и физико-химических параметров, характерных для природного состояния вод. Приводится система критериев, выраженная в виде классов атрибутов ГИС, основанная на региональном фоне и пригодная для интерпретации результатов мониторинга.

Введение

Работы по созданию систем экологического мониторинга для Байкальской природной территории ведутся на протяжении последних 15-20 лет. В настоящее время они проводятся на основе внедрения современных информационных технологий — создания региональных банков данных наблюдений и многопользовательских информационных систем доступа к ним в рамках единого картографического пространства. Несмотря на различия предлагаемых средств и технологий, эти системы имеют одно общее свойство — основным способом является визуальное представление результатов мониторинга, призванное отражать аномальное состояние водной среды в картографическом виде. Значения мониторируемых параметров должны быть визуализированы цветом или знаком в соответствии с системой критериев, на основании которой принимается решение о характерном или нехарактерном для природной среды геосистемы значении наблюдаемого показателя в конкретной точке. Представляется, что для согласованной интерпретации данных, полученных из различных источников, специали-

стами, относящимися к разным структурам, должна быть использована единая система оценок состояния окружающей среды, включающая наиболее распространенные параметры.

В статье предлагается система критериев качества водной среды оз. Байкал, пригодная для интерпретации данных гидрохимического мониторинга озера, и, в первую очередь, ориентированная на системы наблюдения Росгидромета и Росводресурсов.

Материалы и методы исследования

Данные, на основе которых сформированы предлагаемые классы атрибутов, были получены в рамках программы государственного мониторинга вод оз. Байкал, выполняемой подразделением Федерального агентства водных ресурсов — ФГБУ Востсибрегионводхоз в 2009–2012 гг. В соответствии с Договором о творческом сотрудничестве между данной организацией и Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН производились работы по совершенствованию существующей системы наблюдений, связанные с созданием распределенной геоинформационной системы (ГИС), решающей задачи сбора, обработки и представления гидрогеохимических данных.

В связи со слабо развитой береговой инфраструктурой и значительными размерами объекта, для ведения гидрохимического мониторинга озера применяются специально оборудованные научно-исследовательские суда, в том числе судно «Исток», оборудованное для выполнения инситу мониторинга (измерения тринадцати химических и физических параметров поверхностного слоя воды в процессе движения судна). В табл. 1 приведены автоматизировано определяемые показатели и характеристики методик судовой лаборатории [1]. Метод химического анализа — фотометрия в точно-инжекционном режиме.

А.В. Паршин*,
кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

С.А. Шестаков,
аспирант, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

*Адрес для корреспонденции: sarhin@geo.istu.edu

Таблица 1

Показатели и характеристики методик судовой лаборатории

Сокращение	Полное наименование (ед. изм.)	Диапазон	Погрешность
T	Температура, °C	0-35	±0,1
Цветность	Цветность (град.)	5-10	50 %
		10-70	10 %
O ₂	Растворенный кислород (мг/л)	0-16	±0,4
pH	Водородный показатель (ед. pH)	2-12	±0,1
NO ₂ ⁻	Нитрит-ион (мг/дм ³)	0,02-0,5	25 %
NO ₃ ⁻	Нитрат-ион (мг/дм ³)	0,1-5,0	20 %
		0,02 до 0,1	50 %
NH ₄ ⁺	Аммоний-ион (мг/дм ³)	0,1 до 0,8	25 %
Cl ⁻	Хлорид-ион (мг/дм ³)	0,4 – 5,0	25 %
SO ₄ ²⁻	Сульфат-ион (мг/дм ³)	5-200	20 %
PO ₄ ³⁻	Фосфат-ион (мг/дм ³)	0,01 – 0,05	20 %
Fe	Железо-общее (мг/дм ³)	0,05-1,0	20 %
УЭП	Удельная электропроводимость (См/м)	0,005-6,5	±3 %
Eh	Окисл.восст.потенциал (мВ)	-700 – +1200	±10

Схема мониторинга основана на получении, картировании и сравнении с нормативами значений ряда химических и физических характеристик приповерхностного слоя вод по всей акватории озера, с целью выявления изменений их концентраций относительно фоновых, и, таким образом, выявление и документирование изменений в природной среде с последующим их анализом. В связи с ориентацией программы наблюдений на выявление фактов антропогенных воздействий на экосистему озера, наблюдения ведутся преимущественно в прибрежной зоне (на расстоянии 50-300 м от берега, если это возможно). Для автоматизированной системы анализа забортная вода с глубины 1-2 м непрерывно поступает в гидрохимическую лабораторию на сенсоры измерительного комплекса. В зависимости от методики измерений конкретного показателя, один раз в несколько секунд (или минут) осуществляется анализ пробы. В точках установленной сети наблюдений осуществляется дополнительный отбор проб с их последующей консервацией. Полученные таким образом пробы доставляются в стационарную лабораторию химического анализа водной среды ФГБУ Востсибрегионводхоз», аккредитованную в системе ВГАЛ, где производится их анализ более чем на 40 показателей на более точном аналитическом оборудовании (относительная погрешность измерений для всей совокупности методов около 10%).

К.В. Чудненко, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией физико-химического моделирования, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
Е.П. Савельев, главный специалист, ФГБУ Востсибрегионводхоз

Отбор и консервация проб проводятся в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.1.5.05 – 85 «Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков», ГОСТ 17.1.5.04 – 81 «Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод». Таким образом, обеспечивается контроль качества выполненных судовым измерительным комплексом анализов и определение сходимости результатов. Кроме того, двухступенчатая схема «Инситный анализ на 13 показателей – Лабораторный анализ» позволяет обнаружить воздействие средствами мобильного комплекса, а затем определить его источник и природу с помощью высокоточного анализа в стационарной лаборатории. Набор показателей для инситного анализа является по сути стандартным и позволяет обнаружить факты типичных хозяйственных воздействий, поскольку такие вещества как сульфат-ион и хлорид-ион являются информативными индикаторами загрязнения водной среды, связанными с промышленными и бытовыми стоками. Вещества азотной группы, в связи с их быстрой окисляемостью, представляют собой прекрасное средство для обнаружения источников постоянных загрязнений, связанных с бытовыми отходами, туризмом и т.п. Действующая система наблюдений в первую очередь направлена на контроль хозяйственной деятельности человека на

Таблица 2

Фоновые концентрации и ПДК для некоторых веществ по данным различных исследователей, мг/дм³

Определяемый компонент	Концентрация (источник)	ПДК 88 [8]	ПДКрыбхоз
Хлорид-ионы (Cl ⁻)	0,4 [3]	30	300
	0,6 [4]		
	0,8 [5]		
Сульфат-ионы (SO ₄ ²⁻)	3,9-6,5 [4]	10	100
	5,5 ¹ [3]		
	5,33 [6]		
Нитрат-ионы (NO ₃ ⁻)	0,4 [7]	5	40
	0,3-0,5 [4]		
	0,1 [3]		
Фосфат-ионы (PO ₄ ³⁻)	0,02–0,06 [4]	0.04	0.2
	0,015 [3]		

Байкальской природной территории, и используемая система показателей позволяет обнаруживать случаи экологических правонарушений с достаточной эффективностью.

В рамках геоинформационного подхода к совершенствованию системы мониторинга водной среды оз. Байкал, итоговые результаты наблюдений должны быть доступны пользователям для анализа в виде таблиц, диаграмм и визуально-картографических представлений значений параметров в точке наблюдений (картограмм). Важнейшим информационным материалом при этом являются пространственные представления результатов наблюдений. Картограммы являются экспресс-характеристикой состава вод и предназначены, в первую очередь, для оперативного информирования органов экологического контроля; они должны достоверно отражать состояние природной среды с явным визуальным выделением аномальных зон.

При первой попытке формирования такой системы критериев для разрабатываемой ГИС авторы столкнулись с проблемой отсутствия гидро-физико-химической информации, признанной достоверной на государственном уровне и принятой научным сообществом. Аналогична ситуация с нормами предельно допустимых концентраций для вод озера — в связи с отсутствием действующих региональных норм ПДК, юридическим основанием для осуществления экологического контроля является Приказ №20 Федерального агентства по рыболовству от

18.01.2010 г. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (далее ПДКрыбхоз) [2]. Приведенные в этом документе нормы не могут служить критерием выявления аномальных состояний среды, поскольку в десятки и сотни раз отличаются от фоновых для оз. Байкал (табл. 2).

В таком случае отправной точкой для построения классов атрибутов могут являться только фоновые концентрации веществ в природной среде, полученные из научных публикаций. Однако из табл. 2 заметно, что требуемое единообразие в научных воззрениях, позволяющее определиться с «природными» химическими характеристиками водной среды, в настоящее время отсутствует — концентрации одного и того же вещества по данным различных исследователей могут варьироваться в широких пределах и даже отличаться в несколько раз.

Бесперспективной оказалась попытка обратиться к опыту предшественников. К примеру, результаты наблюдений ФГУП «ВостСибНИИГГиМС» 2003-2007 гг. классифицировались относительно данных из различных научных публикаций, выбор конкретного источника при этом не был как-либо обоснован. Используемые в тех же работах в качестве ПДК для вод Байкала «Нормы допустимых воздействий на экологическую систему оз. Байкал (на период 1987-1995 гг.). Основные требования» (ПДК88) не имеют в данный момент юридической силы, в связи с чем государственный экологический контроль на их основе не возможен. Однако необходимо отметить данный документ как один из наиболее достоверных нормативных источников и экологических ориентиров для региональной экосистемы, поскольку приведенные в нем ПДК были получены, в том числе, и в результате экотоксикологических экспериментов над байкальской биотой. В связи с этим, в созданной системе классов атрибутов ГИС ПДК88 используются при определении нижней границы «опасного» класса.

Исходя из вышесказанного, в связи с отсутствием необходимого единообразия в научных воззрениях, а также отсутствием применимых для уникального природного объекта нормативов ПДК, разработка научно обоснованных классов качества водной среды озера на основе данных научных

публикаций была невозможна. Таким образом, необходимо было в ходе мониторинга получить достоверные данные о химическом составе поверхностных вод, провести анализ взаимного соответствия всего имеющегося набора данных, отвергнуть явно несогласованные с остальными результаты, и уже на основе всей совокупности наиболее достоверных данных (собственных, литературных, нормативных) разработать классы атрибутов.

Результаты и их обсуждение

Программа мониторинга, реализуемая ФГБУ Востсибрегионводхоз, оперирует двумя типами сенсоров, поставляющих гидрофизикохимическую информацию: судовая лаборатория (инситный фотометрический анализ) и точечный пробоотбор с последующим анализом в стационарной лаборатории. При формировании классов атрибутов ГИС логично отдавать приоритет более точному лабораторному анализу. Однако большие размеры объекта мониторинга вносят практические коррективы в формальную систему приоритетов. Отмечалось, что длительное время доставки пробы в лабораторию ранее уже негативно влияло на правильность выполнения химического анализа [9], что ставило

Ключевые слова: мониторинг; гидрохимия оз. Байкал, ГИС, аномалии состава вод, нормы ПДК

под сомнение некоторые результаты ранних гидрохимических исследований Байкала. Размещение аналитического оборудования на борту судна, с другой стороны, в некоторой степени нивелирует невыдающиеся качества судового измерительного комплекса [10].

База данных, собранная за 2009-2012 гг., на данный момент содержит более двух миллионов пространственно привязанных точек, в каждой из которых известны не менее пяти гидрохимических и/или гидрофизических характеристик. При определении условно фоновых значений наблюдаемых параметров использовалась выборка, включающая около 20 % от общего числа точек. Были выбраны пробы, данные по которым были признаны наиболее достоверными всеми участниками программы мониторинга, ответственными за различные ее части.

Для формирования единых классов атрибутов требовалось подтверждение тождественности гидро-физико-химических характеристик приповерхностного слоя вод по всей акватории озера. В некоторых источниках [11, 12] отмечались значительные различия в значениях некоторых из нормируемых показателей по площади и времени года, особенно в прибрежной зоне. В случае наличия таких неоднородностей задача формирования единых критериев аномальных состояний для всего озера является нерешаемой (с очевидной поправкой на лабильные

Таблица 3

Значения физико-химических параметров приповерхностного слоя вод оз. Байкал, характерные для природного состояния водной среды, мг/дм³

Показатель	Южная котловина	Центральная котловина	Северная котловина
Водородный показатель, ед. рН	7,9	7,8	7,6
НСО ₃ ⁻	63,7	62,8	60,1
Калий	1,14	1,02	0,92
Кальций	16	15,6	15,4
Кремний	0,93	0,91	0,89
Магний	3,25	3,08	2,95
Натрий	3	2,6	2,58
SO ₄ ²⁻	5,4	5,2	5,0
NO ₃ ⁻	0,1–0,3	0,1–0,3	0,1–0,3
Железо общее	0,025	0,025	0,025
NH ₄ ⁺	0,015	0,014	0,014
PO ₄ ³⁻	0,018	0,016	0,017
NO ₂ ⁻	0,01-0,04	0,01-0,04	0,01-0,04
Cl ⁻	0,42	0,42	0,41

Таблица 4

Классы атрибутов (включается нижняя граница класса), мг/дм³

Атрибут	Класс атрибута	Минимальное значение	Максимальное значение
рН	1	2	6,5
	2	6,5	7,5
	3	7,5	9
	4	9	12
NO ₂	1	0	0,02
	2	0,02	0,03
	3	0,03	0,08
	4	0,08	0,5
NO ₃	1	0	0,1
	2	0,1	0,4
	3	0,4	5
	4	5	10
NH ₄	1	0	0,02
	2	0,02	0,03
	3	0,03	0,04
	4	0,04	0,5
Cl	1	0	0,4
	2	0,4	0,6
	3	0,6	0,8
	4	0,8	5
SO ₄	1	0	5,5
	2	5,5	7
	3	7	10
	4	10	200
PO ₄	1	0	0,015
	2	0,015	0,02
	3	0,02	0,04
	4	0,04	0,5
Fe	1	0	0,05
	2	0,05	0,1
	3	0,1	1
Цветность (град)	1	0	2
	2	2	15
	3	15	35
O ₂	1	0	7
	2	7	9
	3	9	12
	4	12	16

показатели, для которых оценивались пределы их природной изменчивости).

Полученные результаты свидетельствуют об однородности химического состава поверхностного слоя вод всей акватории озера, ранее отмечаемой в [7], но поставленной под сомнение в некоторых более поздних работах на основании усилившегося антропогенного влияния на озеро. Полученные данные свидетельствуют о том, что средний химический состав вод в разных частях байкальской котловины различается несущественно, отмечается незначительная тенденция в увеличении концентраций растворенных веществ с севера на юг, что связано, по нашему мнению, с механическим переносом водных масс в системе «притоки — Ангара». Результаты исследований по нескольким показателям сведены в *табл. 3*, в которой представлены средние значения для каждой котловины озера. Приведенные концентрации лежат в центре интервала распределения значений параметра, имеющего размер в относительную погрешность химического анализа.

Требовалось доказать, что найденные фоновые значения концентраций характерны именно для природного (неизмененного антропогенным воздействием) состояния водной среды. Действительно, в ряде исследований отмечалось существенное изменение химического состава воды озера с момента начала в Сибири промышленной революции [13-15]. С другой стороны, имеется мнение, что хозяйственные объекты существенно не повлияли на водную среду озера, и она находится в неизменном состоянии [3, 16, 17]. Подтверждение одной из этих двух теорий имеет принципиальное значение с позиций задач государственного мониторинга водной среды озера.

Произведем анализ полученных данных на основе наиболее удобного для оценки возможных антропогенных изменений вод показателя — сульфат-иона. Его привнос в озеро в значительной степени связан с деятельностью Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, в связи с чем динамика изменений концентраций этого показателя хорошо исследована. Наибольшую нагрузку от результатов хозяйственной деятельности испытывает Южный Байкал, где поступление веществ антропогенного происхождения на единицу площади в 5,2 раза превышает аналогичную величину для Северного и Среднего Байкала по сульфатам [11]. В случае, если имеет место значительное



Рис. 1. Фрагмент картограммы с аномалией.

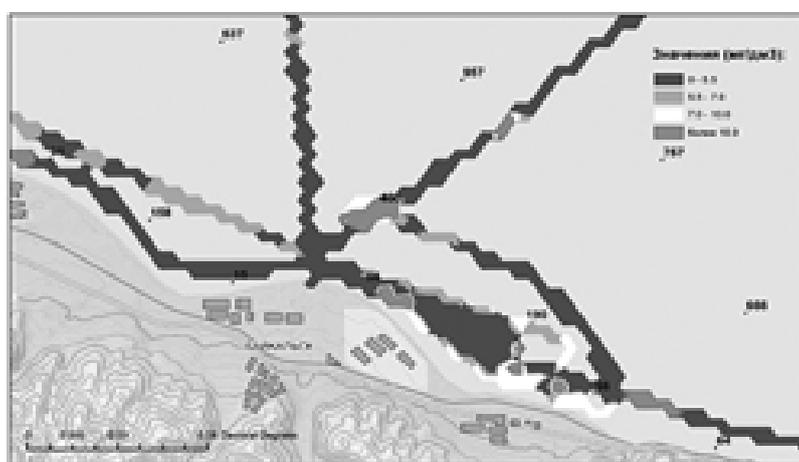


Рис. 2. Район БЦБК. Распределение сульфат-иона в поверхностном слое вод после повторного запуска комбината, июнь 2010 г.

влияние человека на геосистему Байкала, то концентрации сульфат-иона в различных котловинах озера должны значительно различаться, однако, как было показано ранее, данными это не подтверждается. Найденное значение концентрации сульфат-ионов в южной котловине озера составляет 5,4 мг/дм³, что близко к определенному в начале сороковых годов двадцатого века значению в 5,33 мг/дм³ [6], полученному еще до начала промышленной революции. В результате международных экспедиций конца 80-х — начала 90-х годов прошлого века с использованием высокоточных методов анализа была получена сходная концентрация — 5,5 мг/дм³ [16], что косвенно подтверждает достоверность анализа по данному показателю. В целом, полученные данные о качестве

вод поверхностного слоя свидетельствуют о сохранности чистоты оз. Байкал в целом, и о том, что водная среда в Южной котловине озера пока не испытала воздействий, ведущих к необратимым изменениям природного состояния, несмотря на регулярное обнаружение локальных аномалий вблизи Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). Результаты работ [11, 14, 15], в которых показаны значительные изменения нормируемых параметров, не нашли подтверждения и не могут быть использованы для формирования критериев выявления аномалий в водной среде.

На основе полученной информации сформирована система критериев «фон — ПДК». В данной статье она представлена в виде таблицы классов атрибутов ГИС (табл. 4) информационно-аналитической БД «Байкал-аквамониторинг» [18].

В табл. 4 приведен фрагмент таблицы «classes» с классами атрибутов для некоторых широко используемых различными ведомствами и исследователями гидро-физико-химических параметров. Для большинства показателей существует три-четыре класса качества воды, отражающих значения параметра в точке на картограмме: ниже предела обнаружений (синий цвет), близкие к фону (зеленый), незначительные аномалии (возможно, вызванные погрешностью анализа, желтый цвет) и предположительно антропогенные аномалии (красный цвет). Критериями последнего класса для большинства показателей являются ПДК88. В некоторых случаях фоновое значение близко к пределу обнаружения и используется три класса. С учетом погрешностей анализа созданные классы атрибутов едины и применимы для контроля экосостояния вод всего озера. Некоторая «грубость» классификаций относительно приведенных в табл. 3 данных обусловлена тем, что в настоящий момент ГИС в первую очередь ориентирована на визуальные представления данных профильных и площадных съемок, включающих информацию с автоматизированного комплекса, который характеризуется довольно высокими погрешностями анализа. Картографические выражения описанной системы классов представлены на рис. 1 и 2.

Для облегчения анализа информационных материалов мониторинга сотрудниками госструктур визуальные представления организованы таким образом, что вне зависимости от постоянства или изменчивости

конкретного показателя по участкам акватории или сезону года, аномальное состояние водной среды будет отмечено оттенками красного цвета. Информационные материалы такого вида, построенные на описываемой системе, использовались в Программе наблюдений с 2010 г. [19].

Заключение

Необходимое условие создания единой геоинформационной системы мониторинга Байкальской природной территории предполагает наличие стандартизации системы критериев оценки экологического состояния, с помощью которой возможно согласованное представление и оценка совокупности разноведомственных и разновременных результатов исследований по отдельным параметрам. Данная работа является шагом на пути к созданию такой системы.

Разработанная система критериев обнаружения аномалий состава поверхностных вод, основанная на предложенных классах атрибутов ГИС, доказала свою полезность, в том числе при выпуске ежегодных «Аналитических отчетов о результатах наблюдений за состоянием озера Байкал [19]», информировании уполномоченных на экологический контроль организаций, а также в 2011 г. при докладах Инспекции ЮНЕСКО. Анализ получаемых данных на основе вышеприведенной системы свидетельствует о сохранности чистоты оз. Байкал в целом. При этом отмечаются отдельные участки с регулярно обнаруживаемыми повышенными значениями параметров, в некоторых случаях превышающих даже ПДКрыбхоз. Больше число их расположено в южной части Байкала — это районы Байкальского ЦБК, г. Слюдянки, пос. Култук, пос. Листвянка. Отмечаются аномалии в районах г. Северобайкальска, дельты р. Селенги, Малого Моря. Серьезной угрозой экосостоянию оз. Байкал является загрязнение акватории нефтепродуктами, связанное со сбросом в озеро подсланевых вод судов.

Предлагаемая система классификации и сами критерии обнаружения аномалий являются скорее дискуссионными, чем конечными. Стоит учитывать, что данные, на которых основаны предлагаемые классы, были получены в результате инженерного по своей сути мониторинга. Планируется их уточнение и дополнение в рамках направленной научно-исследовательской работы.

Литература

1. Аналитический отчет о результатах наблюдений за состоянием каскада ангарских водохранилищ и озера Байкал за 2008-2009 гг. // Иркутск: Федеральное агентство водных ресурсов, 2010. 102 с.
2. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Федерального агентства по рыболовству Рос. Федерации от 18.01.2010 г. №20 // Российская газета — Федеральный выпуск №5125, 05.03.2010
3. Falkner K.K. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal / Falkner K.K., Measures C.I., Herbelin S.E., Edmond J.M., Weiss R.F. // Limnol. Oceanogr. 1991. V. 3, P. 413-423.
4. Галазий Г.И. Байкал в вопросах и ответах // Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1989. 368 с.
5. Ю.А. Израэль, Ю.А. Анохин, А.Х. Остромогильский, А.Л. Пословин, Н.И. Белова. Некоторые результаты осуществления мониторинга природной среды в регионе озера Байкал // Охрана природы озера Байкал. Заповедники. Л.: Гидрометеиздат, 1985. С. 4-22.
6. Верещагин Г.Ю. Байкал: Научно-популярный очерк. Иркутск: ОГИЗ, 1947. 170 с.
7. Вотинцев К.К. Гидрохимия озера Байкал. М.: Изд. АН СССР, 1961. 311 с.
8. Нормы допустимых воздействий на экологическую систему озера Байкал (на период с 1987-1995гг.). Основные требования. 1987 г.
9. Кашик С.А. Химический состав взвеси в озере Байкал по данным физико-химического моделирования / С.А. Кашик, И.К. Карпов, И.С. Ломоносов, В.Н. Мазилев // Доклады академии наук. 1994. Т. 335. №3. С. 359-361.
10. Паршин А.В. Геоинформационное обеспечение мониторинга поверхностного слоя вод озера Байкал // Дис. канд. г.-м. н. Иркутск, 2012. 163 с.
11. Шпейзер Г.М. Современное состояние водных ресурсов озера Байкал / Г.М. Шпейзер, А.И. Смирнов, В.А. Родионова, Л.А. Минеева, А.А. Макаров, С.В. Фролов // Современные наукоемкие технологии, 2008. №2. С. 96-98.
12. Аналитический отчет о результатах наблюдений за состоянием водных объектов в зоне деятельности ФГУ «Востсибрегионводхоз» за 2008 год // Иркутск: Федеральное агентство водных ресурсов, 2009. 89 с.
13. Галазий Г.И. О фоновом содержании сульфатов в водах Байкала / Г.И. Галазий, Е.Н. Тарасова // География и природные ресурсы. 1993. Т. 3. С. 71-76.

14. Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима оз. Байкал // Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Байкал. экол. музей. — Новосибирск : Наука, 1992. — 143 с.
15. Ломоносов И.С. Геохимический мониторинг южной котловины озера Байкал в районе сброса сточных вод БЦБК / И.С. Ломоносов, В.Д. Пампура, Е.Б. Карабанов, Л.Б. Полетаева, Г.М. Шпейзер, А.Р. Городкова, В.А. Евстефейкин // География и природные ресурсы. 1989. Вып. 1. С. 65-73.
16. Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Иркутск: ЛИИ СО РАН, 2001. 156 с.
17. Falkner K.K. Minor and trace element chemistry of Lake Baikal, its tributaries and surrounding hot springs / Falkner K.K., Church M., Measures C.I., Le Baron G., et al. // Limnol. Oceanogr. 1997. №2. P. 329-345.
18. Паршин А.В., Шестаков С.А., Чудненко К.В. Информационно-аналитическая ГИС-система гидрогеохимического мониторинга приповерхностного слоя вод озера Байкал (БД «Байкал-аквамониторинг»): свидетельство №2013620406 Рос. Федерации // заявл. 28.01.2013; опубл. 14.03.2013, бюл. №2.
19. Аналитический отчет о результатах наблюдений за состоянием водных объектов в зоне деятельности ФГУ «Востсибрегионводхоз» за 2010 год // Иркутск: Федеральное агентство водных ресурсов, 2011. 95 с.

A.V. Parshin, S.A. Shestakov, K.V. Chudnenko, E.P. Savelyev

EVALUATION CRITERIA OF WATER GEOECOLOGICAL STATE OF THE LAKE BAIKAL

Problem of evaluation of water quality of the Lake Baikal based on hydrochemical monitoring is discussed. It was shown that current normative base and scientific data do not allow forming reasoned criteria of anomaly observation in water of the unique object. Rates of some physical, chemical and physical-chemical parameters typical for natural water were proposed. Criteria system represented as classes of attributes of GIS which based on region background and suitable for monitoring result interpretation.

Key words: monitoring, hydrochemistry of the Lake Baikal, GIS, water composition anomalies, MPC

СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ с ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Изучено влияние природы коагулянтов класса четвертичных солей на содержание загрязнений в сточной воде по сравнению с применением промышленного коагулянта NaCl. Для исследованных четвертичных солей содержание лейканола в сточной воде изменяется в интервале 3-11 мг/дм³ (120-140 для NaCl), сумма неорганических солей в сточной воде – 290-445 мг/дм³ (10000-10000 для NaCl), величина ХПК сточной воды – 716-947 мг O₂/дм³ (1220-1270 для NaCl).

Введение

В России производится в год сотни тысяч тонн бутадиеновых, изопреновых и нитрильных эмульсионных каучуков. Сточные воды предприятий, производящих синтетические каучуки (СК) методом эмульсионной (со)полимеризации, содержат в своем составе поверхностно-активные вещества (ПАВ), соли, кислоты и др. компоненты эмульсионной системы. Некоторые из них, являясь устойчивыми к процессам биологического разложения, не улавливаются на очистных сооружениях, что приводит к их накоплению и загрязнению грунтовых вод.

При выделении каучуков из синтетических латексов в производстве СК необходимо решать сразу несколько важных задач.

Во-первых, исключить из реагентов, используемых при синтезе каучуков, биологически неразлагаемые эмульгаторы, например, лейканол, заменив его другим, не менее эффективным, но хорошо поддающимся биоразложению ПАВ. Предупреждение попадания ПАВ в природные водоемы стало особенно актуальным после того, как было изучено их влияние на организм человека и

К.М. Дюмаев*,

член-корреспондент РАН, советник, Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений РАСХН

С.С. Никулин,

доктор технических наук, профессор кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности и кафедры высокомолекулярных соединений, ФГОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий

животных. Обнаружено, что ПАВ не только ухудшают вкус воды, но изменяют состав крови, снижают иммунитет, способны накапливаться в печени и мозге [1]. Постепенное проникновение в почву и накопление ПАВ в подпочвенных грунтовых водах приводит к опасности их появления в питьевой воде артезианских скважин.

Во-вторых, заменить традиционные коагулирующие агенты, используемые для выделения полимера из латекса, на другие, не менее эффективные, но экологически более приемлемые. Как известно, на заводах СК десятилетиями в качестве коагулирующего агента используют поваренную соль в присутствии подкисляющего агента (серной кислоты). Для полного выделения 1 т различных типов каучука необходимо вводить до 250 кг NaCl и 15 кг H₂SO₄. При отмывании каучуковой крошки эти реагенты уходят в сточные воды и вместе с ними далее в водоемы. Очистка промышленных сточных вод от этих компонентов не производится, что приводит к сильному засолению почв. Поэтому возникает необходимость замены данного коагулянта на более эффективный и безвредный.

В-третьих, желательнее подобрать такой коагулянт, который наиболее прочно закрепился бы на поверхности частиц выделяемого каучука. Удерживание коагулянта на полимере после его связывания с промышленным ПАВ должно приводить к тому, что сточные воды не будут загрязняться как коагулянтом, так и ПАВ. Кроме того, это должно приводить к увеличению массы каучука и, как результат, к его удешевлению. При этом использование такого подхода, безусловно, не должно ухудшать качество получаемого каучука.

Работы, в которых исследованы процессы коагуляции ряда промышленных эмульсионных каучуков с применением разнообразных высокомолекулярных чет-

*Адрес для корреспонденции: misin@sky.chph.ras.ru

вертикальных солей аммония, рассмотрены в обзорах [2-4]. Из приведенных работ следует вывод о целесообразности замены NaCl четвертичными солями аммония.

Всем требованиям по очистке стоков от других выше описанных загрязнений отвечают также как низко-, так и высокомолекулярные четвертичные соли аммония, активно рекомендуемые в последние годы для выделения каучуков из латексов.

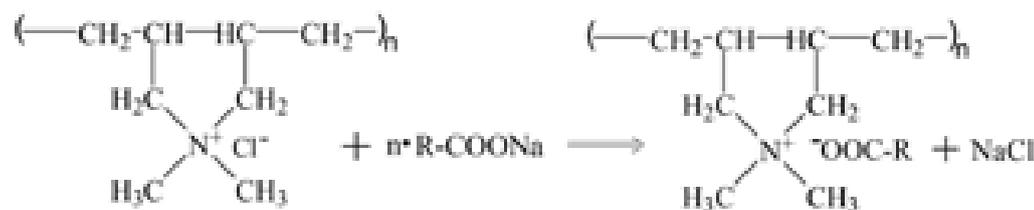
В данной работе изучено влияние природы коагулирующих агентов класса четвертичных солей на содержание различных загрязнений в водной фазе, что соответствует количеству загрязнений в промышленных стоках.

Материалы и методы исследования

Выделение каучука проводили с использованием промышленного образца бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК (сухой остаток 21,1 %; pH 9,5). В качестве эмульгаторов при синтезе этого латекса были использованы мыла на основе диспропорционированной канифоли и смоляных кислот таллового масла, а также диспергатор-НФ (лейканол). Процессы коагуляции осуществляли на коагуляционной установке по методике, описанной в [5]. Расход серной кислоты во всех случаях составлял 12-15 кг/т каучука.

Результаты и их обсуждение

Перспективность применения четвертичных солей аммония в качестве коагулянтов связана, прежде всего, с тем, что четвертичные соли аммония обладают высокой коагулирующей способностью. Кроме того, они образуют с ПАВ латекса нерастворимые соединения, которые прочно закрепляются на крошке образовавшегося каучука [6]. Реакция взаимодействия четвертичных аммонийных солей, в частности, звеньев поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с мылами карбоновых кислот латекса может быть представлена в следующем виде [5].



Х.В. Корнехо Туэрос, аспирант, ФГОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий

Т.Н. Пояркова, доктор технических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений, ФГОУ ВПО Воронежский государственный университет

В.М. Мисин, доктор химических наук, заведующий лабораторией, ФГБНУ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

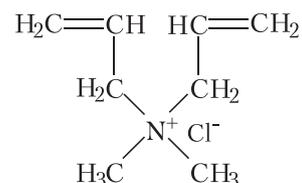
Образующийся в результате данной реакции хлорид натрия может выполнять положительную функцию дополнительного коагулирующего агента. При этом его количество будет равно примерно 2 кг на 1 т выделяемого каучука.

При правильной дозировке четвертичные соли аммония должны практически полностью связывать ПАВ латекса и предотвращать их попадание на очистные сооружения, вследствие чего будет заметно улучшаться качество промышленных сточных вод.

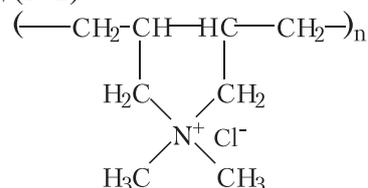
В данном исследовании проведена сравнительная оценка зависимости полноты выделения каучука из промышленного латекса и качества сточной воды от расходов различных коагулянтов: хлорида натрия, N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида, поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида, сополимеров N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с SO₂, с акриламидом и с малеиновой кислотой.

Перечисленные коагулянты имеют следующее строение и состав:

N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (К-1)



поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (К-2)



чередующийся сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с SO₂ (К-3)

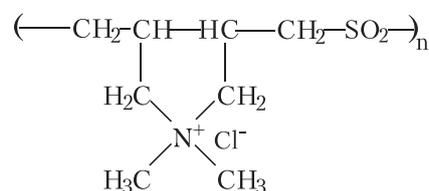
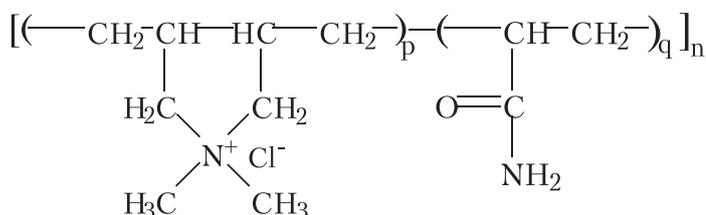


Таблица 1

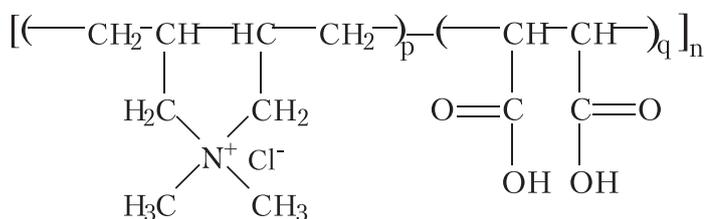
Влияние природы коагулирующего агента на содержание загрязнений в водной фазе

Показатели	Коагулирующий агент					
	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	NaCl
Расход коагулянта, кг/т каучука	25-30	3,0-5,0	3,0-5,0	4,5-5,0	2,0-3,5	150-170
pH коагулируемого латекса	2,5-3,5	3,0-4,0	2,5-3,0	2,5-3,5	2,5-3,0	2,5-3,5
Содержание лейканола в серуме, мг/дм ³	50-56	15-20	40-45	26-32	18-25	250-270
Содержание лейканола в сточной воде, мг/дм ³	5-8	3-6	11-16	8-13	6-11	120-140
ХПК сточной воды, мг O ₂ /дм ³	924-947	716-740	829-862	770-798	734-756	1220-1270
Сумма неорганических солей в сточной воде, мг/дм ³	370-390	290-315	420-445	350-370	310-330	10000-10500

статистический сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом (К-4)



статистический сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой (К-5)



Результаты (табл. 1) показали, что полное выделение каучука из латекса СКС-30 АРК по традиционной методике достигается при расходах 150-170 кг хлорида натрия на тонну каучука. Рекомендованные в данной работе коагулянты обладают значительно более высокой эффективностью коагулирующего действия. Для полного выделения каучука требуется 1,5-5,0 кг этих коагулянтов на тонну каучука. Кроме того, применение К-3 для выделения каучуков из латексов позволяет исключить серную кислоту из технологического процесса, что положительно выделяет его из трех изученных сополимеров. Однако в этом случае расход К-3 возрастает до 15-18 кг/т каучука.

Первые промышленные испытания по применению технического К-2 (промышленная марка ВПК-402) в качестве коагулирующего агента были проведены на ОАО «Воронежсинтезкаучук» в 1991-1993 гг. Было установлено, что его использование позволяет снизить содержание бионеразлагаемого диспергатора — лейканола и др. ПАВ в сточных водах в 8-12 раз. Кроме того, до 30 раз снижается содержание ионов металлов по сравнению с содержанием ионов при использовании хлорида натрия в качестве коагулянта по традиционной технологии (табл. 1).

Следует подчеркнуть, что выпущенная промышленная партия каучука по своим свойствам полностью отвечала необходимым ГОСТ и ТУ.

Заключение

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наиболее перспективным в технологическом процессе выделения эмульсионного каучука является применение сополимера К-3. Этот сополимер позволяет не только химически связывать ПАВ эмульсионной системы, но также снизить или даже полностью исключить применение подкисляющего агента.

Внедрение процессов выделения каучуков различных марок без использования неорганических солей позволит существенно уменьшить загрязнение промышленных сточных вод минеральными солями, ПАВ и серной кислотой.

Литература

1. Куренкова О.В. Экологические последствия загрязнения природных вод поверхностно-активными веществами / О.В. Куренкова, Г.В. Славинская // Мат. XI Междунар. симп. по сорбции и экстракции под ред. В.А. Авраменко. Владивосток: Дальнаука, 2009. С. 59-60.
2. Никулин С.С. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов. / С.С. Никулин, В.Н. Вережников // Химическая промышленность сегодня. 2004. №11. С. 26-37.
3. Никулин С.С. Выделение бутадиен - (а-метил) стирольных каучуков полимерными аммонийными четвертичными солями / С.С. Никулин, В.Н. Вережников, В.М. Мисин, Т.Н. Пояркова // МНТС: Конструкции из композиц. материалов. 1998. №1-2.С. 44-46.
4. Misin V.M., Nikulin S.S., Technological and ecological aspects of the practical application of quaternary ammonium salts in Russia in production of synthetic emulsion rubbers // Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research: Synthesis, Properties and Applications / Eds. R.A. Pethrick, G.E. Zaikov, J. Pielichowski. New York, Nova Science Publishers inc. 2008. Chap. 21. P. 351-359.
5. Никулин С.С. Применение сополимера на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой для выделения бутадиенстирольного каучука из латекса / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 8. С. 1382-1388.
6. Вережников В.Н. Выделение каучука из латекса СКС-30 АРК с помощью полимерного флокулянта поли-N-диметиламиноэтилметакрилата / В.Н. Вережников, Т.В. Плаксицкая, Т.Н. Пояркова, Ю.К. Гусев, В.Н. Панков, Ю.В. Бредун // Мат. III Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («Фагран-2006»). Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2006. Т. 2. С. 716.

K.M. Dyumaev, S.S. Nikulin, Kh.V. Kornenkho Tueros, T.N. Poyarkova, V.M. Misin

WASTE WATER AFTER PRODUCTION OF EMULSION RUBBERS WITH REDUCED CONTENT OF TECHNOGENIC POLLUTANTS

Influence of chemical nature of coagulants from class of quaternary ammonium salts on pollutant content in waste water in comparison with application of industrial coagulant NaCl was studied. In waste water with the use of the quaternary ammonium salts leikanol content changes in the interval 3 to 11 mg/dm³ (120-140 for NaCl), amount of inorganic salts - 290-445 mg/dm³ (10000-10000 for NaCl) and chemical oxygen demand — 716-947 mg O₂/ dm³ (1220-1270 for NaCl).

Key words: latex, coagulation, quaternary ammonium salts.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СКИММЕРЫ — **НОВОЕ СЛОВО** В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД И ВОД ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Описано современное положение в водоочистном комплексе на промышленных предприятиях. Предложено использование ленточных скиммеров-нефтесборщиков как современного, недорогого и эффективного способа очистки сточных вод, вод производственного оборотного цикла, а также охлаждающих жидкостей от нефтепродуктов, жиров и др. Описаны их свойства, виды, преимущества и технология использования. Рассмотрены отрасли и виды очистных сооружений, где эффективно применение данного способа очистки и целесообразность обновления водоочистных комплексов на предприятиях в связи с новыми постановлениями и нормативными документами, регулирующими качество сточных вод.

Введение

В 2013 г. в России вступает в силу ряд новых нормативных документов [1], регулирующих не только количество, но и качество сточных вод предприятия.

Понятие сточных вод стало более широким — теперь к ним относятся производственные, дождевые, инфильтрационные, талые дренажные, и поливомоечные воды. По новому Федеральному закону [2] предприятиям придется платить не только за вред, причиненный окружающей среде, но и за негативное воздействие, которое оказывают вредные вещества в составе сточных вод на работу централизованной системы водоотведения.

Ю.В. Исаченко*,
директор департамента промышленной безопасности, ОАО МПК «Аган-нефтегазгеология»

Помимо этого, ужесточен контроль над приборным учётом поданной (полученной) воды и отведенных (принятых) сточных вод.

Отдельные нормативные документы предусматривают снижение сброса вредных загрязняющих веществ в окружающую среду.

Несмотря на увеличенные штрафные санкции, не все предприятия могут улучшить свои технологические процессы и сделать их более экологичными. Причин на то не так много: новые более экологичные технологии нуждаются в разработке и внедрении в производство, а это немалые средства, которых у предприятий либо нет, либо предприятия не видят смысла на них тратить. В результате, в окружающую среду со сточными водами попадает огромное количество всевозможных опасных и вредных веществ.

Организации при этом выплачивают колоссальные штрафные санкции за нарушение природоохранного законодательства.

Система сбора и очистки сточных вод предприятия состоит из множества ступеней, которые могут меняться в зависимости от ряда факторов:

- ♦ необходимости уменьшения количества промстоков и снижения в них вредных примесей до предельно допустимых концентраций;
- ♦ возможности отделения ценных примесей из сточных вод для вторичного использования;
- ♦ целесообразности повторного использования сточных вод в технологических процессах, а также системах оборотного водоснабжения.

Как показывают исследования, сточные воды предприятий различных отраслей промышленности чаще всего загрязнены сле-

*Адрес для корреспонденции: info@terra-ecology.ru

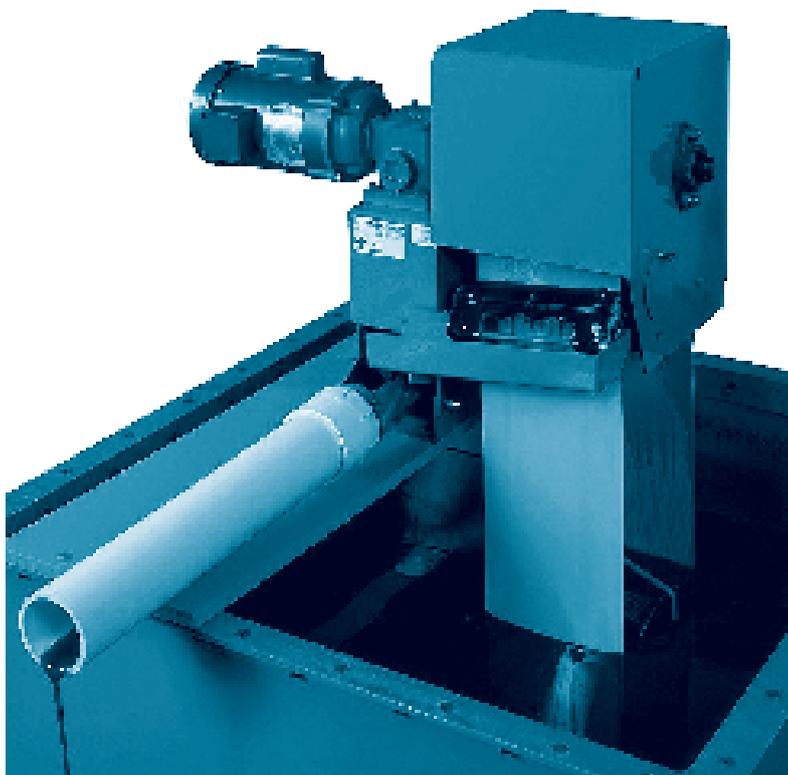


Рис. 1 Принцип действия скиммеров

дующими видами нефтепродуктов: неидентифицированными углеводородами нефти, мазутом, керосином, всевозможными маслами и их примесями. Нефтепродукты могут встречаться как в эмульгированном виде в растворах, так и в растворенном виде, а также образовывать плавающий слой на поверхности водоема. Все нефтепродукты обладают высокой токсичностью, и ЮНЕСКО отнес их к числу самых опасных веществ, загрязняющих окружающую среду.

Сегодня промышленные очистные сооружения сточных вод от нефтепродуктов, как правило, включают [3]:

- механическую очистку (нефтеловушки, песколовки, отстойники, фильтрационные установки и др.);
- физико-химическую очистку (флотационные установки с использованием химических реагентов, установки для коллоидных примесей с применением коагулянтов и др.);
- биологическую очистку (биофильтры, биологические пруды, аэротенки и др.).

Помимо этого, промстоки очищают реагентными методами: коагуляцией, флокуляцией, осаждением примесей, флотацией, фильтрацией, ионным обменом и др.

Большинство предприятий по всей России в различных отраслях промышлен-

ности построены еще в середине прошлого века. Они продолжают работать на старом оборудовании и по старым технологиям, которые не позволяют сделать производство более экологичным, как того требует современное законодательство.

Качество сточных вод заметно ухудшилось, т.к. очистные сооружения не справляются с загрязнениями по ряду причин:

а) за последние годы значительно расширился перечень нефтепродуктов, попадающих в сточные воды на производстве;

б) очистные сооружения морально устарели, т.к. были рассчитаны на менее загрязненные сточные воды;

с) за годы эксплуатации системы очистки промстоков выработали свой ресурс и не совершенствовались.

В связи с этим для огромного количества промышленных предприятий актуален вопрос внедрения инновационных технических средств, направленных на решение задач по очистке сточных вод и охране окружающей среды, а также снижению финансовых расходов предприятия. Но, даже несмотря на это, модернизация очистных комплексов на предприятиях происходит очень медленно.

В последнее время довольно широко применяются скиммеры-нефтесорбщики для очистки открытых водоемов от нефтепродуктов. Они прекрасно себя зарекомендовали благодаря высоким показателям очистки воды от нефтепродуктов. В России скиммеры пока используют, в основном, при аварийных разливах. Но существует аналогичное оборудование, применение которого было бы целесообразно в масштабах предприятия для очистки сточных вод.

Специальные промышленные скиммеры — устройства, которые разработаны для сбора масел, жиров и нефтепродуктов с поверхности воды, **СОЖ** (смазочно-охлаждающих жидкостей) или других жидкостей в масштабах производства. Они на протяжении многих лет успешно эксплуатируются в США, в большинстве европейских и азиатских стран с развитой промышленностью, как небольшими предприятиями, так и промышленными гигантами в различных отраслях [4].

Существует довольно широкий ассортимент промышленных скиммеров для удаления нефтепродуктов, масла, смазки, растворителей и родственных углеводородов из воды. Различные модели скиммеров позволяют удалять из воды от одного до нескольких сотен литров загрязняющих веществ в час.

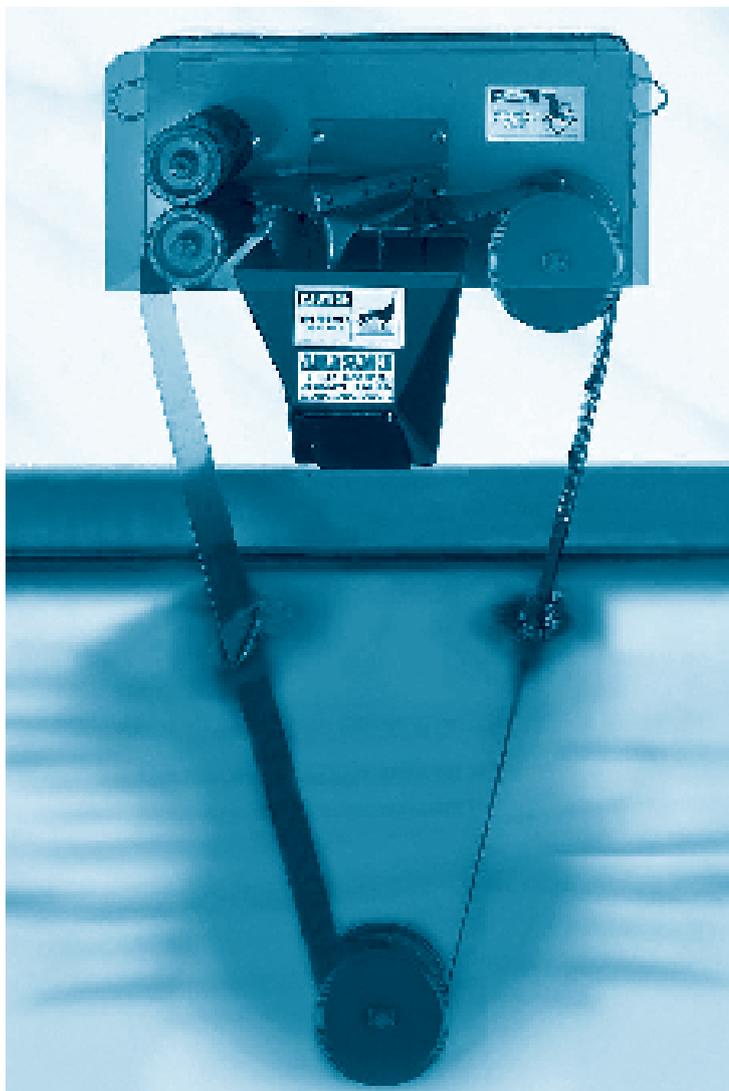


Рис. 2 Ленточный для сбора тяжелых нефтепродуктов

Есть как стационарные системы, так и портативные, позволяющие в случае необходимости при минимальных затратах времени и сил переустановить ее в любое другое место. Промышленные скиммеры могут применяться как самостоятельно, так и в комплексе с другим водоочистным оборудованием, позволяющим эффективно решать проблемы очистки сточных вод от нефтепродуктов и других органических загрязнений. Применение промышленных скиммеров позволяет модернизировать уже имеющиеся очистные сооружения без серьезных финансовых и временных потерь.

Чаще всего промышленные скиммеры самостоятельно могут обеспечить желаемый уровень очистки воды. В отдельных ситуациях использование скиммеров является экономически эффективным способом удаления

большой части нефти/нефтепродуктов перед использованием более сложных и дорогостоящих процедур.

Рентабельность эксплуатации скиммеров также заключается в отсутствии необходимости фильтров, которые регулярно нужно менять.

Принцип действия скиммеров (рис. 1) основан на удельном весе, поверхностном натяжении и движущемся элементе для удаления нефтепродуктов с поверхности жидкости. Плавающие на поверхности нефтепродукты и масла притягиваются к движущемуся элементу сильнее, чем вода, которая практически не притягивается. Это позволяет движущемуся элементу скиммера в виде ленты, диска, трубки и т.д., проходя через поверхность жидкости, собирать плавающие масла и нефтепродукты с очень небольшим количеством воды. Затем эта смесь удаляется с ленты скиммера с помощью маслосъемников.

Особенно стоит отметить ленточные скиммеры, поскольку именно они наиболее эффективно применяются на производстве.

Ленточные скиммеры для сбора нефтепродуктов могут использоваться практически во всех отраслях, где есть очистные сооружения сточных вод, разнообразные отстойники, скважины мониторинга, промывочные емкости и т.п.; в технологических процессах, где применяются нефтепродукты и жидкости для охлаждения и смазки промышленного оборудования. Помимо этого, ленточные скиммеры применяют в аварийных ситуациях для сбора нефтепродуктов на открытых водоемах, в скважинах и колодцах на глубине до нескольких десятков метров.

Промышленные скиммеры для сбора нефтепродуктов различаются по своей конструкции, размерам, производительности, способности работать в труднодоступных местах и различных условиях, таких как турбулентность воды, кислая или щелочная среда, температура от 0,5 до 100 °С. Отдельные модели (рис. 2) предназначены для сбора со дна тяжелых нефтепродуктов, мазута в течение продолжительного времени, другие — для работы в турбулентном потоке жидкостей и т.д.

Выбор скиммера для конкретного производства зависит от целого ряда факторов, разобраться в которых без помощи специалиста довольно трудно.

Особое внимание нужно уделить материалу, из которого будет выполнена лента для сбора нефтепродуктов. Чаще всего она из-



Рис. 3 Использование ленточного скиммера в турбулентной среде.

готовавливается из специально разработанного эластомера, который обеспечивает лучшую адгезию к нефтепродуктам и лучше отталкивает воду, чем остальные материалы. Эластомер очень прочен и идеально подходит в тех случаях, когда в жидкости присутствуют абразивные частицы или в условиях повышенной физической нагрузки на ленту. Материал ленты не расслаивается и предназначен для непрерывной работы. Идеальный диапазон температур при использовании этого материала между $+10^{\circ}\text{C}$ и $+60^{\circ}\text{C}$. Такой материал чувствителен к УФ излучению, поэтому длительного пребывания на солнце следует избегать.

Также лента для скиммера может быть выполнена из коррозионно-стойкой стали. Она не теряет своих качеств при высоких температурах и в агрессивной среде. Эти

ленты могут непрерывно работать в течение 10 лет, а области применения практически не ограничены.

Третий вид ленты для скиммера — полимерная — устойчива к воздействию химически агрессивной среды и тоже может применяться в условиях высокой и низкой (до -20°C) температур. Идеальное применение для полимерных лент — сбор нефтепродуктов через имеющиеся скважины для мониторинга. Кроме того, такие ленты рекомендуются для подъема на большую высоту, чтобы поднимать тяжелые масла без растяжения ленты.

Эффективность работы ленточного скиммера зависит также и от материала маслосъемника. Универсальным материалом для его изготовления является нитрил. Однако следует отметить чувствительность нитрила к УФ-излучению, вследствие чего долгая эксплуатация на солнце должна быть исключена.

В случае функционирования скиммера вне помещений и в условиях агрессивной среды или высокой температуры, рекомендуется использовать маслосъемники из специально разработанной резины — CRV.

При работе в химически агрессивной среде и в жидкостях с абразивными веществами целесообразнее использовать маслосъемники из специального износостойкого материала — гибридной керамики, который не портится под воздействием различных кислот и химикатов.

В зависимости от особенностей эксплуатации, модели промышленных ленточных скиммеров можно дополнить опциями, которые позволяют упростить монтаж скиммера, увеличить срок его службы на открытом воздухе, обеспечить возможность применения во взрывоопасной среде, повысить производительность нефтесборщика, улучшить качество разделения воды и нефтепродуктов, а также защитить детали скиммера от поломок при эксплуатации в воде с интенсивным течением.

Преимущества использования ленточных скиммеров для сбора нефтепродуктов на предприятиях:

- конструкция ленточного скиммера довольно прочная и надежная, но при этом скиммер прост и удобен в эксплуатации: не требует специального обучения и постоянного присутствия персонала, возможна работа оборудования в автоматическом режиме;
- доступна регулировка уровня производительности скиммера в различных средах

и условиях: при желании можно постоянно контролировать уровень ПДК нефтепродуктов, масел, жиров и других вредных веществ в жидкостях либо использовать скиммер только в аварийных ситуациях;

- возможен подбор опций в зависимости от специфических требований предприятия;

- возможна эксплуатация нефтесборщика в резервуарах, колодцах, скважинах и водоемах различной глубины и меняющимся уровнем жидкости (рис. 3);

- удаленные нефтепродукты и масла можно переработать и использовать повторно в качестве смазки или топлива.

Заключение

Промышленные скиммеры — это недорогой и эффективный способ удаления нефти и нефтепродуктов из сточных вод или вод производственного оборотного цикла. Они позволят модернизировать существующую систему очистки сточных вод без больших финансовых затрат и временных потерь.

Ленточные скиммеры удаляют из воды широкий спектр нефтепродуктов в труднодоступных местах, агрессивной среде и тяже-

Ключевые слова: промышленные скиммеры, нефтесборщик, очистка сточных и оборотных вод от нефтепродуктов, ленточный скиммер

лых условиях эксплуатации. Они экономят промывочную воду и охлаждающие жидкости благодаря удалению из них нефтесодержащих отходов, которые при необходимости можно использовать повторно.

Применение скиммеров на производстве позволяет повысить качество сточных вод и сократить их количество, снизив тем самым расходы предприятия на выплату штрафных санкций за нарушения требований новых нормативных документов для сброса воды.

Литература

1. Федеральный закон РФ №416-ФЗ от 07.12.2011г. «О водоснабжении и водоотведении» с нововведениями с 01.01.2013 г.
2. Постановление Правительства РФ от 10.04.2013 N 317 «Об утверждении Положения о плане снижения сбросов загрязняющих веществ, иных веществ и микроорганизмов в поверхностные водные объекты, подземные водные объекты и на водосборные площади»
3. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов Л.: Недра, 1983. 263 с..
4. Tom Hobson. About oil skimming: [Электронный ресурс] URL: <http://www.oilskimming.com/>. (Дата обращения: 31.05.2013).

Yu.V. Isachenko

USE OF INDUSTRIAL SKIMMERS IS A NEW TECHNOLOGY OF A TREATMENT OF WASTE-WATER AND CIRCULATED WATER FROM OIL PRODUCTS

This article describes current state of a water treatment complex at industrial plants. Use of belt oil skimmers was proposed as advanced, low-cost and effective purifying method for waste water, circulated water and cooling liquids from oil products, lipids, etc. Skimmer properties, types and application technology of them are described. It was discussed industries and types of treating facilities where the method is used and practicability of the method was shown.

Key words: industrial skimmers, oil skimmer, treatment of waste-water and circulated water from oil products, belt skimmer

ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ ЗАЛЕГАНИЯ и СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЮЖНОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНО- СИБИРСКОГО РЕГИОНА

Проведен анализ распространения подземных вод и их качественного состава на территории юга Западно-Сибирского региона, используемых для организации питьевого водоснабжения населенных пунктов. Показаны характерные особенности качественного состава подземных вод и обоснована необходимость их обработки с целью доведения качества до питьевого стандарта.

Введение

Различие географических, геологических и климатических условий формирования и питания подземных вод в различных районах Западно-Сибирского региона обуславливают различие их качественного состава [1, 2]. В данной работе исследован состав подземных вод на территориях южной части Западно-Сибирского региона: Томская обл., южная часть Тюменской обл., Омская, Новосибирская, Кемеровская обл. и Алтайский край. Натурные исследования авторов качественного состава подземных вод в различных районах территории, результаты обобщения фондовых материалов ЗапСибНИГНИ [3], Главтюменьгеологии [4], ЦНИИЭП инженерного оборудования [5] и результаты работ исследователей [6, 7] показывают, что количественные и качественные характеристики подземных вод подвержены сезонным колебаниям, что объясняется изменениями условий питания подземных вод в течение года. Определенное влияние на периодические изменения качественного состава подземных вод оказывают и нарушения условий их отбора из водоносных горизонтов, что сопровождается переток вод из соседних горизонтов

Результаты и их обсуждение

Особенности залегания и химического состава подземных вод

Анализ вышеуказанных материалов по химическому и газовому составу, температуре и режиму, условиям питания и разгрузке подземных вод свидетельствует о четко выраженной вертикальной и площадной зональности подземных вод южной части территории Западно-Сибирского региона.

Зона интенсивного водообмена — верхняя гидрогеохимическая зона характеризуется наиболее разнообразным химическим составом подземных вод, обусловленным процессами окисления и выщелачивания пород различной степени литификации. Особенно сильное окисление и физико-химическое выветривание отложений происходили в конце мелового периода и в палеоген-неогеновое время. Воздействие подземных вод и теплого влажного климата привело к образованию коры выветривания значительной мощности. В этот период в пределах древнего комплекса отложений образовались каолины, бокситы, а на участках развития продуктивных отложений — зоны окисленных углей и пород.

Своеобразный и сложный состав подземных вод наблюдается в пределах окружающих горно-складчатых сооружений площади развития различных пород первого водоносного комплекса. В пределах развития известняков воды кальциевые с минерализацией до 0,3–0,4 г/л, терригенно-осадочных — кальциево-натриевые с минерализацией до 0,6–0,8 г/л, доломитов и осадочных пород, обогащенных магнием, кальциево-магниевые. На участках развития эффузивно-осадочных образований преобладают гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые и сульфатные натриевые воды. Воды характеризуются

В.В. Дзубо,
доктор технических наук, профессор кафедры «Водоснабжение и водоотведение», ФГБОУ ВПО Томский государственный архитектурно-строительный университет
Л.И. Алферова,
старший научный сотрудник кафедры «Водоснабжение и водоотведение» ФГБОУ ВПО Томский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес для корреспонденции: dzv1956@mail.ru

низким содержанием меди, цинка, титана, стронция, свинца (общее их количество до 0,0002–0,003 мг/л), слабощелочной средой — рН 7,2.

В самых верхних частях зоны южных и восточных таежных районов бассейна распространены гидрокарбонатные кальциево-магниевые, гидрокарбонатные натриевые воды с минерализацией 0,1–0,3 г/л и рН 6,5–7,5.

Своеобразный гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-натриевый состав подземных вод терригенных отложений наблюдается в Присалаирской полосе Кузбасса с общей минерализацией 0,6–0,9 г/л. С глубиной в составе газов возрастает доля метана, на глубинах свыше 200 м она составляет основную массу.

В зоне окисления угольных месторождений в подземных водах наблюдается повышенное содержание (мг/дм³) свинца (0,001–0,02), ванадия (0,0001–0,1), меди (0,002–0,02), цинка (0,003–0,12), стронция (0,005–0,5), серебра (0,003–0,01), сурьмы (0,0005–0,02), молибдена (0,0001–0,001), отмечается высокое содержание хлора (до 480 мг/л) и сульфатов (до 200 мг/л); величина рН снижается до 5,5–6,0.

В разрезе зоны интенсивного водообмена с глубиной увеличивается содержание ионов натрия и уменьшается содержание кальция, при переходе в зону замедленного водообмена на глубине 80–100 м натрий играет преобладающую роль. В этом же направлении увеличивается минерализация вод от 0,6 до 1,0 г/дм³ и более, воды становятся нейтральными или слабощелочными, уменьшается концентрация СО₂ от 125 до 25 мг/дм³, жирных кислот от 8,5 до 6,3 и летучих с водяным паром от 13,2 до 11,0 мг/дм³. В зоне замедленного водообмена концентрация жирных кислот увеличивается до 9,5, летучих с водяным паром до 15,5 мг/дм³.

В открытых степных районах с недостаточным увлажнением развиты хлоридно-сульфатные натриево-магниевые-кальциевые, а на отдельных участках — типичные хлоридные натриевые с минерализацией до 3–6 г/дм³ и более. Это воды типа континентального засоления при возможном питании более глубокими водами, разгружающимися по зонам тектонических нарушений.

Хлоридные кальциевые и хлоридно-гидрокарбонатные кальциевые воды харак-

Ключевые слова:

Западно-Сибирский регион, подземные воды, качественный состав

терны для отбеленных рыхлых отложений древних зон окисления сульфидных пород.

В залесенных районах подземные воды делювиально-эллювиальных отложений преимущественно гидрокарбонатного кальциевого состава с минерализацией 0,6–0,8 г/дм³ с подчиненным развитием гидрокарбонатных кальциево-магниевых-натриевых вод, с рН от слабокислых до нейтральных.

В целом для зоны интенсивного водообмена водонапорной системы характерны гидрокарбонатные кальциевые и кальциево-магниевые воды с минерализацией до 0,73 г/дм³. В областях избыточного увлажнения воды имеют минерализацию менее 0,1 г/дм³, на большей части территории бассейна они пресные с минерализацией 0,4–0,8, редко — 1,0 г/дм³. На отдельных слабодренированных участках (степная часть Присалаирской депрессии) развиты хлоридно-сульфатные магниевые-кальциевые и хлоридные натриевые воды типа континентального засоления с минерализацией до 3–5 г/дм³ и более.

Исследованиями [8, 9] установлено резкое различие в составе вод верховых и низинных болот. Низинные, развитые преимущественно на низких террасах речных долин, содержат гидрокарбонатные, чаще кальциевые, реже кальциево-магниевые либо кальциево-натриевые воды с минерализацией до 0,4 г/дм³, слабокислые или нейтральные.

Для них характерно значительное (до 84,5 мг/дм³) содержание углекислого газа, повышенное содержание аммония (до 6,4 мг/дм³), что согласуется с присутствием аммонифицирующих бактерий [10] в водах низинных болот. Высокое содержание железа (до 13 мг/дм³), преимущественно в закисной форме (до 97 % от общего количества) и марганца (до 4,5 мг/дм³), присутствие в составе водорастворенных газов метана (до преобладания) свидетельствуют о резко восстановительных условиях. Основное отличие от грунтовых вод — большое количество растворенного органического вещества (перманганатная окисляемость (ПО) — до 128 мг/дм³). В верховых болотах, преобладающих на водораздельных пространствах, состав вод изменяется по вертикали: от гидрокарбонатно-хлоридных либо хлоридно-гидрокарбонатных, преимущественно натриевых, с минерализацией 15–30 мг/дм³ в приповерхностных слоях до гидрокарбонатных кальциевых с минерализацией до 100 мг/дм³ — в придонных. В них интенсивнее минерализуется органическое веще-

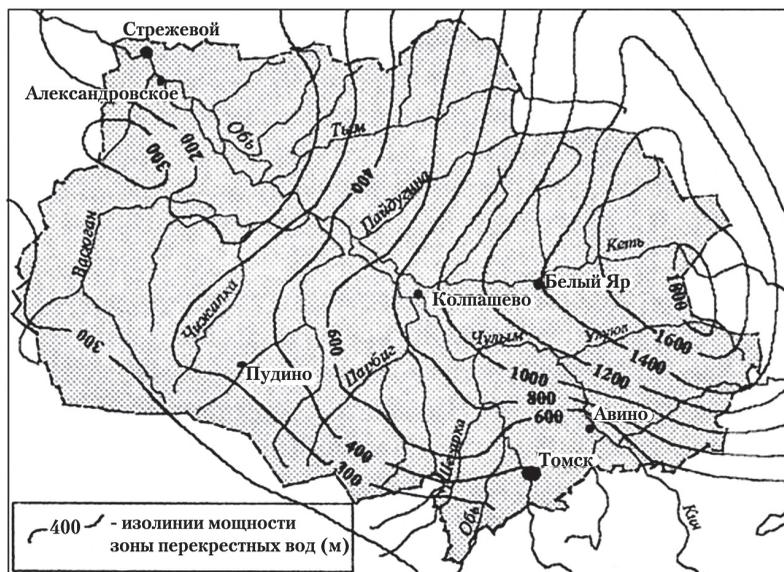


Рис. 1. Мощность зоны пресных вод на территории Томской области.

ство, что приводит к накоплению в водах до 163 мг/л CO_2 , до 15 мг/дм³ аммония, при этом значение ПО достигает 216 мг O_2 /дм³. Накопление органических веществ и CO_2 резко повышают углекислотную (до 106 мг/дм³) и общекислотную (рН снижается до 4) агрессивность.

В низинных болотах преобладают процессы аммонификации, в верховых, особенно в верхней части, имеет место и нитрификация, о чем свидетельствует присутствие в 33 % проб нитратов до 24 мг/дм³. Всем болотным водам присущ значительный комплекс металлов, но в наибольших количествах, помимо железа и марганца, присутствуют барий, стронций, титан, цинк.

В зоне аэрации, сложенной суглинками и глинами с песчано-супесчаными прослоями, воды имеют гидрокарбонатный кальциевый и кальциево-магниевый состав с минерализацией до 0,73 г/дм³. Минимальные ее значения характерны для восточных районов. В северных районах и под болотными массивами благодаря высокому содержанию CO_2 (до 176 мг/дм³) воды имеют слабокислую реакцию и высокую агрессивность, в южных они слабощелочные с рН до 7,6 и не агрессивные. В зоне аэрации, сложенной песками и супесями (речные долины и давние ложбины стока), состав вод весьма близок к атмосферным осадкам. Они гидрокарбонатно-хлоридные с одинаковой частотой встречаемости кальциевых, натриевых, двух- и трехкомпонентных и минерализацией 0,03–0,08 г/дм³. В северных районах повышает-

ся содержание хлора и натрия до преобладания над гидрокарбонатами и кальцием, но тип вод повсеместно первый с содержанием гидрокарбонатов натрия до 50 % от общего солевого состава. Обедненность водовмещающих песков органическим веществом и практическое отсутствие почвенного слоя не способствуют накоплению CO_2 , тем не менее благодаря связи с атмосферными и болотными водами в зоне аэрации высоких террас рН снижается до 4,5–5,5, а на низких террасах повышается до нейтральных значений. Открытость к дневной поверхности обеспечивает высокое содержание кислорода (2–3 мг/дм³) и окислительную обстановку, препятствующую накоплению железа и марганца. На заболоченных пространствах переслаивание песчано-глинистых образований формирует мозаичную картину распределения обстановок, классов, групп и типов вод. Основными компонентами минерализации вод, несмотря на неоднородность условий формирования, служат гидрокарбонаты и кальций.

В водах зоны аэрации присутствует значительный комплекс металлов — до 20 компонентов, чаще всего железо и марганец, реже стронций, далее в убывающей последовательности располагаются Cu, Ti, Ba со встречаемостью 80–90 %, затем Pb, Zn, Ni (на уровне 50 % с минимумом в южных районах и максимумом в северных), Zn (33 % с отсутствием в восточных районах). На таком же уровне в южных и северных районах встречаются Ga, Mo, V, а Co, Cr, Sb, Be, Ag — до 10–15 %.

Подземные воды региона при их использовании в качестве источников питьевого водоснабжения имеют ограничения, связанные с природной гидрогеохимической специализацией территории, которая характеризуется комплексом металлов, органических веществ, водорастворенных газов и солей кальция и магния, формирующих естественный качественный состав подземных вод.

Анализ данных позволяет говорить о том, что южная часть Западно-Сибирского региона в пределах верхнего гидрогеологического комплекса является весьма водонасыщенной гидрогеологической структурой, позволяющей, при определенных условиях, использовать подземные воды для организации хозяйственно-питьевого водоснабжения, а ее масштабы говорят об огромнейших, постоянно восполняемых запасах вод, что позволяет и позволит в течении дли-

Таблица 1

Характеристика качественного состава подземных вод отдельных территорий региона

Показатели	Величина показателя для района (населенного пункта) Западно-Сибирского региона					
	Север Томской обл. (с. Александровское)	Тюменская обл. (г. Мегион)	Алтайский ((г. Рубцовск)	Новосибирская обл. (г. Бердск)	Северо-восток Кемеровской обл. (п. Яя)	Западная часть Томской обл. (п. Ср. Васюган)
Окисляемость, мг/л	4,2-9,4	3,8-13,6	2,2-4,3	1,8-3,2	0,8-4,4	6,4-8,2
Щелочность, мг-экв/л	2,8-4,0	4,3-6,1	2,3-5,0	2,6-4,8	3,0-5,2	2,2-4,2
pH	6,5-7,2	6,9-7,6	7,1-7,4	7,0-7,5	7,4-7,8	6,9-7,1
Растворенные газы, мг/л:						
CO₂ своб	90,2-136,4	110,5-182,2	52,7-64,6	48,3-76,8	58,6-84,5	136,1-164,0
CH₄	35-38	22-44	1,5-2,2	2,0-2,4	1,2-1,6	16,0-18,5
H₂S	1,1-2,4	1,2-1,78	0-0,12	0,1-0,15	0-0,22	1,8-2,2
Жесткость, мг-экв/л	6,0-7,1	5,5-6,4	6,9-8,2	6,5-9,2	2,1-5,6	5,6-6,7
F_{собщ} , мг/л	2,8-17,0	1,75-4,5	0,8-2,5	0,5-2,2	0,2-2,5	4,7-16,5
Mn , мг/л	0,08-0,6	0,03-0,1	0,05-0,1	0,02-0,08	0,02-1,2	0,14-0,2
Аммиак, мг/л	2,1-5,8	1,8-4,4	0,15-0,46	0-1,8	0,1-2,1	4,2-4,5
Минерализация, г/л	0,3-0,65	0,22-0,38	0,32-0,91	0,21-0,68	0,35-0,82	0,21-0,65

Примечание: * — диапазон значений обусловлен сезонными изменениями качественного состава подземных вод.

тельного времени обеспечивать население региона необходимым количеством воды.

В средней части региона наиболее ценными являются воды, залегающие на глубине до 60–120 м в долинах рек и до 150 м на междуречных пространствах. В южной части пригодными для хозяйственно-питьевого водоснабжения можно считать воды песчаных отложений, залегающие на глубине до 80 м, воды песчаных прослоев на глубине до 120 м, а также пресные воды песчаных отложений на глубине до 200 м.

Мощность зоны пресных вод в пределах территории варьирует весьма значительно — от первой сотни метров в южной, юго-западной и северной частях региона до 1600–1800 м в восточной части региона по Обь-Енисейскому водоразделу. Для примера на рис. 1 схематично изолиниями показана мощность зоны пресных вод на территории Томской обл. [11].

Характеристика качественного состава подземных вод, показательная для отдельных районов Западно-Сибирского региона, подтверждающая вышеизложенное, приведена в табл. 1.

Анализ приведенных в табл. 1 данных еще раз подтверждает вывод, что качественная характеристика подземных вод по ряду показателей не отвечает требованиям СанПиН [12], но позволяет говорить о возможности их использования для хозяйственно-питьевого водоснабжения при соответствующей корректировке некоторых показателей с доведением их количественных величин до требуемых норм. Вместе с тем, приведенные результаты указывают на очевидную и существенную разницу в количественных и качественных показателях состава пригодных для целей водоснабжения подземных вод в различных районах Западно-Сибирского региона.

Детальный анализ качественного состава подземных вод в различных районах Западно-Сибирского региона, а также многолетний опыт промышленной эксплуатации экспериментальных станций различной мощности показал, что доминирующим загрязнителем, определяющим технологии очистки воды, является железо в различных формах и количествах, в то время как другие показатели, которые, несомненно, в полной мере следует учитывать, вносят

лишь коррективы, зачастую существенные, в технологии очистки воды. В этом случае следует отметить такие загрязнения, как метан, фенолы, уголекислота, марганец, сероводород и др. Кроме того, в нефтегазоносных районах региона существенный отпечаток на качество подземных вод накладывает наличие железозосфатных комплексов.

Наиболее специфическим компонентом подземных вод региона является *железо*, содержание которого почти повсеместно превышает норму. Максимальные его концентрации — до 73 ПДК [11] — характерны для вод отложений юрковской свиты в центральной части Томь-Чулымского междуречья (22 мг/дм³), минимальные — до 17 ПДК — для вод образований палеозоя. Пространственное распределение железа весьма неравномерно, но его высокое содержание преобладает в северных и восточных районах, а минимальное в южных и западных при наиболее распространенных концентрациях около 5 мг/дм³ (17 ПДК). Преобладает двухвалентная форма лишь на обрамлении бассейна в условиях окислительной обстановки, особенно вблизи длительно работающих скважин, оно полностью может находиться в трехвалентном виде.

Закономерности распространения *марганца* сходны с железом, но уровень накопления на порядок ниже. В наибольших количествах (до 1,5 мг/дм³) он присутствует в водах заболоченных районов, но в антропогенно загрязненных грунтовых водах может достигать 4 мг/дм³. Наименьшие концентрации характерны для вод образований юрковской толщи и верхнего мела (1–5 ПДК), но область развития кондиционных вод несколько шире, чем по железу за счет южных и восточных районов. Трудности очистки вод от железа и марганца связаны не только с их высоким содержанием, но и с формами миграции, присутствием железо- и марганцево-органических комплексов, способных распадаться не только на станциях водоподготовки, но и в разводных системах, добавляя в очищенную воду новые порции металлов. Традиционная очистка с использованием технологии упрощенной аэрации не всегда эффективна.

Барий зачастую присутствует в концентрациях, превышающих допустимые, особенно в водах образований палеозоя. Предпосылкой его появления в подземных водах региона служат горные породы, в которых он среди примесей занимает второе место (после марганца).

Свинец в северных и восточных районах обнаруживается часто (до 92 % проб), но концентрации выше ПДК (до 0,08 мг/дм³, что почти в 3 раза превышает норму — например, с. Александровское, север Томской обл.) характерны лишь для антропогенно загрязненных вод. Его среднее содержание на большей части территории значительно ниже нормы для питьевых вод.

Органические вещества (ОВ), как правило, превышают норму для вод первого класса качества, а зачастую и третьего, в наибольшей мере не отвечающего нормативным требованиям к воде питьевого качества [12]. В антропогенно загрязненных грунтовых водах долин рек их содержание достигает 66 мг О₂/дм³ (в водах колодцев), а в естественных условиях заболоченных территорий — до 52,8 мг О₂/дм³, т.е. уровни природного и антропогенного загрязнения одинаковы. В водах палеогена и верхнего мела накопление *ОВ* существенно ниже, но кондиционные воды встречаются лишь в пределах южных водоразделов. Представлены они, в основном, гуминовыми соединениями, осложняющими использование вод, особенно при обеззараживании хлором, когда образуются хлорорганические соединения, обладающие канцерогенными свойствами [13]

Фенолы как составная часть *ОВ* наиболее часто и в больших количествах встречаются в водах зоны аэрации и в юрковской толще, причем их средние концентрации в грунтовых водах достигают 55 ПДК. Преобладающие концентрации фенола в подземных водах региона — 2–3 ПДК, а кондиционные воды наиболее развиты в образованиях юрковской толщи и мела южных районов. Опыт очистки вод от *ОВ* на Кедровском месторождении указывает на перспективность применения методов озонирования.

Аммоний, являясь продуктом минерализации *ОВ*, наиболее широко развит в водах образований палеогенового возраста западных и северо-западных районов, причем его концентрации в вертикальном разрезе возрастают от 1,5–2,5 ПДК в верхнем олигоцене до 4,5 ПДК в водах новомихайловской свиты. В грунтовом горизонте некондиционные по аммонии воды встречаются лишь в центральной части региона и ассоциируются с невысокими содержаниями нитратов. Эксплуатация подземных вод палеогеновых образований северных и западных районов осложняется присутствием в их составе водорастворенных газов, значитель-

ных количеств углекислого газа (CO_2) — до 207 мг/дм³ в новомихайловской свите и до 105 мг/дм³ — в юрковской толще и *метана* — до 61 об. %.

Частая встречаемость *сероводорода* обеспечивает этим водам запах, недопустимый в питьевых источниках. В северных районах в образованиях тавдинской свиты, залегающей под атлымской, и в кровле внешнего мела воды зачастую имеют *цветность*, превышающую норму и значительно ухудшающую их питьевые качества. Природа ее, очевидно, связана с гуминовым составом **ОВ** и присутствием значительных количеств марганца.

В направлении с юга на север территории естественное качество вод ухудшается, требуя более широкого комплекса мероприятий в технологиях водоподготовки, состоящего из удаления **ОВ**, железа, марганца, газов, цветности, уменьшения жесткости в южных районах и увеличения минерализации до оптимальных величин в северных районах, возможно, за счет смешивания с более минерализованными водами нижележащих горизонтов и, прежде всего с водами покурской свиты, широко используемыми в системах поддержания пластового давления нефтепромыслов. В процессе эксплуатации качество вод, как правило, ухудшается за счет подтока загрязненных грунтовых вод и высокоминерализованных вод из нижележащих горизонтов, как это произошло, например, на Томском водозаборе, где минерализация в некоторых эксплуатационных скважинах возросла до 1,1 г/дм³ при хлоридном натриевом составе. При этом в них возрастает жесткость, повышается содержание хлоридов (до 2 ПДК и более) и железа, появляется бактериальное и органическое загрязнение, увеличивается комплекс металлов и их концентрации до выхода за пределы ПДК.

Заключение

Различие геологических и климатических условий формирования и питания подземных вод территории определяют различие их качественного состава. Степень естественной загрязненности подземных вод, как правило, повышается с юга на север, при этом дополнительный отпечаток на качество подземных вод, не вписывающийся в общую тенденцию, накладывается в районах нефтегазодобычи, где в подземных водах появля-

ются загрязнения антропогенного происхождения.

Наименьшая мощность зоны интенсивного водообмена характерна для юга и юго-востока территории в пределах степной части, в западных всхолмленных районах мощность зоны увеличивается до 80–120 м, в восточных районах мощность зоны возрастает до 1700–1800 м, на остальной территории лежит в пределах 100–250 м.

Естественная и, в отдельных случаях, антропогенная загрязненность подземных вод требует обязательной их обработки для организации питьевого водоснабжения населения данной территории. Различие и колебания качественного состава подземных вод предопределяет использование комплексных технологий водоподготовки.

Литература

1. Алферова Л.И. Оценка водно-ресурсного потенциала некоторых территорий Сибирского региона и проблема питьевого водоснабжения населения на фоне их водохозяйственной деятельности / Л.И. Алферова, В.В. Дзюбо // Вестник Том. гос. арх.-стр. ун-та. Томск: ТГАСУ. 2007. №1. С. 165–183.
2. Алексеев М.И. Формирование состава подземных вод Западно-Сибирского региона и особенности их использования для питьевого водоснабжения / М.И. Алексеев, В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Вестник Том. гос. арх.-стр. ун-та. Томск: ТГАСУ, 1999. №1. С. 183–199.
3. Изучение режима подземных вод на территории Тюменской области: Отчет о НИР / ЗапСибНИГНИ. Тюмень, 1985. 183 с.
4. Распределение железа в подземных водах Куртамышского и Туртасского горизонтов: Отчет о НИР / ГлавТюменьгеология, ЗапСибНИГНИ. Тюмень, 1982. 196 с.
5. Обследование станций обезжелезивания в Тюменской области: Отчет о НИР / ЦНИИЭП инженерного оборудования. Инв.т. 508/6. М., 1986. 175 с.
6. Артеменок Н.Д., Панков В.П., Баталов В.Г. Особенности показателей качества подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна / Н.Д. Артеменок, В.П. Панков, В.Г. Баталов // Рациональное использование природных вод, улучшение их качества и очистка производственных стоков на железнодорожном транспорте. Днепропетровск: Изд-во ДИИТ. 1987. С. 66–72.
7. Бейром С.Г. Подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна. Верхний гидрогеологический этаж / С.Г. Бейром, В.А.

Логинова, Е.В. Михайлова и др. // Гидрогеология СССР. Т.XVI. М.: Недра, 1970. С. 56–130.

8. Ермашова Н.А. Некоторые геохимические особенности подземных вод палеогенового комплекса юго-восточной части Западно-Сибирского артезианского бассейна // Вопросы изучения поверхностных и подземных вод Сибири. Иркутск: Изд-во ИрГТУ 1982. С.90–96.

9. Ермашова Н.А. Геохимия подземных вод зоны активного водообмена Томской области в связи с решением вопросов водоснабжения и охраны: Дисс. в виде научн. докл.... канд. геол.-минерал. наук. Томск: ТПУ, 1998. 45 с.

10. Шварцев С.Л., Ермашова Н.А., Рассказов Н.М., Юшков С.А., Назаров А.Д. Изменение химического состава природных вод в зоне техногенеза юго-восточной части Западной Сибири // Тр. 1 Всес. совещ. Геохимия техногенеза. М. 1990. С. 137–149.

11. Анализ и обобщение геологической, геофизической, гидрогеохимической информации и составление программы геологического изучения и развития минерально-сырьевой базы Томской области // Подземные воды Томской области. Т. 5.. Томск: ТПУ. Отчет НИР, №гос. рег. 35 – 96 – 4/1 ТГФ, 1997. 59 с.

12. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. 2002. 103 с.

13. Гончарук В.В., Якимова Т.И. Использование некондиционных подземных вод в питьевом водоснабжении // Химия и технология воды, 1996, т.18, №5. – С. 495–532.

V.V. Dzyubo, L.I. Alferova

PECULIARITIES OF STORAGE CONDITIONS AND COMPOSITION OF UNDERGROUND WATER IN SOUTH PART OF THE WEST SIBERIAN REGION

The analysis of distribution of underground waters and their qualitative composition was provided in south territory of the West Siberian region. The water is used for organization of drinking water supply of settlements. Characteristics of qualitative composition of underground water are shown and need of its treatment to obtain drinking water is proved.

Key words: West Siberian region, underground water, qualitative composition

СОСТОЯНИЕ **ПОПУЛЯЦИИ ОКУНЯ** *Perca fluviatilis L.* как ОДИН из ПОКАЗАТЕЛЕЙ УРОВНЯ АНТРОПОГЕННОГО ВЛИЯНИЯ на ЭКОСИСТЕМУ ВОДОЕМА

Рассмотрено размножение, численность молоди, размерно-возрастная структура уловов и рост окуня в верхней части Волжского плеса Куйбышевского водохранилища в разные периоды его формирования, а также в реке Казанке. Установлено, что в период дестабилизации экосистемы водохранилища окунь успешно адаптировался к изменившимся условиям существования, он увеличил численность молоди, что подтверждает данные о структурных изменениях в рыбном сообществе, а именно повышение доли малценных видов рыб.

Введение

Окунь (*Perca fluviatilis L.*) широко распространен в водоемах Евразии видом. Он относится, как к промысловым видам и представляет собой объект любительского рыболовства. Кроме того, данный вид служит одним из индикаторов состояния водной экосистемы. В промысловых уловах рыбы в Куйбышевском вдхр. (в статистике окунь начал приводиться с 1977 г.) в 1977–1990 гг. его вылавливали от 51,1 до 249,3 т, что в общем улове рыбы составляло 1,1–3,3 %. В последующий период с 1991 по 2011 гг. его промысловая добыча колебалась от 16,3 т до 94,4 т, что равнялось 0,6–2,9 %.

Таким образом, доля окуня как промыслового вида в Куйбышевском вдхр. в среднем составляет 1,0–3,0 %. В малых реках данный вид вылавливается рыбаками любителями.

В.А. Кузнецов*,
доктор биологических наук, профессор кафедры биоресурсов и аквакультуры Института фундаментальной медицины и биологии, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

Размножение, размерно-возрастная характеристика и рост окуня в верхней части Волжского плеса в районе Свяжского залива Куйбышевского вдхр. изучались рядом авторов [1–3], но по сравнению с другими промысловыми видами ему уделялось недостаточно внимания. Что же касается малых водоемов Поволжья, то он исследовался сотрудниками Мордовского заповедника [4].

Целью данного сообщения является рассмотрение некоторых биологических показателей (эффективности размножения, размерно-возрастного состава уловов и роста) окуня в верхней части Волжского плеса в районе Свяжского залива Куйбышевского вдхр. и в р. Казанке для выяснения влияния на них уровня антропогенного воздействия.

Материалы и методы исследования

Материал по численности личинок и сеголеток окуня собирался в прибрежной зоне верхней части Волжского плеса Куйбышевского вдхр. с 1964 по 2010 гг. сачком (диаметр 30 см) и мальковой волокушей длиной 12 м с ячейкой в кутке 2,5 мм. В пелагиали лов личинок осуществлялся конической сетью (ИКС–80) с гребной лодки в течение 5 мин. Численность личинок и сеголеток приводится в расчете на одно усилие в прибрежье или на 5 мин для лова конической сетью.

Взрослые рыбы отлавливались ставными сетями с ячейкой 12, 24, 30, 36 и 50 мм в Куйбышевском вдхр. (материалы 1976, 1981–1983, 2007 и 2012 гг.), а в р. Казанки — удочками и донками (2011 и 2012 гг.).

Материал обрабатывался по общепринятым методикам [5]. Возраст определялся

*Адрес для корреспонденции: Vjatcheslav.Kuznetsov@ksu.ru

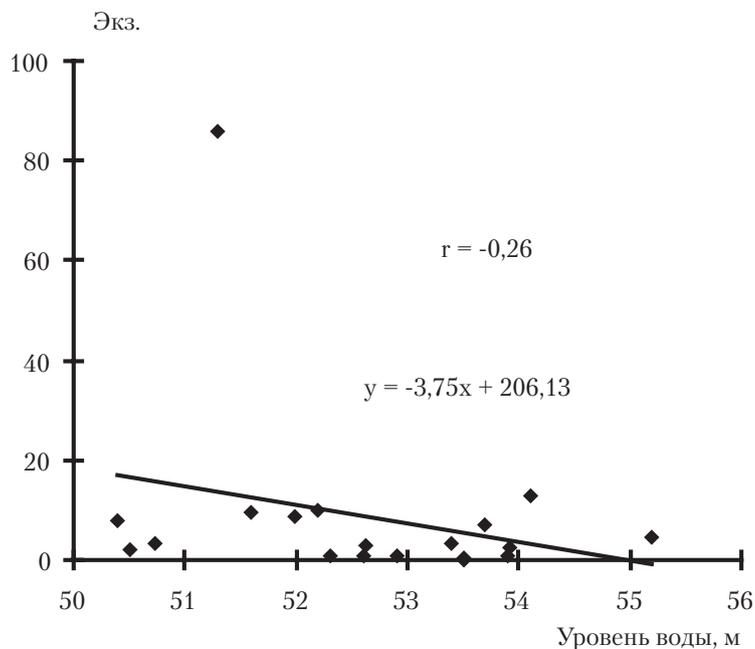


Рис. 1. Зависимость количества (экз. на усилие) личинок окуня в Свияжском заливе Куйбышевского вдхр. (1971-1989 гг.).

по чешуе и спилам твердого луча брюшно-плавника. Обратные расчисления роста проводились по заднему краю чешуи по методу прямой пропорциональной зависимости [6].

Статистическая обработка материала проводилась по руководству [7]. В тексте и таблицах приводятся следующие статистические показатели: $M \pm m$ — средняя арифметическая и её ошибка; CV, % — коэффициент вариации; $r \pm m_r$ — коэффициент корреляции и его ошибка; t — критерий Стьюдента, n — число данных. Объем материала дан в *табл. 1-5*.

Результаты и их обсуждение

Размножение
Окунь — достаточно пластичный вид в период икрометания. Нерест начинается ранней весной при температуре воды в Среднем Поволжье в $6,0-8,0^{\circ}\text{C}$ [8]. В условиях Куйбышевского вдхр. период размножения окуня стал более продолжительным и в отдельные годы отмечено его размножение в два срока. Причем второй нерест протекал при более высоких температурах (от $10,5$ до $18,5^{\circ}\text{C}$). Данный вид нетребователен к нерестовому субстрату. Он откладывает икру лентой на различный субстрат в виде

кустов, коряг, тростника и т.п. и преимущественно в открытых участках водоема, хотя размножается и в прибрежье. Личинки его после выклева встречаются, в основном, в пелагиали. Однако, с этапа $D_2 - E$ молодь окуня мигрирует в литоральную часть водоема.

Поскольку экосистема Куйбышевского вдхр., как и других равнинных реконструированных водоемов, в процессе своего формирования прошла несколько периодов, условно названными нами [9, 10]: «эффект подпора и взрыва», «депрессии», «относительной стабилизации» и с конца 80-х годов прошлого столетия — «дестабилизации», то мы провели сравнение численности молоди за эти периоды, представленные в *табл. 1*. Численность личинок окуня в период «депрессии» экосистемы в 1964-1970 гг. была выше, чем в последующие фазы эволюции экосистемы данного водоема. Это характерно для средних показателей численности сеголеток, пойманных в летний период. Осенние учеты количества сеголеток окуня менее показательны, т.к. в связи с колебаниями уровня воды он может мигрировать с участков литорали, где происходит обсыхание мелководий. Между численностью личинок и сеголеток окуня, пойманных в июле, существует достаточно высокая положительная корреляционная связь. Особенно это было характерно для периода «относительной стабилизации» экосистемы водоема ($r \pm m_r = 0,94 \pm 0,08$), но в фазе «дестабилизации» эта связь фактически отсут-

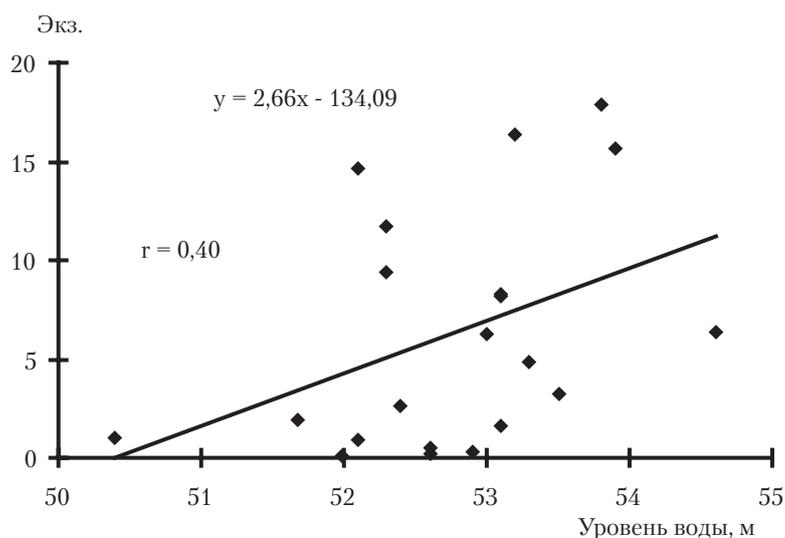


Рис. 2. Зависимость численности (экз. на усилие) личинок окуня в Свияжском заливе Куйбышевского вдхр. (1990-2010 гг.).

Таблица 1

Средние значения численности (экз. на усилие) молоди окуня в Свияжском заливе в разные периоды формирования экосистемы Куйбышевского водохранилища

Молодь	Периоды формирования экосистемы			Всего (1964–2010 гг.)
	«Депрессии» (1964-1970 гг.)	«Относительной стабилизации» (1971–1989 гг.)	«Дестабилизации» (1990–2010 гг.)	
Личинки	30,56 ± 9,53	8,64 ± 4,37	6,29 ± 1,30	10,85 ± 2,57
Сеголетки (июль)	16,24 ± 7,37	9,85 ± 4,19	11,67 ± 3,08	11,61 ± 2,40
Сеголетки (сентябрь)	6,19 ± 2,61	4,26 ± 1,12	13,98 ± 4,98	8,89 ± 2,37

Таблица 2

Значения коэффициентов корреляции между численностью (экз. на усилие) личинок окуня и факторами среды в Свияжском заливе Куйбышевского водохранилища

Факторы среды	Периоды формирования экосистемы			Всего (1964–2010 гг.)
	«Депрессии» (1964-1970 гг.)	«Относительной стабилизации» (1971–1989 гг.)	«Дестабилизации» (1990–2010 гг.)	
Уровень воды, м	-0,54 ± 0,14	-0,26 ± 0,23	0,40 ± 0,21	-0,21 ± 0,14
Температура воды, °С	-0,13 ± 0,44	-0,22 ± 0,24	-0,10 ± 0,23	-0,17 ± 0,15
Зоопланктон, г/м ³	-0,44 ± 0,33	-0,05 ± 0,24	0,23 ± 0,22	-0,08 ± 0,15

ствуется ($r = 0,09$). Однако следует отметить, что количество сеголеток окуня на одно усилие в период «дестабилизации» экосистемы, т.е. в 1990-2010 гг. по сравнению с периодом «относительной стабилизации» даже возросло. Это связано и с общим характером структурной перестройки промышленной части рыбного сообщества [11] в период дестабилизации экосистемы, когда численность крупного частика сокращается, а мелкочастиковых видов даже возрастает.

Влияние основных абиотических и биотических факторов на эффективность размножения окуня в разные периоды

В.В. Кузнецов, кандидат биологических наук, доцент кафедры биоресурсов и аквакультуры Института фундаментальной медицины и биологии, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

существования Куйбышевского водохранилища представлено в *табл. 2*. Наиболее заметное значение для урожайности личинок окуня имеет режим уровня воды. Причем в периоды «депрессии» и «относительной стабилизации» экосистемы данные корреляционные связи носили отрицательную направленность, т.е. при низких отметках уровня воды численность личинок окуня была выше, чем при высоких отметках. Это можно видеть из данных, приведенных на *рис. 1*. В период же «дестабилизации» экосистем подобная связь трансформировалась на положительную, т.е. при более высоких отметках уров-

Таблица 3

Средние показатели размерного состава уловов окуня в Свияжском заливе Куйбышевского водохранилища и в р. Казанке

Район	Годы наблюдений	Колебания, см	$M \pm m$	CV, %	n
Свияжский залив	1981-1983	8,0 – 30,0	18,98 ± 0,45	3,5	197
	2007	8,0 -25,0	16,31 ± 0,17	10,7	103
	2012	12,0 – 21,0	15,39 ± 0,26	11,1	43
Р. Казанка	2011	6,0 – 15,0	9,06 ± 0,22	22,5	53
	2012	11,0–19,0	14,12±0,25	11,3	44

Таблица 3

Средние показатели размерного состава уловов окуня в Свяжском заливе Куйбышевского водохранилища и в р. Казанке

Район	Годы наблюдений	Колебания, см	$M \pm m$	CV, %	n
Свяжский залив	1981-1983	8,0 – 30,0	$18,98 \pm 0,45$	3,5	197
	2007	8,0 -25,0	$16,31 \pm 0,17$	10,7	103
	2012	12,0 – 21,0	$15,39 \pm 0,26$	11,1	43
Р. Казанка	2011	6,0 – 15,0	$9,06 \pm 0,22$	22,5	53
	2012	11,0–19,0	$14,12 \pm 0,25$	11,3	44

ня воды количество личинок окуня на одно орудие лова возросло (рис. 2).

Таким образом, окунь, как весьма пластичный вид, в период размножения может приспосабливаться к изменениям условий среды.

Размерно-возрастная структура уловов

Средние показатели размерного состава уловов окуня в Свяжском заливе Куйбышевского водохранилища приведены в табл. 3. Из нее можно видеть, что средняя длина тела окуня в верхней части Волжского плеса Куйбышевского водохранилища в 2007 и 2012 гг. несколько уменьшилась по сравнению с периодом «относи-

тельной стабилизации» экосистемы этого водоема (1981-1983 гг.). Вместе с тем, в 2012 г. в водохранилище и в р. Казанке величины средней длины тела окуня имели близкие значения, но в 2011 г. в этой реке преобладал мелкий окунь.

Возрастной состав уловов окуня в верхней части Волжского плеса Куйбышевского вдхр. и в р. Казанке представлен в табл. 4. Из неё видно, что в Свяжском заливе в период относительной стабилизации экосистемы водохранилища в уловах преобладали особи в возрасте 4+ и 5+ лет. Эта возрастная структура сохранилась и в фазе «дестабилизации» (2007 и 2012 гг.). В р. Казанке в основном ловились окуни в возрасте 2+ – 4+, т.е. рыбы более молодых возрастов. При этом в 2011 г. доминировало поколение 2009 г., а в 2012 г. эти особи подросли и преобладали в уловах уже генерации 2009 и 2010 гг. рождения. Таким образом, в малых водоемах (р. Казанка) в возрастной структуре популяции окуня преобладали особи младших возрастных групп.

Рост

Литературные данные о сходстве или различии в росте самок и самцов окуня противоречивы. В работе [12] для окуня Кременчугского вдхр. отмечается, что самки опережали в росте самцов. Подобные указания приводятся для окуня Угличского вдхр. [13], Вислинского залива Балтийского моря [14], озер севера Италии [15]. Однако эти материалы базируются на эмпирических материалах без надлежащей статистической обработки и оценки достоверности различий. Но по данным обратного расчисления роста [1] для различных участков нижней части Куйбышевского вдхр. показано, что в росте самцов и самок окуня достоверных

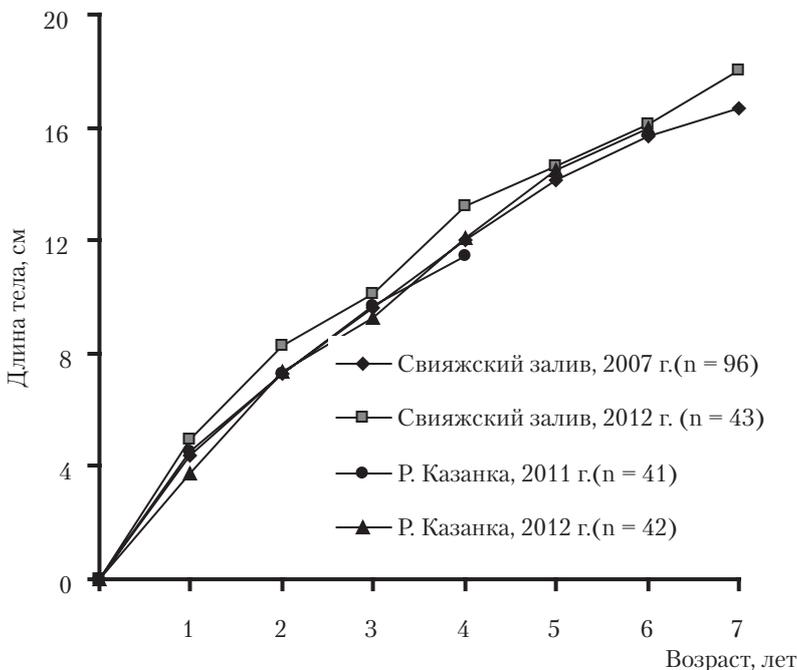


Рис. 3. Рост окуня в верхней части Волжского плеса Куйбышевского вдхр. и в р. Казанке

Таблица 5

Рост самок и самцов окуня в низовьях Куйбышевского водохр. анилица (2007 г.)

Пол	Возраст, лет						n
	1	2	3	4	5	6	
Самки	4,27±0,18	7,11±0,06	9,69±0,17	11,95±0,18	14,01±0,18	15,88±0,17	31
Самцы	4,53±0,19	7,39±0,16	9,75±0,21	12,27±0,21	14,27±0,21	15,83±0,21	23
Критерий Стьюдента	0,69	1,65	0,22	1,14	0,93	0,19	-

различий по критерию Стьюдента не обнаружено. Сходная картина наблюдалась [16] у окуня Сланского вдхр., расположенного в Центральной Богемии. Наши данные о росте самок и самцов окуня в верхней части Волжского плеса Куйбышевского вдхр. приведены в табл. 5. Они свидетельствуют, что достоверных различий для уровня значимости 0,05 между полами не наблюдалось. Это позволило объединить материал по самкам и самцам.

Рост окуня в Свияжском заливе Куйбышевского вдхр. и в р. Казанке приведен на рис. 3. Из этих данных можно видеть, что длина тела одновозрастных особей окуня по материалам 2012 г. оказались несколько больше в Свияжском заливе, чем в р.Казанке. Вместе с тем коэффициент упитанности окуня по Фульгону в р. Казанке (2,26) был выше, чем в заливе (1,88). Это косвенно говорит о том, что популяции окуня приурочены к определенным экологическим условиям водоема. Проведенные популяционно-генетические исследования окуня в оз. Виндермарс (Англия) [17] по 52 ферментам показали низкий уровень его генетической изменчивости, что соответствует данным из других районов ареала.

Заключение

Окунь относительно хорошо адаптировался к условиям размножения в различные периоды формирования экосистемы Куйбышевского водохранилища. Численность личинок и сеголеток окуня даже в фазе дестабилизации экосистемы водохранилища несколько возросла, особенно это видно по осенним учетам сеголеток. Однако, если в период «депрессии» и «относительной стабилизации» экосистемы данного водоема эффективность раз-

Ключевые слова: окунь, численность молоди, размерно-возрастная структура, рост, водохранилище

множения определялась отрицательной корреляционной связью с уровнем воды в период икрометания, то в фазе «дестабилизации» экосистемы она трансформировалась, т.е. в 1990-2010 гг. урожайность молоди с уровнем воды имеет уже положительную связь.

Анализ размерно-возрастной структуры уловов окуня показывает, что в верхней части Волжского плеса Куйбышевского водохранилища величина средней длины его тела в 2007 и 2012 гг.огах несколько уменьшилась по сравнению с 1981-1983 гг.. Основу же возрастного состава уловов составили особи в возрасте 4+ и 5+. В реке Казанке в уловах преобладали более молодые особи окуня (2+ – 4+).

В росте самок и самцов окуня достоверных различий не наблюдалось. В водохранилище окунь растет несколько лучше, чем в р. Казанке.

Окунь в промысловых уловах в Куйбышевском водохранилище среди мелкочастиковых видов рыб продолжает играть заметную роль. Его доля в уловах в период «дестабилизации» экосистемы данного водоема не снижается, что свидетельствует о сохранении структурной перестройки рыбного сообщества в этот период, когда процент крупночастиковых видов рыб (лещ *Abramis brama*, судак *Sander lucioperca* и др.) сокращается и увеличивается доля мелкочастиковых рыб.

Литература

1. Чикова В.М. О локальных стадах окуня *Perca fluviatilis* L. в Куйбышевском водохранилище // Вопр. ихтиологии. 1973. Т. 13. Вып. 4. С. 596-602.
2. Кузнецов В.А. Окунь // экологические особенности рыб и кормовых животных Куйбышевского

водохранилища. Казань.: Изд-во Казан. ун-та, 1986. С. 114-118.

3. Семенов Д.Ю. К вопросу о биологии окуня (*Perca fluviatilis*) Центрального плеса Куйбышевского водохранилища // Сб. науч. тр. «Природа Самарского Поволжья». Ульяновск, 2002. Вып. 3. С. 149-153.

4. Сусаев С.В. Стабильность развития окуня речного (*Perca fluviatilis*, L., 1758) в Мордовском заповеднике и его окрестностях / С.В. Сусаев, О.Н. Артаев // Тр. Мордовск. Гос. природн. зап.-ведника. 2011. Т. IX. С. 219-223.

5. Правдин И.Ф. Руководство по изучению рыб. М.: Пищев. пром-сть. 1966. 350 с.

6. Чугунова Н.И. Руководство по изучению возраста и роста рыб. М.: Изд-во АН СССР. 1959. 164 с.

7. Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высш. шк. 1990. 350 с.

8. Кузнецов В.А. Особенности воспроизводства рыб в условиях зарегулированного стока реки Казань: Изд-во Казан. ун-та. 1978. 160 с.

9. Кузнецов В.А. Процесс формирования экосистемы Куйбышевского водохранилища // Тр. Поволжской конф. «Проблемы охраны вод и рыбных ресурсов». Казань: Изд-во Казан. ун-та. 1991. Т. 1. С. 23-29.

10. Кузнецов В.А. Изменение экосистемы Куйбышевского водохранилища в процессе ее формирования // Водн. ресурсы. 1997. Т. 24. №2. С. 228-233.

11. Кузнецов В.А. Изменение некоторых структурных характеристик рыбного населения Куйбышевского водохранилища в 1975-2002 гг. // Вопр. рыболовства. 2005. Т. 6. №4. С. 630-636.

12. Зубенко Е.Б. Рост окуня в различных участках Кременчугского водохранилища // Рыбн. х-во. Респуб. Межвед. темат. сб. Киев: Урожай. 1974. С. 77-81.

13. Макарова Н.П. Эколого-морфологическая характеристика окуня оз. Селигер и Угличского водохранилища // Изменение рыб пресноводных экосистем. М.: Наука, 1979. С. 180-194.

14. Луговая Е.С. Биологическая характеристика окуня Вислинского залива Балтийского моря в 1985 г. // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ. 1988. Т. 288. С. 86-88.

15. Jamet J. L. Fecondite', croissance et regime alimentaire de la perche (*Perca fluviatilis* L.) du Lac De Monate (Italie du Nord) / J. L. Jamet, C. Garavaglia, R. Dal Molin, D. Sargos // Riv. Idrobiol. 1990. V. 29. N. 2. P. 597-615.

16. Hanel L. The length and weight growth changes of the common perch (*Perca fluviatilis*, *Pisces*, *Perciformes*), from the Slapy reservoir (Central Bohemia) // Acta Soc. zool. Bohemols. 1990. V. 54. N.4. P. 246-258.

17. Bodaly R. A. A genetic stock study of perch, *Perca fluviatilis* L. in Windermere / R. A. Bodaly, R. D. Ward, C. A. Mills // J. Fish Biol. 1989. V. 34. N. 6. P. 965-967.

V.A. Kuznetsov, V.V. Kuznetsov

STATE OF PERCH (*Perca fluviatilis* L.) POPULATION AS ONE OF INDICATORS OF RATE OF ANTHROPOGENIC IMPACT ON RESERVOIR ECOSYSTEM

Perch reproduction and growth, young fish population and size-age structure of takes are discussed for the Volgian reach of the Kuibyshevskoe Reservoir and for the River Kazanka. It was found that during destabilization of the reservoir ecosystem a perch adapted to changed environmental conditions and its population increased. It proves data on structure changes in the fish community such as increasing part of low-value fish species.

Key words: perch, number of young fishes, size-age structure, growth, reservoir

ВЛИЯНИЕ **ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫХ ТОКСИНОВ** на РОСТ *Scenedesmus acutus* и *Gloeocapsa SP.* В УСЛОВИЯХ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Впервые в отечественной гидробиологии проведены лабораторные эксперименты по выявлению аллелопатического воздействия цианотоксинов на микроводоросли с использованием метода добавок их чистых форм. Несмотря на то, что влияние микроцистинов и цилиндроспермопсина оказалось видоспецифичным, полученные данные указывают на наличие возможного аллелохимического эффекта. Обосновывается необходимость постановки полевых экспериментов для более корректного изучения аллелопатической активности цианотоксинов.

Введение

Одним из основных факторов, ухудшающих качество воды в континентальных водоемах, является эвтрофирование, сопровождающееся «цветением» воды синезелеными водорослями (цианобактериями). Их массовое развитие вызывает ряд негативных последствий, среди которых наиболее опасным является отравление животных и человека токсическими вторичными метаболитами цианобактерий. Токсины по определению являются ядами биологического происхождения [1], так называемые продукты вторичного метаболизма цианобактерий, не участвующие в основных процессах жизнедеятельности, в частности, обозначаются в современной литературе как цианотоксины [2]. За рубежом систематическое изучение цианотоксинов проводится более 20 лет. За это время идентифицированы десятки токсинов, наиболее распространенными в пресноводных водоемах являются гепатотоксины (микроцистины, цилиндроспермоп-

С.И. Сиделёв*,
кандидат биологических наук,
старший преподаватель
кафедры экологии и зоологии,
ФГБОУ ВПО Ярославский государственный университет им.
П.Г. Демидова

син) и нейротоксины (анатоксин-а), которые продуцируются представителями родов *Microcystis* Kütz. ex Lemm., *Anabaena* Bory, *Aphanizomenon* Morr., *Planktothrix* Anagn. et Kom., *Oscillatoria* Vauch. ex Gom. [3].

Термин «цианотоксины» исторически связан с выявлением случаев отравления домашнего скота на водопоях при массовом развитии в воде цианобактерий, а затем и с исследованиями летального эффекта вторичных метаболитов цианобактерий на организм человека и наземных животных [4]. В связи с этим, основные современные направления исследований цианотоксинов сконцентрированы на мониторинге уровней их содержания в водоемах, проведении токсикологических экспериментов на животных, разработке методов их детекции [3]. Однако подобные исследования лишь отвечают на вопрос: «Как? Каким образом цианотоксины воздействуют на организм человека и животных?». Меньше внимания уделяется фундаментальным проблемам, в частности, вопросу: «Зачем цианобактерии синтезируют токсины?». До сих пор не известны и не понятны их внутри- и внеклеточные функции.

Безусловно, возникновение способности у цианобактерий продуцировать соединения, называемые токсинами из-за их негативного влияния на наземных животных и человека, эволюционно не связано с давлением отбора со стороны последних. Долгое время популярной была гипотеза о роли водных планктонных животных как «пускового фактора», определившего появление у цианобактерий способности синтезировать токсины. Несъедобность многих цианобактерий для зоопланктона традиционно объясняется их токсичностью, поэтому экологическая роль цианотоксинов

*Адрес для корреспонденции: sidelev@mail.ru

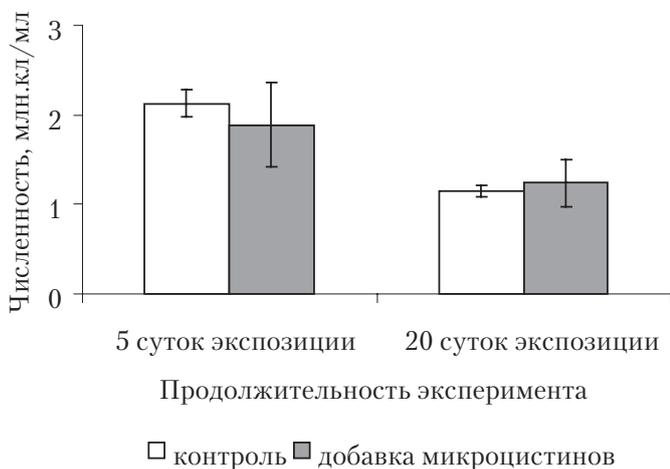


Рис. 1. Изменение численности живых клеток зеленой водоросли *Scenedesmus acutus* при добавлении микроцистинов. Здесь и на рис. 2 и 3 представлены средние значения из повторностей \pm стандартная ошибка.

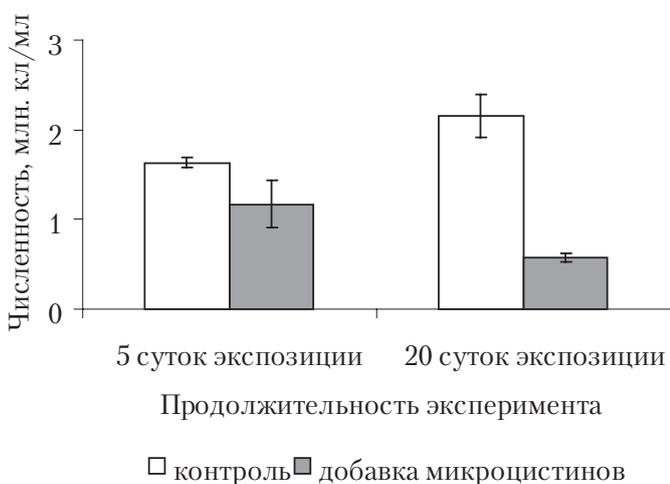


Рис. 2. Изменение численности живых клеток цианобактерии *Gloeocapsa* sp. при добавлении микроцистинов.

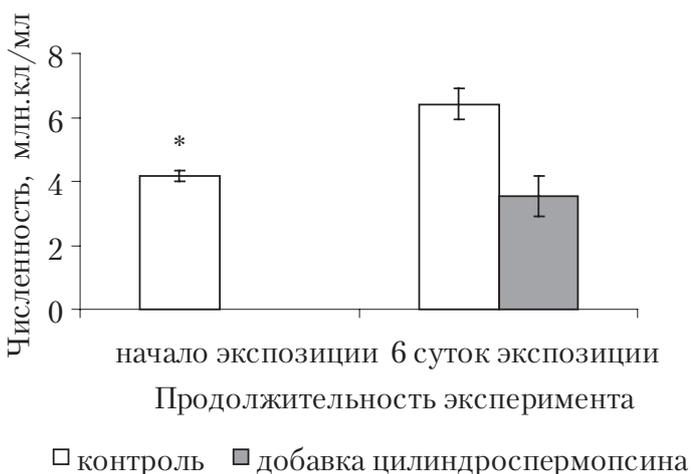


Рис. 3. Изменение численности живых клеток цианобактерии *Gloeocapsa* sp. при добавлении цилиндроспермопсина. * — исходная средняя численность живых клеток цианобактерии *Gloeocapsa* sp. во всех повторностях перед началом эксперимента.

часто сводилась к их защитной функции против выедания цианобактерий планктонными животными [5]. Однако недавние филогенетические исследования биосинтеза наиболее распространенных цианотоксинов — микроцистинов — опровергли возможность подобных предположений, поскольку гены синтеза микроцистинов появились значительно раньше, чем все известные ракообразные и другие планктонные животные [6]. Исследования функций токсинов внутри клеток цианобактерий и их экологической роли немногочисленны, в нашей стране подобные работы не проводятся. Практически все зарубежные исследования в данной области сфокусированы на выявлении функций микроцистинов, представляющих собой гепатотоксические циклические пептиды [3]. Так, существует предположение, что у современных цианобактерий микроцистины являются побочными продуктами метаболизма, не принимающими участия в физиолого-биохимических процессах [7]. У древних предков цианобактерий микроцистины, по-видимому, выполняли важную, но неизвестную нам функцию, которая по непонятным причинам была утрачена или исчезла во многих группах современных цианобактерий. Многие исследователи полагают, что энергетические затраты клеток, идущие на биосинтез молекул микроцистина, не могут не компенсироваться их важными функциями у современных цианобактерий. В настоящее время большинство исследований проводятся в рамках проверки двух гипотез — сигнальной и аллелопатической [8, 9]. Известно, что цианобактерии — самые древние фотосинтезирующие организмы в биосфере [10]. Можно предположить, что изначально цианотоксины могли играть не защитную роль против выедания их животными, появившимися на планете значительно позже, а участвовать во взаимодействиях с другими прокариотическими, а затем и эукариотическими микроорганизмами. Согласно первой гипотезе микроцистины являются «сигнальными» молекулами, с помощью которых популяции токсигенных видов могут регулировать собственный рост в зависимости от конкретных экологических условий [9]. Вторая гипотеза является широко распространенной и общепринятой в современной экологии: роль токсических соединений растительного и микробного происхождения часто оценивают как «хи-

мический инструмент» подавления видов при конкурентных взаимоотношениях [11].

Исследования по выявлению функций других распространенных цианотоксинов фактически отсутствуют.

Цель данной работы — экспериментальная проверка возможной аллелопатической роли микроцистинов и цилиндроспермопсина в фитопланктоне на примере зеленой водоросли *Scenedesmus acutus* Meyen и цианобактерии *Gloeocapsa* sp.

Материалы и методы исследования

В качестве тест-объектов были выбраны альгологически чистые культуры зеленой водоросли *Scenedesmus acutus* и цианобактерии *Gloeocapsa* sp., которые выращивали в среде Прата при температуре 22 °С и круглосуточном освещении с интенсивностью фотосинтетически активной радиации 30 мкмоль фотонов/м²·с, измеряемой квантометром Fieldscout («Spectrum Technologies», США). Эксперименты проводились в культуральных планшетах («Greiner bio-one», Германия) при условиях, описанных выше. В работе использовался метод добавок химически чистых форм цианотоксинов к культурам, что, в отличие от традиционного в практике исследования аллелопатии перекрестного культивирования, позволяет исключить влияние конкуренции между видами или действия других веществ неизвестной природы [2]. Конечная концентрация смеси разных изоформ микроцистинов в культуральной среде составила 1,5 мкг/мл, цилиндроспермопсина — 1 мкг/мл. Выбранные концентрации соответствовали наибольшему уровню содержания данных цианотоксинов в природных водоемах [3]. Варианты экспериментов (контроль и опыт) экспонировались в трех повторностях. Численность живых клеток *Scenedesmus acutus* и *Gloeocapsa* sp. определяли в счетной камере Нажотта с использованием флуоресцентного микроскопа Axioscop 40L («Carl Zeiss», Германия). Планы проведения экспериментов различались. В экспериментах с добавками микроцистинов подсчет живых клеток *Scenedesmus acutus* и *Gloeocapsa* sp. в контрольном и опытном вариантах проводили на 5 и на 20 сут после внесения цианотоксина. В эксперименте с добавками цилиндроспермопсина определяли начальную численность живых клеток *Gloeocapsa* sp. и её изменение на 6 сут после добавления токсина. Статистический анализ

Ключевые слова: микроцистин, цилиндроспермопсин, эксперимент, аллелопатическая гипотеза

результатов экспериментов включал расчет средних значений и стандартных ошибок из повторностей. Для обнаружения статистически значимых различий средних значений численностей тестируемых водорослей в контроле и опыте применялся ранговый U-критерий Манна-Уитни. В качестве критического уровня значимости принято значение $p = 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Зеленая хлорококковая водоросль *Scenedesmus acutus* оказалась устойчивой к воздействию микроцистинов на протяжении всего эксперимента, длившегося 20 сут (рис. 1). Различия средних значений численности клеток в опытных вариантах эксперимента относительно контроля были статистически незначимы (критерий Манна-Уитни, $p > 0,05$).

Другой тест-объект — цианобактерия *Gloeocapsa* sp. — оказался более чувствительным к внесению микроцистинов (рис. 2). Рост цианобактерии *Gloeocapsa* sp. был подавлен в присутствии данного цианотоксина, статистически значимый эффект был обнаружен на 20 сут экспозиции (критерий Манна-Уитни, $p = 0,024$) (рис. 2). Рост *Gloeocapsa* sp. был ингибирован и добавлением к культуре другого цианотоксина — цилиндроспермопсина (рис. 3). Средняя численность живых клеток в опытных вариантах через 6 сут экспозиции была достоверно ниже таковой в контроле (критерий Манна-Уитни, $p = 0,02$) (рис. 3). Флуоресцентная микроскопия показала наличие фотосинтетически активных клеток *Gloeocapsa* sp. вплоть до окончания обоих экспериментов, что свидетельствовало об отсутствии быстрого летального эффекта для части клеток.

Результаты проведенных экспериментов показали, что прямой аллелопатический эффект микроцистинов в лабораторных условиях оказался видоспецифичным. Подобная закономерность отмечена и другими исследователями, в условиях лабораторных экспериментов разные виды водорослей реагировали на внесение микроцистинов неодинаково — эффект действия варьировал от отсутствия ингибирования до подавления или даже стимулирования роста [8]. Анализ литературных данных свидетельствует о значительной устойчивости зеленых хлорококковых водорослей к действию

микроцистинов [8], что хорошо согласуется с результатами настоящего исследования. В частности, в работе [12] показано отсутствие ингибирования роста хлорококковых водорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. sensu Chod., *Pediastrum duplex* Meyen, *Chlorella kesslerii* Fott et Novak. при добавках микроцистинов в количестве до 5 мкг/мл. Виды рода *Scenedesmus* при лабораторном культивировании (*S. quadricauda*, *S. armatus* Chod.) в большинстве случаев не испытывали угнетения роста даже в присутствии очень высоких концентраций микроцистинов [13, 14].

Подобная видоспецифичность эффекта действия микроцистинов, отражающая толерантность некоторых видов водорослей к их присутствию в среде при высоких концентрациях и длительном периоде экспонирования (до 2 недель) трактуется рядом исследователей как доказательство отсутствия аллелопатической роли микроцистинов в природном фитопланктоне [12]. Трудности однозначной интерпретации результатов лабораторных экспериментов, демонстрирующих отсутствие аллелопатического эффекта цианотоксинов, связаны, по крайней мере, с 2 аспектами. Во-первых, аллелопатический эффект зависит от внешних условий — при наличии лимитирующих факторов даже относительно толерантные организмы оказываются чувствительными к действию токсинов [2, 4]. Однако, в известной автору литературе не удалось найти сведений о влиянии чистых форм цианотоксинов в условиях, приближающихся к природным. При лабораторном же культивировании тест-объект находится в оптимальной для роста синтетической среде, чем и может объясняться часто наблюдаемое отсутствие ингибирующего влияния микроцистинов на рост микроводорослей. Кроме того, при неизменных скоростях роста многие исследователи фиксировали морфологические и физиолого-биохимические изменения в клетках зеленых водорослей в ответ на добавки микроцистинов [13, 14]. Это указывает на то, что изменение численности микроводорослей является менее чувствительным показателем в условиях нелимитированной среды и не всегда может отражать состояние тест-объекта.

Во-вторых, часто аллелопатию рассматривают как односторонний процесс подавления одного растительного организма другим за счет выделения метаболитов. С эволюционной точки зрения это взаимно

адаптивный процесс или коэволюция, у организмов-реципиентов неминуемо должны возникать защитные механизмы, компенсирующие ингибирующее действие токсинов. Это, в свою очередь, может стимулировать появление через механизмы естественного отбора химически разнообразных форм токсинов у организмов-доноров [2, 4, 11]. Полученные нами экспериментальные результаты можно интерпретировать подобным образом. В частности, отсутствие эффекта действия микроцистинов на рост *Scenedesmus acutus* указывает на наличие более эффективных механизмов детоксикации данного цианотоксина. Известно, что зеленые хлорококковые водоросли экологически сопряжены со многими микроцистин-продуцирующими цианобактериями; имея сходные местообитания, представители порядка Chlorococcales конкурируют с цианобактериями в высокоэвтрофных водоемах [15]. Сходство местообитаний может объяснять большую устойчивость именно этой группы водорослей в проведенных нами и другими исследователями экспериментах, что может отражать длительный процесс взаимной адаптации при аллелопатическом взаимодействии. Как известно, возникновение относительной толерантности у организмов-реципиентов к действию аллелопатического агента снижает конкурентные преимущества организма-донора, однако, в естественных условиях в фитопланктоне одновременно могут присутствовать десятки видов, часть из которых остается чувствительной. Поэтому при наступлении благоприятных условий для их роста развитие этих видов будет сдерживаться влиянием соответствующего метаболита [2].

Исходя из выше изложенного, попытки некоторых исследователей интерпретировать отсутствие отклика со стороны разных видов водорослей на внесение микроцистинов в оптимальных для роста искусственных условиях, как основание для опровержения аллелопатической гипотезы, по крайней мере, преждевременны.

Напротив, во многих лабораторных экспериментах выявлена аллелопатическая активность микроцистинов по отношению к цианобактериям [8], что подтверждается и настоящим исследованием. Это может указывать на наличие менее эффективных механизмов детоксикации микроцистинов у цианобактерий, для ингибирования роста которых в процессе конкурентных отношений, возможно, изначально продуцирова-

лись данные токсины. Кроме того, впервые продемонстрировано ингибирующее влияние на рост цианобактерии *Gloeocapsa* sp. мало изученного с точки зрения функций цианотоксина цилиндроспермопсина. Это первое сообщение о возможной аллелопатической роли этого токсина. Однако для более корректной проверки аллелопатической роли данных цианотоксинов необходима постановка полевых экспериментов, наиболее приближенных к естественным условиям.

Выявленное отсутствие быстрой гибели клеток *Gloeocapsa* sp. при действии микроцистинов и цилиндроспермопсина не согласуется с данными о быстром летальном эффекте, обнаруженном на многоклеточных животных [3]. Определенная часть клеток до конца экспериментов оставалась жизнеспособной, фотосинтетически активной. Это свидетельствует о разной резистентности клеток в культуре, а также о существовании различных механизмов токсического воздействия микроцистинов и цилиндроспермопсина на микроводоросли по сравнению с животными организмами. Так, известно, что микроцистины ингибируют активность серин/треонин-протеинфосфатаз 1 и 2А у животных и человека [2, 3]. Эффект действия на *Gloeocapsa* sp. частично мог быть связан с угнетением процесса деления клеток, что приводило к подавлению роста численности, но не вызывало быстрой гибели всех клеток.

Заключение

В условиях лабораторного эксперимента показана возможная аллелопатическая роль микроцистинов и цилиндроспермопсина в фитопланктоне на примере нетоксигенной цианобактерии *Gloeocapsa* sp. Аллелопатическая активность цианотоксинов частично могла быть связана с ингибированием процесса деления клеток, что приводило к подавлению роста численности, но не вызывало быстрого лизиса всех клеток. Другой тест-объект — зеленая хлорококковая водоросль *Scenedesmus acutus* оказался устойчивым к влиянию микроцистинов, что указывает на наличие эффективных механизмов детоксикации данного токсина. Последнее можно интерпретировать как следствие длительного процесса взаимной адаптации в процессе аллелопатического взаимодействия зеленых хлорококковых

водорослей и токсигенных цианобактерий, встречающихся в сходных местообитаниях. Показана невозможность однозначной интерпретации результатов лабораторных экспериментов, демонстрирующих отсутствие аллелопатического эффекта цианотоксинов. Более корректным подходом для изучения аллелопатии в фитопланктоне является постановка полевых экспериментов с природным планктоальгоценозом.

Исследование поддержано грантом РФФИ, № проекта 12-04-31280 мол_а, грантом Президента МК-1284.2013.5 и проектом Минобрнауки РФ 4.4532.2011.

Литература

1. Краткий словарь терминов по водной токсикологии / Сост. Н.С. Строганов. Ярославль: ЯрГУ, 1982. 43 с.
2. Leflaive J. Algal and cyanobacterial secondary metabolites in freshwaters: a comparison of allelopathic compounds and toxins / J. Leflaive, L. Ten-Hage // *Freshwater Biol.* 2007. V. 52. P. 199-214.
3. Chorus I. Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management / I. Chorus, J. Bartram. London: E&FN Spon, 1999. 416 p.
4. Berry J.P. Cyanobacterial toxins as allelochemicals with potential applications as algacides, herbicides and insecticides / J.P. Berry, M. Gantar, M.H. Perez, G. Berry, F.G. Noriega // *Mar. Drugs.* 2008. №6. P. 117-146.
5. DeMott W.R. Effects of toxic cyanobacteria and purified toxins on the survival and feeding of a copepod and three species of *Daphnia* / W.R. DeMott, Q-X. Zhang, W.W. Carmichael // *Limnol. Oceanogr.* 1991. V. 36. P. 1346-1357.
6. Rantala A. Phylogenetic evidence for the early evolution of microcystin synthesis / A. Rantala, D.P. Fewer, M. Hisbergues, L. Rouhiainen, J. Vaitomaa, T. Borner, K. Sivonen // *PNAS.* 2004. V. 101. №2. P. 568-573.
7. Carmichael W.W. The toxins of cyanobacteria // *Sci. Am.* 1994. V. 270. P. 64 -70.
8. Babica P. Exploring the natural role of microcystins—a review of effects on photoautotrophic organisms / P. Babica, L. Blaha, B. Marsalek // *J. Phycol.* 2006. V. 42. P. 9-20.
9. Kaplan A. The languages spoken in the water body (or the biological role of cyanobacterial toxins) / A. Kaplan, M. Harel, R.N. Kaplan-Levy, O. Hadas, A. Sukenik, E. Dittmann // *Frontiers in Microbiology.* 2012. V. 3. P. 1-11.

10. Schopf J.W. Origin and early evolution of cyanobacteria: the geological evidence / J.W. Schopf, M.R. Walter // The biology of cyanobacteria. Ed. N.G. Carr, B.A. Whitton. Oxford, Blackwell. 1982. P. 543-564.
11. Райс Э. Аллелопатия. М.: Мир, 1978. 392 с.
12. Babica P. Effects of dissolved microcystins on growth of planktonic photoautotrophs / P. Babica, K. Hilscherova, K. Bartova, L. Blaha, B. Marsalek // Phycologia. 2007. V. 46. P. 137-142.
13. Pietsch C. The effects of a cyanobacterial crude extract on different aquatic organisms: evidence for cyanobacterial toxin modulating factors / C. Pietsch, C. Wiegand, M.V. Ame, A. Nicklisch, D. Wunderlin, S. Pflugmacher // Environ. Toxicol. 2001. V. 16. P. 535-542.
14. Mohamed Z.A. Polysaccharides as a protective response against microcystin-induced oxidative stress in *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda* and their possible significance in the aquatic ecosystem // Ecotoxicology. 2008. V. 17. P. 504-516.
15. Happy-Wood C.M. Ecology of freshwater planktonic green algae // Growth and reproductive strategies of freshwater phytoplankton / Ed. C.D. Sandgren. New York, Cambridge University Press. 1988. P. 103-133.

S.I. Sidelev

INFLUENCE OF CYANOBACTERIAL TOXINS ON GROWTH of *Scenedesmu sacutus* and *Gloeocapsa SP.* UNDER LABORATORY CONDITIONS

Laboratory experiments for evaluation of allelopathic impact of cyanotoxins on microalgae using toxin addition were carried out in national science for the first time. Although influences of microcystins and cylindrospermopsin were found to be species-specific obtained data show that allelochemical effect may be possible. Necessity of field experimentation for more correct study of allelopathic activity of cyanotoxins was demonstrated.

Key words: microcystin, cylindrospermopsin, experiment, allelopathic hypothesis

ОСОБЕННОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА РАЗНЫХ ТИПОВ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ ОКСКОГО ЗАПОВЕДНИКА

Исследовано современное состояние растительного покрова водоемов Окского заповедника. Проведен анализ особенностей флористического состава и зарастания водоемов различных ландшафтно-генетических типов (водораздельных озер и водоемов пойм рек Оки и Пры, различающихся по происхождению и относительному возрасту). Исследованы соотношение геологического и фитоценотического возраста стариц р. Пры и роль транзитных потоков половодья в зарастании водоемов.

Введение

Окский заповедник расположен в юго-восточной части Мещерской низменности, на его территории располагаются многочисленные водоемы. Благодаря тому, что территория заповедника включает в себя как участки водораздела, так и долины двух рек (Ока и Пра), водоемы заповедника отличаются значительным разнообразием. Разноплановое изучение водных объектов заповедника, созданного с целью сохранения выхухольевых угодий [1], проводится с момента его организации (1935 г.), при этом особое внимание уделяется исследованию растительности водоемов [2-7]. Особенности биотической составляющей водных экосистем, в первую очередь в отсутствие прямого антропогенного воздействия, во многом определяются положением водоема в ландшафте, его генезисом и возрастом.

Целью данной работы является анализ особенностей растительной составляющей различных типов водных экосистем, выделенных по ландшафтно-генетическому принципу, в условиях отсутствия прямого антропогенного воздействия.

Н.Л. Панкова, научный сотрудник НОЦ «Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата», ФГБОУ ВПО Югорский государственный университет

Материалы и методы исследования

В основу работы положены результаты полевых исследований, проведенных в 2004-2012 гг. Было детально изучено 218 водных объектов, совокупность которых отражает все 19 ландшафтно-генетических типов водоемов заповедника [8]. По местоположению выделялись водоемы водораздельные и пойменные. По происхождению — ледниковые, искусственные (копани, созданные на месте деградировавших стариц для восстановления выхухольевых угодий) и водоемы речного происхождения. — Среди последних рассматриваются водоемы, возникшие из фрагмента речного русла при постепенном перемещении излучины по пойме (затоны, старицы-затоны) и произошедшие из излучин или рукавов, отделившихся при спрямлении русла (старицы) (рис. 1). Об относительном геологическом возрасте стариц можно судить по расстоянию от современного русла, их взаиморасположению и морфометрии [9]. Старицы были разделены на группы, примерно соответствующие их возрастным генерациям — «молодые» (С1), «средневозрастные» (С2), «старые» (С3), «древние» (С4). К одной генерации относили фрагменты древнего русла, которые формировались не одновременно, но в пределах некоторого узкого временного интервала, при сходных характеристиках стока воды и наносов и имеющие поэтому близкие морфологические параметры. Принципы отнесения водоемов к тому или иному типу и подробная характеристика типов приведены в предыдущей статье автора [8].

В работе использовалось также понятие «фитоценотический возраст» водоема, выражающийся в степени развитости и определенном наборе растительных поясов, в характере их расположения на поперечном профиле водоема [10]. По этому

Адрес для корреспонденции: n.l.pankova@mail.ru

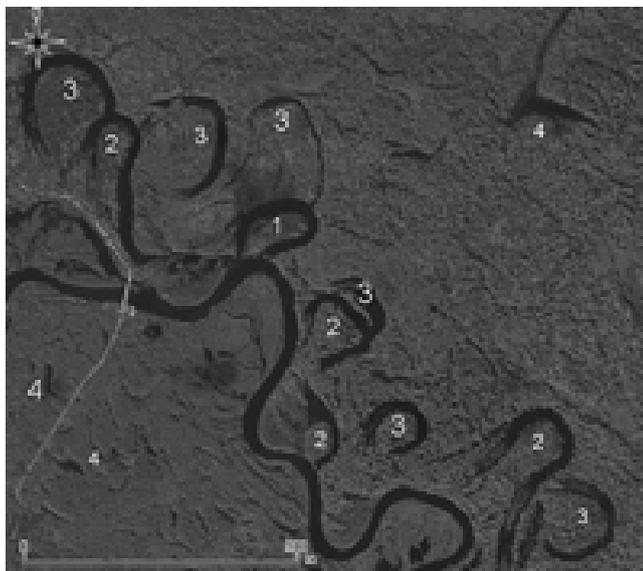


Рис. 1. Старицы различных генераций на примере водоемов поймы р. Пры. 1 — молодые; 2 — средневозрастные; 3 — старые; 4 — древние.

принципу были выделены 3 возрастные стадии — «молодость», «зрелость», «старость».

Изучение растительного покрова водоемов проводилось путем маршрутного обследования с картированием и описанием водных и прибрежно-водных фитоценозов в соответствии с методикой [11]. Флористическое сходство водных объектов оценивалось по коэффициенту Жаккара ($-J = c / a + b - c$, где a и b — количество видов в первом и втором водоемах, c — число общих видов в двух водоемах.). Кроме того, использовался кластерный анализ и метод многомерного шкалирования. Все вычисления производились в статистической среде «R» [12].

Результаты и их обсуждение

Водоемы Окского заповедника отличаются друг от друга по экологическим условиям, даже находясь в пределах одного ландшафта, поэтому флоры отдельных водоемов могут значительно различаться между собой. Число видов варьирует от 4–10 в небольших заводях и баклушах до 32–41 в старых старицах (оз. Лакаш, старица Смолянка).

На дендрограмме флористического сходства, построенной по методу полной связи («метод дальнего соседа») на основании матрицы сходства (рис. 2) генетиче-

ские типы водоемов заповедника разделились на три кластера. Первый объединяет два типа искусственных водоемов, возникших около 50 лет назад — торфяной карьер (Т) и мелиоративная канава (К). Во втором — реки Ока (РО) и Пра (РП) и наиболее связанные с ними типы водоемов — затоны (ЗО, ЗП) и молодые старицы (СО1, СП2). В третий кластер вошли все прочие типы водоемов (озера на ручьях добегания в пойме Оки (РДО), заливаемые понижения высокой (ПВПО) и низкой (ПНПО) поймы Оки, средневозрастные, старые и древние старицы Пры (СП2, СП3, СП4) и Оки (СО2, СО3, СО4), затоны-старицы Оки (ЗСО) и восстановленные водоемы (В)). В некоторых случаях внутри кластера рядом оказываются флоры водоемов близких топографически, а не генетически. Так, флора стариц древней долины Пры в пойме Оки (СП4О) объединяется с флорами соседствующих с ЗСО, СО4 и В, что говорит об экологическом сходстве этих типов местообитаний. Несколько в стороне от пойменных водоемов оказались ледниковые водораздельные (Л) и ледниковые пойменные озера (ЛО).

Ледниковые озера. Во флору ледниковых озер входит 71 вид водных растений, что составляет чуть менее половины от всей водной флоры Окского заповедника (152 вида). Водоемы этого типа значи-

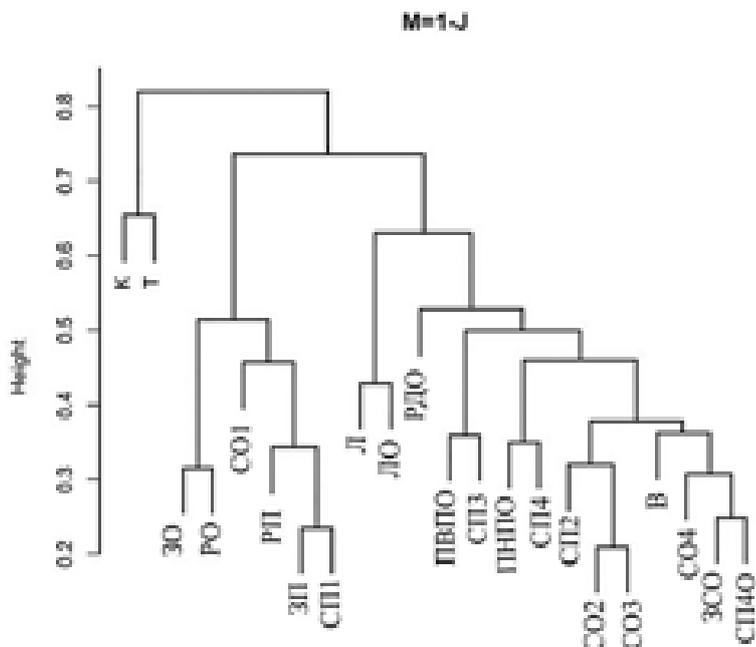


Рис. 2. Дендрограмма флористического сходства генетических типов водоемов Окского заповедника.

тельно различаются по степени зарастания водной растительностью, глубине, особенностям гидрологического режима, положению в ландшафте [13]. Флористическое богатство озер колеблется от 10 до 35 видов, флористическое сходство варьирует в широких пределах (J от 0,07 до 0,53). По аспектирующим видам макрофитов озера можно разделить на кубышковые, кубышково-урутевые, кубышково-тростниковые и рдестовые. Наибольшую роль в зарастании ледниковых внепойменных озер играет кубышка *Nuphar lutea* (L.) Sm. (в среднем, 3,1 % от площади водоема), в ледниковых водоемах высокой поймы Оки — телорез (24 %).

Реки. Совместно флора рек Оки и Пры представлена 125 видами (82 % флоры водоемов и водотоков заповедника), 40 из них составляют «водное ядро флоры». Флоры рек имеют высокий коэффициент сходства ($J = 0,7$), но Пра флористически беднее Оки, поскольку быстрое течение, темная вода и подвижный грунт создают неблагоприятные условия для произрастания погруженных растений. Так, в Оке произрастают 8 видов и гибридов рдестов (*Potamogeton biformis* Hagstr., *P. crispus* L., *P. gramineus* L., *P. lucens* L., *P. natans* L., *P. pectinatus* L., *P. perfoliatus* L.,

P. x biformoides Papch.), а в Пры только 2 (*P. gramineus*, *P. natans*). Наиболее обычны на отмелях р. Пры *Agrostis stolonifera* L., *Butomus umbellatus* L., *Carex acuta* L., *Eleocharis palustris* (L.) Roem. & Schult., *Equisetum fluviatile* L., *Potamogeton gramineus* L., *Sagittaria sagittifolia* L., *Sparganium emersum* Rehm., *Sparganium erectum* L. Встречи в русле Пры гидрофитов носят, преимущественно, случайный характер, за исключением *Potamogeton gramineus*. Во флоре р. Оки к вышеперечисленным высокообильным видам прибавляются гелофиты *Glyceria maxima* (Hartm.) Holmb., *Scirpus lacustris* L. и гидрофиты *Ceratophyllum demersum* L., *Najas major* All., *Potamogeton biformis*, *P. crispus*, *P. pectinatus*. Обе реки можно отнести к очень слабо заросшим водотокам.

Пойменные водоемы. Чтобы выявить особенности флоры водоемов поймы той или иной реки, мы выделили водоемы поймы Пры (III), поймы Оки (II), приустьевой поймы Пры в пойме Оки (ПОП). Наибольшим флористическим богатством выделяется последняя группа — в ее флоре 90 % видов общей флоры пойменных водоемов и наибольший процент (14,6) уникальных видов, характерных только для этого типа водоемов. Часть их связана с СП4, расположенными среди ольшаников совмещенной поймы — *Cardamine amara* L., *Hottonia palustris* L., *Potamogeton x babingtonii* A.Benn., *Ranunculus polyphyllus* Waldst. & Kit. ex Willd.. Другие виды приурочены к водоемам луговой части древней долины Пры: *Callitriche cophocarpa* Sendtn., *C. palustris* L., *Lemna gibba* L., *Potamogeton acutifolius* Link, *P. berchtoldii* Fieber & Fieber. Только в оз. Большие Сады были обнаружены *Potamogeton sarmaticus* Maemets и гибрид *P. x angustifolius* Presl.

Флора водоемов поймы Оки составляет 79 % от общего списка флоры пойменных водоемов, 4,5 % видов флоры встречается только в водоемах этого типа. Это *Najas major*, *Potamogeton x biformoides*. Только в окских старицах отмечался такой вид, как *Carex acutiformis* Ehrh.. Во флоре водоемов поймы Пры всего 66 % видов. Единственным видом макрофитов, произраставшим только в водоемах поймы Пры, оказался *Potamogeton alpinus* Balb. Наибольшее сходство имеют флоры водоемов ПОП и ПО ($J = 0,76$), чуть меньше сходство флор ПО и III ($J = 0,72$) и наименьшее значение коэффициента сходства



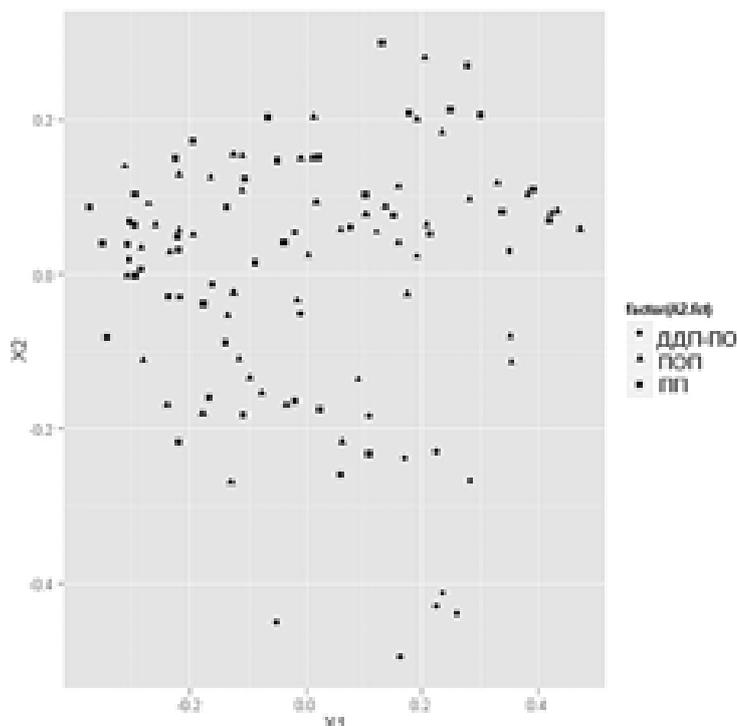


Рис. 3. Расположение флор стариц Пры различных ландшафтных групп в пространстве двух шкал (по матрице коэффициентов Аррениуса).

было получено при сравнении флор водоемов ПП и ПОП ($J = 0,66$).

Среди пойменных водоемов наибольшим видовым богатством отличалась флора СПЗ — 89 видов, из которых 55 являются истинно водными. Тот факт, что СПЗ в видовом отношении богаче СОЗ, находящихся на соответствующей стадии развития, может объясняться тем, что зарастающие окские водоемы имеют обширные многоярусные заросли телореза *Stratiotes aloides* L., порой занимающие до 90 % от площади водной зоны (в пойме Пры до 5 %), что препятствует развитию погруженных гидрофитов [14]. К тому же, на территории заповедника число стариц Пры значительно больше, чем стариц Оки.

В «старичном» генетическом ряду наблюдаются следующие закономерности динамики видового состава. На стадии С1 в поймах обеих рек число видов снижается, по сравнению со стадией русла. Далее число видов начинает расти, но на стадии С4 в пойме Пры оно резко падает, а в пойме Оки повышается. Это объясняется тем, что старицы Пры теряют водное зеркало и деградируют гораздо быстрее, чем старицы Оки, которые, благодаря своему положению относительно транзитных потоков в половодье, сохраняют значительную глубину и невысокую степень зарастания. Древние старицы Пры, промываемые в по-

ловодье окскими водами (СП4О), включают в себя на 10 видов макрофитов больше, чем такие же старицы, расположенные вдалеке от русла Оки.

Флористическое сходство (J) отдельных стариц Пры варьирует в широких пределах — от 0,02 до 0,7. В пространстве двух шкал, полученных методом многомерного шкалирования на основе коэффициентов различия Аррениуса, (рис. 3) флоры водоемов, относящихся к совмещенной пойме (ПОП) и пойме Пры (ПП), оказались перемешаны, в то время как большая часть стариц древней долины Пры в пойме Оки (ДДП-ПО) сконцентрировалась в нижней трети графика. В дальнейшем, анализируя флоры стариц различных возрастных групп, мы объединим старицы ПОП и ПП, пренебрегая влиянием окских вод, как не существенным. Вероятно, влияние Оки начинает сказываться лишь при выходе стариц из современной поймы Пры.

Возрастные категории стариц р. Пры, выделенные по геологическому принципу, не всегда совпадают с фитоценотическими возрастными стадиями. Для анализа по методу многомерного шкалирования использовались флористические списки с показателем обилия для каждого вида, выраженным в процентах от общей площади растительности водоема. В пространстве двух шкал (рис. 4) точки, соответствующие взвешенным флорам водоемов, расположились таким образом, что по оси X1 наблюдается увеличение зарастания, а по оси X2 — повышение степени заболачивания по осоково-сабельниковому типу. Флористический состав и зарастание молодых водоемов (отделившихся от реки не более 70 лет назад, (СП1), оказались близки к таковым в средневозрастных и старых водоемах, подвергающихся регулярному «омолаживающему» влиянию потоков в половодье или имеющих небольшую проточность (СП2п, СП3п).

Омолаживающие факторы могут работать с одинаковой интенсивностью в течение многих лет, и тогда растительность водоема не будет значительно меняться, или же могут усилиться в связи с изменением путей транзитных потоков в половодье, что приведет к разрушению растительности. Молодые и «омоложенные» старицы (I) относятся к очень слабо и слабо заросшим водоемам. Наибольшую роль в зарастании играют осока острая (в среднем 2,5 % от площади водоема), кубышка

(1,3 %) и сабельник (1 %). К водоемам на стадии фитоценологической зрелости (II) относились, в основном, старицы СП2 и СП3. На этой стадии развития во флоре водоемов появляются такие виды, как *Potamogeton lucens*, *P. perfoliatus*, *Stratiotes aloides*. Наибольшую роль в зарастании играют кубышка (6,7 %), сабельник (6,3 %), осока острая (5,2 %), горец земноводный (2,4 %).

Среди водоемов стадии фитоценологической старости (III) преобладают старицы СП3 и СП4. Примечательно, что правый верхний правый угол графика остался пустым. Это объясняется тем, что старичные котловины, сплошь заросшие осокой и сабельником, мы считали заболоченными понижениями и не включали в исследование. Старицы, флоры которых сконцентрировались в правой части графика по аспектирующим видам можно отнести к манниково-рдестовым, манниково-сальвиниевым или стрелолистным озерам. Часто такие водоемы располагаются в наиболее древней части поймы и окружены черноольховым болотом. Единственной старицей СП2 в этой группе оказалось оз. Тимошкино, дренированное подступившим вплотную руслом р. Оки, обмелевшее и заросшее гелофитами. В водоемах

группы СП4 произрастают макрофиты, характерные только для этого типа водоемов: *Hottonia palustris*, *Potamogeton trichoides* Cham., *Ranunculus polyphyllus*. Наибольшая часть таких водоемов имеет значительное или сильное зарастание. Существенную роль в зарастании СП3 играют рдест плавающий (5,6 %), осока острая (5,4 %), кубышка (4,9 %), сабельник (3,4 %), стрелолист (3,2 %) и сальвиния (2,3 %). В зарастании СП4 на первый план выходят манник большой (7,2 %) и стрелолист (4,5 %), за ними следуют рдест плавающий (4,3 %), кубышка (3,6 %) и сальвиния (3,1 %).

Из вышесказанного следует, что развитие растительности стариц р. Пры может идти по осоково-сабельниковому или по манниковому типу. В первом случае старица постепенно зарастает нимфейными, осокой и сабельником, и в результате торфонакопления на месте старицы образуется осоковая низина, а затем — ивняк. Во втором случае на начальных этапах растительность водоема развивается так же, как и в первом, но на стадии СП3, когда дно старицы уже значительно поднимается, во флоре появляется и постепенно начинает доминировать манник большой. Наиболее древние из манниковых стариц по краям зарастают черной ольхой, и со временем поглощаются ольховым болотом. Выделены некоторые диагностические виды, наличие которых указывает на относительный геологический возраст водоема, независимо от фитоценологического возраста. Это тростник и манник, диагностирующие стадии С3-С4, даже имея очень небольшое обилие; *Potamogeton lucens*, *P. perfoliatus* и *Stratiotes aloides*, появляющиеся только на стадии С2.

По аспектирующим видам водоемы поймы Оки можно разделить на телорезовые и не телорезовые озера (рясковые, чилимовые, кубышковые). К первым относятся все старицы Оки меандрового происхождения, а также ЗО, СП4О, ЛО и ОРД, отличающиеся значительным слоем ила и постоянным обводнением. Наибольшую роль телорез играет в зарастании ледниковых озер высокой поймы (средняя степень зарастание телорезом 24 %), СОЗ (19,4 %) и СП4О (10,3 %). Другая часть водоемов не имеет значительных иловых отложений, поскольку либо хорошо промывается полыми водами, либо подвергается регулярному об-

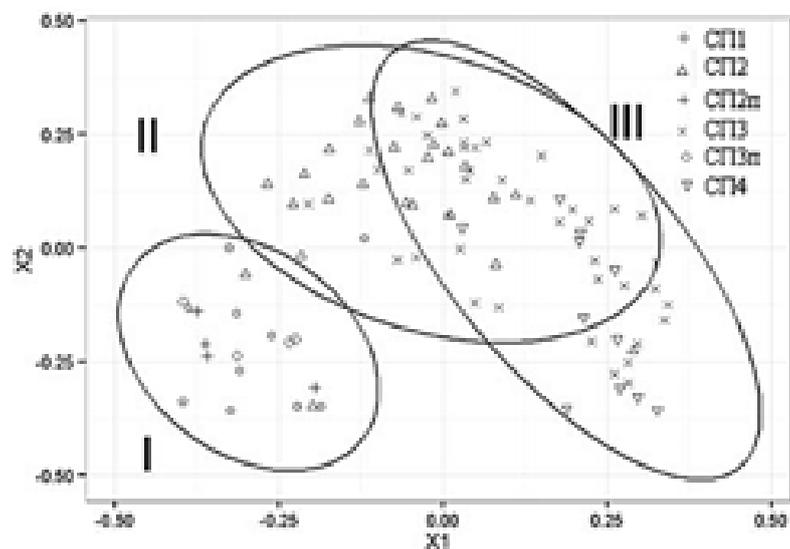


Рис. 4. Расположение взвешенных флор стариц Пры различных генетических групп в пространстве двух шкал (по матрице коэффициентов различия Аррениуса) (эллипсами показаны группы стариц (уровень точности 0,95), объединившихся по признаку фитоценологической молодости (I), зрелости (II) и старости (III)).

сыханию. Сюда относится большая часть восстановленных (искусственных) водоемов. В группах ЗСО, ПНПО и ПВПО имеются как заиленные, так и не заиленные водоемы. По аспектирующим видам макрофитов, помимо телорезовых, можно выделить рясковые, чилимовые и кубышковые озера. Рясковый аспект представлен, в основном, в В и в многоводные годы в некоторых ПВПО. Высокая степень зарастания акватории чилимом характерна для начальных стадий развития пойменных водоемов — затонов и молодых стариц. По мере удаления водоема от русла чилимовый тип зарастания сменяется телорезовым. Кубышковыми озерами являются некоторые средневозрастные ЗСО (озера Бочаг и Сумы).

Заключение

Для Окского заповедника характерно высокое разнообразие водоемов, описываемое 19 ландшафтно-генетическими типами. Водоемам поймы Оки свойственна более высокая средняя степень зарастания (60 %) по сравнению с водоемами поймы Пры (37,5 %) и внепойменными озерами (12,3 %); преобладание таких видов, как телорез (7,9 % от площади водоема), манник (5,5 %) и ряска малая (3,4 %) при ведущей роли в зарастании водоемов поймы Пры кубышки (4,2 %), осоки острой (3,7 %), рдеста плавающего (3 %), сабельника (3 %), а в зарастании внепойменных озер — кубышки (3,1 %). Для стариц Пры характерно развитие растительности по осоково-сабельниковому и манниковому типу; на старицах Оки наблюдается последовательная смена чилимового зарастания телорезово-хвощевым с последующим переходом в осоковую низину; для небольших водоемов (затонов-стариц и озер на ручьях добегания) и водоемов высокой поймы характерно манниковое зарастание. Возрастные категории стариц Пры, выделенные по фитоценоотическому и по геологическому принципу, не всегда совпадают, что связано с положением водоема относительно транзитных потоков в половодье. Водоемы, относящиеся к одной возрастной группе, могут сильно различаться по степени зарастания и флористическому составу, но иметь при этом диагностические виды, характерные для определенных возрастных категорий стариц.

Литература

1. Окский заповедник: история, люди, природа / Под ред. В.П. Иванчева. Рязань: Русское слово, 2005. 449 с.
2. Чернов В.Н. Геоботанический очерк Окского государственного заповедника // Тр. Окского заповедника. М. Московский рабочий, 1940. Вып. 1. С. 59–120.
3. Самарина Б.Ф. Высшая водная растительность водоёмов Окского заповедника и характер использования их утками // Флора и растительность Окского заповедника. Тр. Окского заповедника. М.: «Московский рабочий», 1974. Вып. 10. С. 123–167.
4. Панкова Н.Л. Характер использования бобрами водоемов поймы р. Пра в Окском заповеднике / Н.Л. Панкова, А.Б. Панков // Поволжский экологический журнал. 2010. №3. С. 291–301.
5. Панкова Н.Л. Находки новых и редких видов водных сосудистых растений в Рязанской области // Бюл. МОИП, отд. Биологии. 2008. Т. 113. Вып. 3. С. 72.
6. Панкова Н.Л. Особенности зарастания пойменных водоемов Окского заповедника на разных стадиях эволюции. // Труды Рязанского отделения Русского ботанического общества, Вып. 1: Флора и растительность, 2009. С. 93–102.
7. Панкова Н.Л. Характеристика и синтаксономический состав высшей водной растительности



Окского заповедника // Труды Окского государственного природного биосферного заповедника. Рязань: НП «Голос губернии». 2012. Вып. 27. С. 265–280.

8. Панкова Н.Л. Типология водоемов Окского заповедника // Труды Окского государственного природного биосферного заповедника. Рязань: НП «Голос губернии». 2012. Вып. 27. С. 285–314.

9. Чалов Р.С. Речные излуины. / Р.С. Чалов, А.С. Завадский, А.В. Панин. М: Изд-во МГУ, 2004. 371 с.

10. Матвеев В.И. Динамика растительности водоемов бассейна Средней Волги. Куйбышев: Кн. изд-во. 1990. 192 с.

11. Папченков В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль: ЦМП МУБиНТ, 2001. 214 с.

12. Venables V.N., Smith D.N. R Development Core Team. An Introduction to R. London, 2011. 148 p.

13. Панкова Н.Л. Динамика растительности некоторых водораздельных озёр Окского заповедника / Мониторинг редких видов животных и растений и природной среды Рязанской области // Сб. научных трудов Окского заповедника. Рязань: НП «Голос губернии». 2008. Вып. 26. С. 284-304.

14. Sugier P. The influence of *Ceratophyllum demersum* L. and *Stratiotes aloides* L. on richness and diversity of aquatic vegetation in the lakes of mid-eastern Poland. / Sugier P., Lorens B., Chmiel S., Turczyński M. // Hydrobiologia 2010. V. 656. P. 43-53.

N.L. Pankova

PECULIARITIES OF VEGETATION OF DIFFERENT TYPES OF WATER ECOSYSTEMS OF THE OKSKII CONSERVATION

Current vegetation state of water bodies of Okskii conservation was studied. Peculiarities of floristic composition and overgrowing of water bodies are analyzed. The reservoirs are of different landscape-genetic types i.e. watershed lakes and flood area reservoirs of the Oka and the Pra rivers and vary in origin and relative age. Correlation between geological and phytocenotic ages of floodplain lakes of the Pra River and contribution of transfer streams of flood in reservoir overgrowing were studied.

Key words: aquatic vegetation, aquatic macrophytes, lakes, rivers, floodplain lakes.

БИОХИМИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ МЕТАНОЛЬНЫХ ВОД, ОБРАЗУЕМЫХ В ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Приведены результаты лабораторных опытов по нейтрализации (обезвреживанию) метанольных вод, образуемых в газовой промышленности, посредством внесения биокомпоста «Пикса» в соотношениях 1:1, 1,5:1 и 2:1 в водные растворы метанола различных концентраций (10, 20 и 30 %) и инкубирования при 30 °С. Эффективность нейтрализации метанольных вод оценивалась путем биохимического тестирования – анализа активности ферментов каталазы и де-гидрогеназы микроорганизмов данного биокомпоста.



Введение

Метанольные воды как разновидность сточных вод образуются в газовой промышленности при использовании метанола в качестве ингибитора гидратообразования, т.е. для предотвращения образования гидратов углеводородных газов при их добыче, транспортировке и подземном хранении, а также в процессах первичной обработки газа [1]. Известно, что метанол относится к весьма опасным для человека веществам, так как он действует на нервную и сосудистую системы и обладает резко выраженным кумулятивным эффектом. Доза метанола, вызывающая интоксикацию организма при пероральном его попадании составляет 5-10 мл, а приводящая к летальному исходу – 30 мл [2]. Отравление при попадании на кожу метанола обычно происходит при одновременном вдыхании паров данного вещества. Однако при любом способе поступления метанола в организм типичны поражения зри-

Р.В. Галиулин*, доктор географических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук
В.Н. Башкин, доктор биологических наук, начальник лаборатории, ООО «Газпром ВНИИ-ГАЗ»

тельного нерва и сетчатки глаза, отмечаемые как при острых, так и хронических интоксикациях. В связи с отмеченным токсическим воздействием метанола на человека оказалась не случайной разработка для данного вещества гигиенических нормативов в виде его предельно допустимой концентрации (**ПДК**) и предельно допустимого уровня (**ПДУ**), соблюдение которых позволяет обеспечить безопасную деятельность обслуживающего персонала на объектах газовой промышленности и контролировать геоэкологическую ситуацию на местности (*табл. 1*) [1, 3].

В производственной практике метанольные воды в небольших объемах собирают в специальные емкости закрытого или открытого типа, а в больших объемах – в прудах-накопителях или амбарах. Места хранения метанольных вод представляют собой объекты повышенного геоэкологического риска, что связано с испарением метанола в атмосферный воздух с открытой поверхности или прорыва этих хранилищ под действием как природных катаклизмов, так и аварийных сбросов и последующим попаданием в почву, поверхностные и грунтовые

*Адрес для корреспонденции: galiulin-rauf@rambler.ru

Таблица 1

Гигиенические нормативы для метанола — ПДК и ПДУ [1, 3]

Гигиенические нормативы	
показатель	значение
ПДК в воздухе рабочей зоны	5 мг/м ³
ПДК максимальная разовая в воздухе населенных мест	1 мг/м ³
ПДК среднесуточная в воздухе населенных мест	0,5 мг/м ³
ПДК в сточных водах	200 мг/л
ПДК в воде	3 мг/л
ПДУ на коже рук	0,02 мг/см ²

воды, а затем и в пищевые цепи. Так, в литературе описаны случаи высокого загрязнения метанолом водного объекта до 10,3 ПДК, а атмосферного воздуха населенного пункта до 39,6 максимальной разовой ПДК [4, 5]. Проблема нейтрализации (обезвреживания) метанольных вод в газовой промышленности будет стоять постоянно в связи с возрастающим потреблением метанола в качестве основного ингибитора гидратообразования, имеющего лучшее соотношение такого показателя как «цена — технологическая эффективность».

Анализ литературы показывает, что наиболее приемлемым способом, позволяющим обрабатывать большие объемы метанольных вод, является микробиологический путь трансформации метанола. Этот процесс вполне осуществим как с помощью биопрепаратов, получаемых на основе накопительной культуры метанолусваивающих бактерий (метилотрофов), так и других средств, содержащих последние в своем составе [6, 7]. К числу последних средств был отнесен биокомпост «Пикса», получаемый путем ферментации торфонавозной, торфопометной или другой смеси с последующим обогащением микроорганизмами (10^6 кл./г) и питательными веществами [8]. Оценка эффективности нейтрализации метанольных вод с помощью данного биокомпоста решается путем биохимического тестирования, т.е. анализа активности ферментов его микроорганизмов — каталазы и дегидрогеназы, принимающих непосредственное участие в трансформации метанола [2]. Цель данной работы состояла в биохимическом

тестировании эффективности нейтрализации метанольных вод, осуществляемой посредством биокомпоста «Пикса» в лабораторных условиях.

Материалы и методы исследования

В первой серии лабораторных опытов определяли активность ферментов микроорганизмов биокомпоста «Пикса», вносимого в 250 мл пластиковые емкости при трех его соотношениях — 1:1, 1,5:1 и 2:1 с дистиллированной водой (по массе), а во второй серии — с 10, 20 и 30 %-ми водными растворами метанола, соответственно, имитируя различную влажность нейтрализующего средства или образующиеся на практике метанольные воды с различной концентрацией вещества. Массу биокомпоста гомогенизировали и инкубировали в герметично закрытых емкостях в термостате при 30 °С, проводя ее пассивное аэрирование через каждые 3 дня. На 5, 15 и 25 сут отбирали отдельные пробы биокомпоста на анализ активности каталазы и дегидрогеназы, соответственно, газометрическим и спектрофотометрическим методами, выражаемые в мл O_2 /(мин·г) и мг 2,3,5-трифенилформазана/(г·сут) [9]. Статистическую обработку результатов анализа проводили при общепринятом для геоэкологических исследований доверительном интервале для среднего значения показателей различных вариантов, рассчитываемом при уровне значимости $P_1 = 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Как известно, метанол в качестве источника углерода и энергии усваивается бактериями, объединенными в группу метилотрофов. В числе таксономических признаков некоторых этих микроорганизмов, например, штаммов бактерии *Methylobionas methanica* можно назвать следующие: они являются строгими аэробами, температура их роста в пределах от 20 до 30 °С, тест на каталазу положительный и т.д. [7]. Что касается использованных для анализа активности каталазы и дегидрогеназы, то они катализируют трансформацию (окисление) метанола, как гидроксильного производного углеводородов, идущей по цепи метанол — формальдегид — муравьиная кислота — углекислый газ и вода. Следует отметить, что именно по такому механизму под каталитическим дей-

Р.А. Галиулина,
научный сотрудник,
ФГБУН Институт фундаментальной биологии
Российской академии наук

Таблица 2

Активность ферментов биокомпоста «Пикса» при инкубировании с дистиллированной водой при различных соотношениях

Вариант	Время инкубирования, сут		
	5	15	25
Активность каталазы, мл O₂/(мин·г)			
Биокомпост:вода, 1:1	9,1	6,3	2,8
То же, 1,5:1	4,2	3,4	3,3
То же, 2:1	3,8	1,9	1,0
Активность дегидрогеназы, мг 2,3,5-трифенилформазана/(г·сут)			
Биокомпост:вода, 1:1	1,3	1,5	0,6
То же, 1,5:1	0,5	0,6	0,7
То же, 2:1	0,4	0,4	0,4

Таблица 3

Активность каталазы биокомпоста «Пикса» при инкубировании с водными растворами метанола различных концентраций и соотношениях, мл O₂/(мин·г)

Вариант	Время инкубирования, сут		
	5	15	25
Биокомпост:10 %-й водный раствор метанола			
1:1	17,7	14,5	9,7
1,5:1	6,6	13,1	13,5
2:1	5,6	12,9	2,7
Биокомпост:20 %-й водный раствор метанола			
1:1	9,0	9,4	12,2
1,5:1	6,6	6,1	9,6
2:1	6,5	8,2	8,3
Биокомпост:30 %-й водный раствор метанола			
1:1	6,1	6,5	5,7
1,5:1	6,1	5,2	4,5
2:1	4,3	4,9	6,4

ствием каталазы и дегидрогеназы и микросомальных ферментов печени может происходить первоначальное окисление метанола в организме человека при его интоксикации [2]. При этом каталаза ускоряет окисление метанола, разрушая пероксид водорода до необходимого для этого процесса кислорода, а дегидрогеназа катализирует отщепление водорода от молекулы метанола (реакция дегидрирования). Участие пероксида водо-

рода в данной биохимической реакции связано с его образованием в процессе дыхания организмов и в результате окисления органических веществ [9]. Критерием трансформации метанола служит относительное повышение активности каталазы и дегидрогеназы, а о начале завершения этого процесса можно судить по снижению активности ферментов, что связано с происходящим уменьшением содержания метанола в инкубируемой среде и накоплением продуктов микробного метаболизма.

Опыты с биокомпостом, вносимым в дистиллированную воду в различных соотношениях (1:1, 1,5:1 и 2:1) показали, что максимальная активность каталазы и дегидрогеназы наблюдается на 5 и 15 сут при соотношении 1:1 (табл. 2). Как видно, с возрастанием влажности инкубируемой среды активность ферментов повышается, что свидетельствует об усилении функционирования микробиологической составляющей биокомпоста. Аналогичная ситуация складывалась и в случае с водными растворами метанола (табл. 3). Так, статистически доказанное максимальное значение активности каталазы наблюдалось на 5 и 25 сут при инкубировании биокомпоста, соответственно, с 10 и 20 %-ми водными растворами метанола в соотношении 1:1, что отражает наибольшую скорость трансформации данного вещества по сравнению с другими вариантами опыта. Об использовании метилотрофами метанола как источника углерода и энергии свидетельствует факт повышения активности каталазы в 1,9 раза по сравнению с опытом по инкубированию биокомпоста с дистиллированной водой при одинаковом соотношении веществ. Далее на 25 сут отмечалось резкое снижение активности каталазы (в среднем на 33 %), что характеризует начало завершения трансформации метанола. Активность каталазы биокомпоста с 10 %-м водным раствором метанола при соотношениях 1,5:1 и 2:1, а также с 20 и 30 %-ми водными растворами вещества почти при всех соотношениях имела тенденцию к нарастанию, однако не достигала того максимального уровня, который наблюдался на 5 сут при соотношении 1:1. Следует также отметить факт снижения скорости трансформации метанола при повышении его концентрации в испытуемых растворах как результат проявления в этих условиях токсического действия данного вещества на микрофлору, продуцирующую каталазу и достижения критического уров-

Таблица 4

Активность дегидрогеназы биокомпоста «Пикса» при инкубировании с водными растворами метанола различных концентраций и соотношениях, мг 2,3,5-трифенилформаза/(г·сут)

Вариант	Время инкубирования, сут		
	5	15	25
Биокомпост:10 %-й водный раствор метанола			
1:1	4,9	7,8	6,7
1,5:1	0,7	4,7	4,9
2:1	0,9	2,6	0,3
Биокомпост:20 %-й водный раствор метанола			
1:1	1,8	5,4	4,1
1,5:1	0,8	2,3	2,0
2:1	0,9	2,0	2,1
Биокомпост:30 %-й водный раствор метанола			
1:1	1,2	3,4	2,7
1,5:1	0,7	2,5	2,3
2:1	0,8	3,0	2,4

ня в процессе микробиологического превращения вещества.

Аналогичная реакция отмечалась и в случае с активностью дегидрогеназы. Так, статистически доказанная максимальная активность фермента наблюдалась на 15 сут для биокомпоста, инкубируемого с 10 и 20 %-ми водными растворами метанола при соотношении 1:1, по сравнению с другими вариантами опыта (табл. 4). Об использовании метилотрофами метанола как источника углерода и энергии свидетельствует

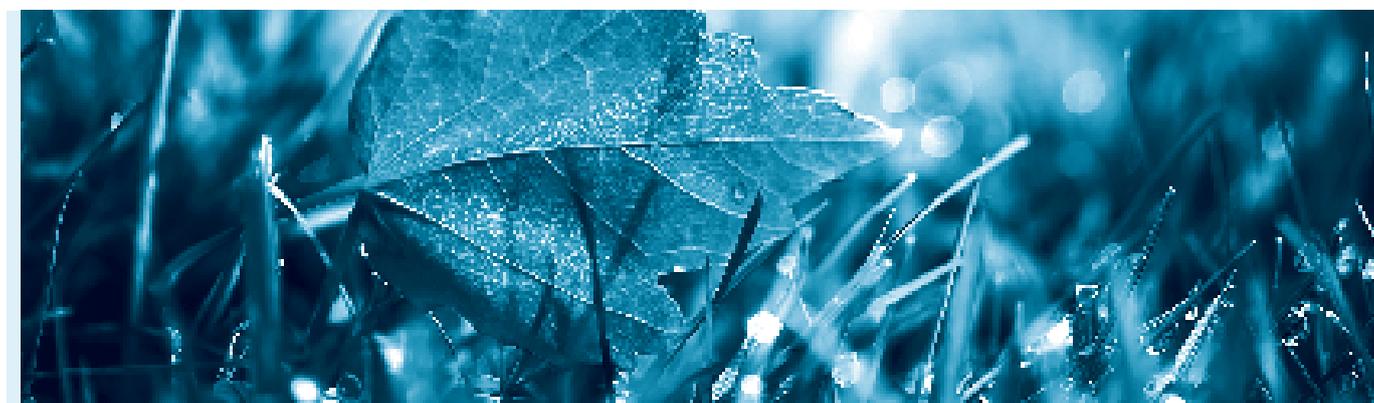
факт повышения активности дегидрогеназы в 4-11 раз по сравнению с опытом по инкубированию биокомпоста с дистиллированной водой при одинаковом соотношении веществ. На 25 сут происходило некоторое снижение активности дегидрогеназы биокомпоста (в среднем на 14 %). Активность дегидрогеназы биокомпоста с 10 %-м водным раствором метанола при соотношениях 1,5:1 и 2:1, а также с 20 и 30 %-ми водными растворами метанола при всех соотношениях имела тенденцию к нарастанию, однако не достигала тех максимальных уровней, которые наблюдались на 5, 15 и 25 сут при соотношении 1:1.

Заключение

Таким образом, результаты биохимического тестирования показали, что наибольшая активность ферментов проявляется при соотношении 1:1 биокомпоста с 10 и 20 %-ми водными растворами метанола, что должно составить практическую основу для нейтрализации метанольных вод, находящихся в специальных емкостях, прудах-накопителях или амбарах. Проведенные лабораторные исследования являются альтернативой полевым опытам, так как они позволили оперативно оценить эффективность нейтрализации биокомпостом метанольных вод, образуемых в газовой промышленности.

Литература

1. Горная энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1987. Т. 3. 592 с.
2. Вредные вещества в промышленности. Органические вещества. Л.: Химия, 1976. Т. 1. 592 с.



3. Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. М.: Госкомсанэпиднадзор Российской Федерации, 1993. 142 с.
4. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в марте 2006 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, И.Н. Сегида // Метеорология и гидрология. 2006. №6. С. 111-116.
5. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в январе 2006 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, И.Н. Сегида // Метеорология и гидрология. 2006. №4. С. 109-114.
6. Мурзаков Б.Г. Очистка метанолсодержащих вод с помощью биологических препаратов / Б.Г. Мурзаков, Г.С. Аكوпова, П.А. Маркина // Газовая промышленность. 2005. №12. С. 58-60.
7. Мурзаков Б.Г. Выделение метилотрофных бактерий из микробиоценоза метанолсодержащих вод / Б.Г. Мурзаков, Г.С. Аكوпова, П.А. Маркина // Газовая промышленность. 2006. №3. С. 83-85.
8. Семенцов А.Ю. Применение суперкомпоста ПИКСА для реабилитации городских почв. Методические рекомендации. М.: ВНИИА, 2006. 32 с.
9. Хазиев Ф.Х. Ферментативная активность почв. Методическое пособие. М.: Наука, 1976. 180 с.

R.V. Galiulin, V.N. Bashkin, R.A. Galiulina

BIOCHEMICAL TESTING OF NEUTRALIZATION EFFECTIVENESS OF METHANOL WATER PRODUCED IN GAS INDUSTRY

Results of laboratory experiences on neutralization of methanol water produced in the gas industry by adding of Piksa biokompost in the ratio 1:1, 1.5:1 and 2:1 in methanol water solutions of various concentrations (10, 20 and 30 %) and incubation at 30°C are given. Effectiveness of methanol water neutralization was evaluated by biochemical testing such as analysis of catalase and dehydrogenase enzyme activity of the biocompost microorganisms.

Key words: gas industry, methanol water, biocompost, neutralization, effectiveness, biochemical testing, catalase and dehydrogenase activity.

ПРИМЕНЕНИЕ **ФАКТОРНОГО** **АНАЛИЗА** при ИЗУЧЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЙОДОБРОМНЫХ ВОД ТИМАНО- СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

С помощью факторного анализа выявлены гидрогеохимические и генетические особенности распространения на территории Тимано-Североуральского региона на подземных промышленных йодобромных вод.

Введение

Иод и бром являются ценными компонентами, используемыми в различных отраслях промышленности. Подземные промышленные воды глубоких горизонтов крупных артезианских бассейнов, предгорных и межгорных впадин служат одним из источников их получения. Это подтверждается длительной эксплуатацией гидроминеральных месторождений за рубежом. В Российской Федерации есть 5 месторождений йодобромных рассолов: Славяно-Троицкое (Краснодарский край), Краснокамское (Пермская обл.), Черкашинско-Тобольское (Тюменская обл.), Астраханское (Астраханская обл.) и Северодвинское (Архангельская обл.) [1, 2]. В настоящее время в качестве условных предельных значений концентраций полезных компонентов промышленных вод принимаются следующие (мг/л): бром — 250, йод — 18, при одновременном извлечении: Br — 200, J — 10 [3, 4].

Подземные высокоминерализованные воды и рассолы Тимано-Североуральского региона, приуроченные к различным по литологическому

Т.П. Митюшева*, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории минерально-сырьевых ресурсов, ФГБУН Институт геологии Коми Научного центра Уральского отделения Российской академии наук

О.Е.Амосова, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории минерально-сырьевых ресурсов, ФГБУН Институт геологии Коми Научного центра Уральского отделения Российской академии наук

составу отложениям широкого стратиграфического диапазона, являются составной частью провинции подземных промышленных вод Русской платформы [3, 4] и содержат высокие концентрации брома, йода и других ценных компонентов. Проведенные ранее А.Ф. Горбачевым (1961 г.), Г. П. Лысениным и др. (1969 г.), В. М. Поповым [5], Г.Д.Сосновской и М.П. Найшулер (1981 г.), В.М. Мильковым (1985 г.) и др. исследования и обобщения по промышленным водам региона большей частью не опубликованы и приведены в производственных отчетах. Было установлено, что пластовые и попутные воды многих нефтяных и газовых месторождений Тимано-Печорской провинции (ТПП) являются кондиционным минеральным сырьем по содержанию полезных компонентов: брома (Br), йода (J), бора, стронция, лития, рубидия, цезия, солей кальция, натрия, калия и магния. В работе [6] дана оценка запасов перспективных месторождений промышленных йодобромных вод с повышенными содержаниями лития и стронция (Мишвань-Командиршорского, Баганского и Сандивейского). Оценка перспективности извлечения микрокомпонентов из попутных вод нефтяных месторождений ТПП и получения продукции (йода, брома, оксида магния, карбоната лития, карбоната стронция) проведена в Институте «ПечорНИПИнефть» [7]. Было выделено 9 перспективных гидроминеральных месторождений: Западно-Тэбукское, Пашнинское, Джьерское, Мичаюское, Северо-Савиноборское, Нижнеомринское, Усинское, Баганское и Возейское. Разрабатываются промышленные технологии извлечения и переработки попутных вод Нижнеомринского и Верхнеомринского

*Адрес для корреспонденции: mityusheva@geo.komisc.ru

нефтяных, Вуктыльского и Лаявожского газоконденсатных и других месторождений [8].

Материалы и методы исследования

Исследованы особенности формирования и распространения подземных промышленных йодобромных вод Тимано-Североуральского региона с помощью одного из методов многомерного статистического анализа – факторного анализа. Выявление геохимических и генетических факторов, обуславливающих развитие подземных вод с высокими содержаниями Вг и J, осуществлялось на основе анализа химического состава вод, глубины залегания водоносного комплекса (**ВК**), гидрохимических коэффициентов Cl/Вг и rNa/rCl.

Для расчёта матрицы корреляций, описательных статистик и выполнения факторного анализа была использована статистическая программа Statistica 6.0. В качестве

метода факторизации (метода выделения факторов) применен метод главных компонент, как наиболее часто употребляемый исследователями.

Наличие большого объема информации по параметрам подземных минеральных вод, собранного из фондовых и опубликованных работ за период 1933–2012 гг. в единый банк данных, позволило провести их статистическую обработку. Для статистического анализа было выбрано 1460 точек наблюдений, содержащих полный набор макрокомпонентов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), Вг и J, интервал опробования (глубину залегания верхнего интервала опробования вод). Описательные статистики параметров вод приведены в *табл. 1*. Достоверность полученных результатов определялась представительностью размера выборки. Ряд важных параметров, таких как величина pH, температура и др., при дальнейшей статистической обработке не рассматривались в связи с неполным объемом имеющихся данных (*табл. 1*).

Таблица 1

Результаты статистической обработки данных йодобромных подземных вод Тимано-Североуральского региона

Параметры	Описательные статистики						
	Число наблюдений	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации
Интервал опробования, м	1460	2314,7	2279,5	174,0	4966,0	918,4	39,7
Минерализация, мг/л	1460	130988,1	132000,0	6150,0	277000,0	56919,8	43,5
Na, мг/л	1460	38327,8	38838,6	1811,8	99789,7	17456,0	45,5
Mg, мг/л	1460	1811,1	1732,8	3,0	10400,0	1025,3	56,6
Ca, мг/л	1460	9005,6	8408,4	98,0	27377,0	4887,1	54,3
Cl, мг/л	1460	80045,4	80294,6	2955,7	170045,0	35131,5	43,9
SO ₄ , мг/л	1460	850,5	691,6	1,4	4920,3	765,4	90,0
HCO ₃ , мг/л	1460	221,9	138,8	2,2	2400,0	281,4	126,8
Вг, мг/л	1460	319,0	292,8	3,2	1260,0	185,4	58,1
J, мг/л	1460	12,9	10,6	0,4	67,7	9,3	71,9
rNa/rCl	1460	0,7	0,7	0,5	1,1	0,07	10,0
Cl/Вг	1460	297,4	275,9	111,2	6463,6	268,9	90,4
pH	1314	6,5	6,8	1,9	10,9	1,1	16,0
Температура, °C	302	59,0	62,4	13,5	101,0	20,5	34,7

Подземные минеральные воды Тимано-Североуральского региона изучены до глубины 6918 м (скв. Колвинская параметрическая) и в целом подчиняются вертикальной гидрохимической зональности. Химический состав высокоминерализованных вод и рассолов сульфатно-хлоридный и хлоридный натриевый (кальциево-натриевый, реже трехкомпонентный). Максимальная минерализация подземных вод региона достигает величины 350 г/л (скв. 6 – Кочмес). Гидрохимические данные, по которым проведен факторный анализ, характеризуются меньшим диапазоном общей минерализации 6,1 – 277,0 г/л и глубиной исследования до 4966 м. Вариации концентраций основных и полезных компонентов, параметров ВК, используемых для статистической обработки, приведены в *табл. 1*. Большой разброс данных, высокие коэффициенты вариации

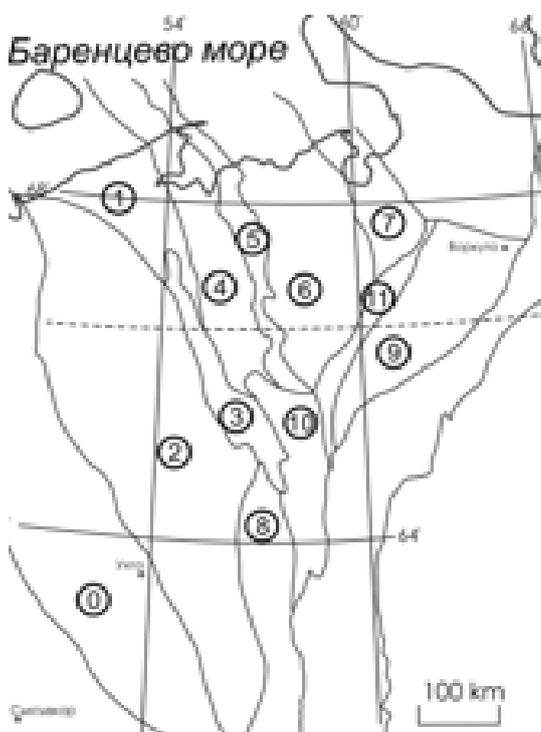


Рис. 1. Выделенные для проведения факторного анализа структуры Тимано-Североуральского региона:
 0 – Тиманская гряда; 1–7 – Печорская синеклиза (1 – Малоземельско-Колгуевская моноклираль; 2 – Ижемская впадина, Нерицкая моноклираль, Омра-Лузская седловина; 3–5 Печоро-Колвинский авлакоген: 3 – Печоро-Кожвинский мегавал, 4 – Денисовский прогиб, 5 – Колвинский мегавал; 6 – Хорейверская впадина; 7 – Варандей-Адзвинская структурная зона); 8–11 – Предуральский краевой прогиб (8 – Верхнепечорская впадина; 9 – Косью-Роговская впадина; 10 – Большесынинская впадина и Среднепечорское поперечное поднятие; 11 – гряда Чернышева.

и стандартные отклонения почти для всех параметров свидетельствуют о неоднородности выборки.

Точки наблюдений (точки опробования вод скважинами) приурочены к следующим водоносным комплексам (большей частью отвечающим установленным нефтегазоносным комплексам ТПП [6]):

1. Водоносная зона трещиноватости протерозойских отложений (PR);
2. ВК ордовикских, силурийских и нижнедевонских карбонатных отложений (O-S-D₁);
3. ВК среднедевонско-нижнефранских терригенных отложений (D₂-D_{3f});
4. ВК верхнедевонско-нижнекаменноугольных (семилукско-турнейских) карбонатных отложений (D₃-C₁);
5. ВК каменноугольно-нижнепермских карбонатных отложений (C-P₁);
6. ВК пермских терригенных отложений (P₁₋₂);
7. ВК триасовых отложений (T);
8. ВК юрских и меловых отложений (J-K).

Точки наблюдений имеют также площадную привязку к 12 структурам (рис. 1), выделенным в соответствии со структурно-тектоническим районированием территории [9]. В связи с неравномерностью гидрогеологического опробования, некоторые структуры первого порядка Тимано-Североуральского региона нами были объединены.

Результаты и их обсуждение

Промышленные содержания брома свыше 250 мг/л установлены в ВК карбонатных и терригенных отложений палеозоя: O-S-D₁, D₂-D_{3f}, D₃-C₁ и C-P₁ (рис. 2). К бромным промышленным водам можно отнести пластовые воды с минерализацией более 1,2–1,5 г/л, залегающие на глубинах более 800 м. Максимальные (свыше 800 мг/л) значения брома установлены в водах D₂-D_{3f} и O-S-D₁ отложений в пределах выделенных структур 1, 2 и 5 (площади Песчаноозерская, Пашнинская, Западно-Тэбукская, Северо-Савиноборская, Среднемылвинская, Джебольская, Южноджебольская, Харьгинская) (рис. 3).

Корреляционный анализ выявил закономерную значимую тесную (более 0,7) положительную связь содержания брома с хлорид ионом, катионами натрия, кальция

Таблица 2

Матрица коэффициентов корреляции между основными параметрами

Параметры	Коэффициенты корреляции											
	Интервал опробования	Минерализация	Na	Mg	Ca	Cl	SO ₄	HCO ₃	Br	J	rNa/rCl	Cl/Br
Интервал опробования, м	1,00	0,37	0,41	-0,10	0,22	0,36	0,14	0,15	0,35	0,28	0,22	-0,02
Минерализация, мг/л	0,37	1,00	0,98	0,48	0,81	1,00	-0,05	-0,15	0,79	0,16	0,00	-0,00
Na, мг/л	0,41	0,98	1,00	0,39	0,69	0,98	0,01	-0,13	0,70	0,16	0,16	0,07
Mg, мг/л	-0,10	0,48	0,39	1,00	0,44	0,49	-0,21	-0,12	0,46	0,12	-0,38	-0,15
Ca, мг/л	0,22	0,81	0,69	0,44	1,00	0,82	-0,21	-0,21	0,87	0,11	-0,41	-0,20
Cl, мг/л	0,36	1,00	0,98	0,49	0,82	1,00	-0,07	-0,16	0,80	0,16	-0,02	-0,01
SO ₄ , мг/л	0,14	-0,05	0,01	-0,21	-0,21	-0,07	1,00	0,21	-0,17	-0,08	0,44	0,19
HCO ₃ , мг/л	0,15	-0,15	-0,13	-0,12	-0,21	-0,16	0,21	1,00	-0,13	0,08	0,20	0,00
Br, мг/л	0,35	0,79	0,70	0,46	0,87	0,80	-0,17	-0,13	1,00	0,20	-0,24	-0,30
J, мг/л	0,28	0,16	0,16	0,12	0,10	0,16	-0,08	0,08	0,20	1,00	-0,05	-0,14
rNa/rCl	0,22	0,00	0,16	-0,38	-0,41	-0,02	0,44	0,20	-0,24	-0,05	1,00	0,30
Cl/Br	-0,02	-0,00	0,07	-0,15	-0,20	-0,01	0,19	0,00	-0,30	-0,14	0,30	1,00

Примечание. Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции более 0,5.

Таблица 3

Подземные воды Тимано-Североуральского региона, удовлетворяющие кондиционным требованиям (по [3]) к месторождениям йодобромных вод

Площадь, скважина	Интервал опробования ВК, м	Номер ВК (возраст водовмещающих толщ)	Номер структуры	Минерализация вод, г/л	Содержания, мг/л	
					Br	J
С. Мылвинская	1455–1479	2 (D ₂)	2	194,9–198,4	788–809,8	11,4–17,8
З. Тэбукская	1953–2079	2 (D ₂)	2	182,9–240,0	139–982	6,4–15,0
Пашнинская	2493–3295	2 (D ₂)	2	128,1–236,0	288–1260	2,5–49,1
Харьягинская	2659–4053	2 (D ₂)	5	124,1–194,2	306,4–962,0	8,5–31,7
Ю. Сенгейская	1980–2234	2 (S ₁)	1	169–191,2	424–916	25,0–47,0
Песчаноозерская	3620–3691	2, 3 (D ₃ PS, O)	1	184,4–189,3	916,0–949,7	63,4–67,7
Хосолтинская	3860–4000	2 (S–D ₁)	7	196–209,9	711–777,9	15–16,8
Макарихинская, 12	4360–4515	2 (O ₁₋₂)	6	193,7	1027,2	22,4
Колвинская параметрическая	6911–6918	2 (S ₁)	6	218,9	1113,8	31,7

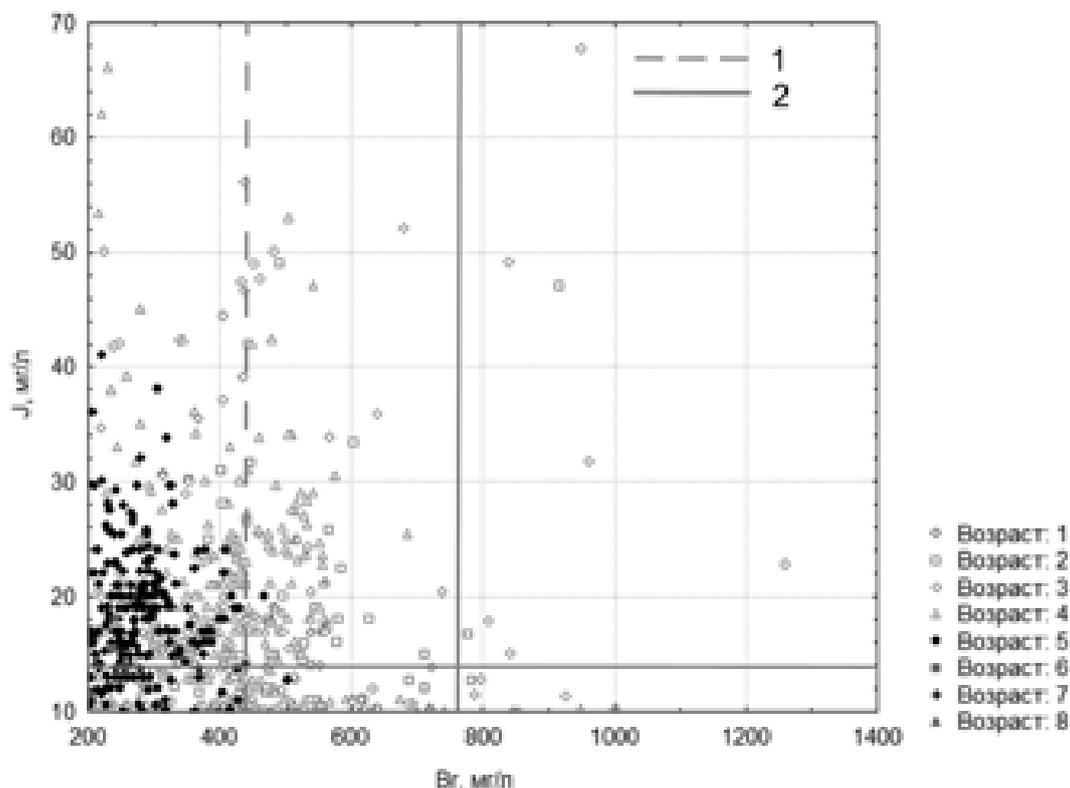


Рис. 2. Распределение промышленных содержаний брома и йода в подземных водах Тимано-Североуральского региона выделенных ВК. Линии на графике показывают минимальные промышленные концентрации: 1 – Br = 440 мг/л (по Г. П. Лысенину), 2 – Br = 760 мг/л, J = 14 мг/л (по [3])

Таблица 4

Результаты факторного анализа

Параметры	Факторные нагрузки (вращение варимакс нормализованных)			
	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4
Интервал опробования, м	0,33	0,22	0,69	-0,21
Минерализация, мг/л	0,98	0,07	0,13	0,05
Na, мг/л	0,93	0,22	0,16	0,03
Mg, мг/л	0,56	-0,44	-0,25	0,04
Ca, мг/л	0,85	-0,32	0,04	0,14
Cl, мг/л	0,98	0,05	0,12	0,07
SO ₄ , мг/л	-0,01	0,50	-0,10	-0,58
HCO ₃ , мг/л	-0,14	-0,07	0,12	-0,85
Br, мг/л	0,84	-0,30	0,19	0,01
J, мг/л	0,06	-0,19	0,80	0,05
rNa/rCl	-0,07	0,78	0,16	-0,31
Cl/Br	-0,02	0,73	-0,19	0,18
Общая дисперсия	4,67	1,91	1,36	1,26
Доля общей дисперсии	0,39	0,16	0,11	0,11

Примечание. Жирным шрифтом выделены нагрузки, абсолютные значения которых более 0,7.

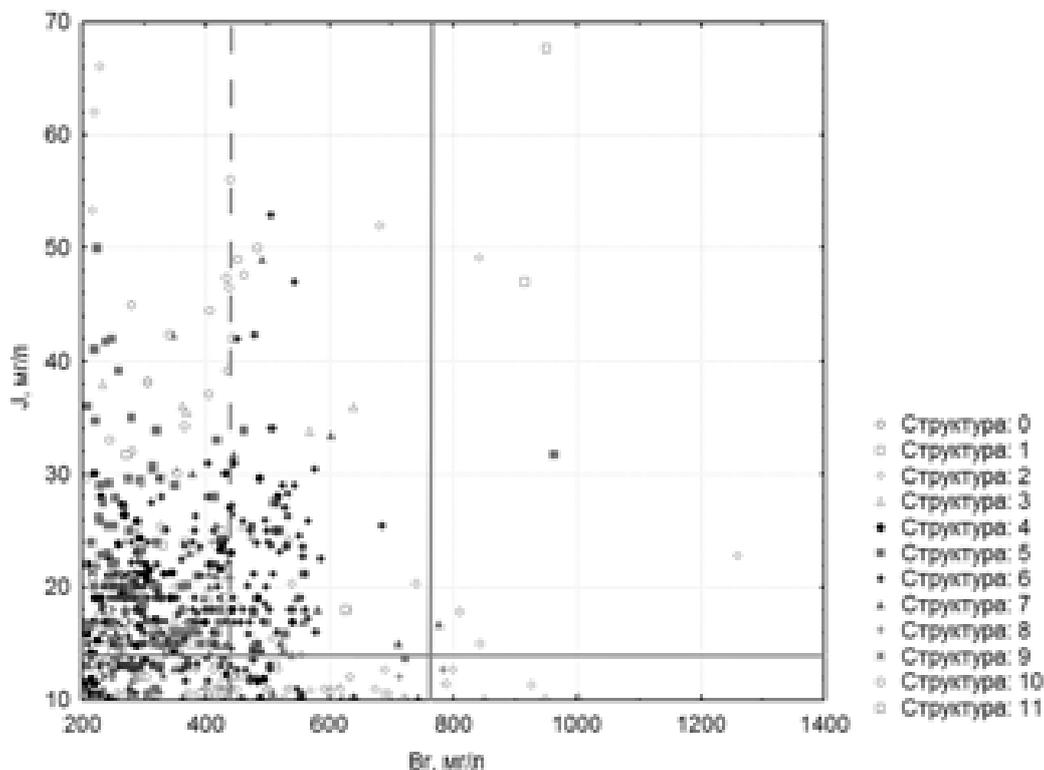


Рис. 3. Распределение промышленных содержаний брома и йода в подземных водах Тимано-Североуральского региона в зависимости от приуроченности к выделенным структурам. Условные обозначения по рис. 2.

и минерализацией подземных вод (табл. 2), а также наличие значимой умеренной (0,35) связи с глубиной залегания опробованных ВК. Это обусловлено ведущей ролью процессов концентрирования подземных вод и ионного обмена с увеличением глубины залегания отложений в условиях замедленного водообмена в формировании химического состава вод.

Воды с кондиционными (свыше 18 мг/л) содержаниями йода встречаются как в ВК палеозоя, так и более молодых мезозойских ВК нефтегазоносных отложений Печорской синеклизы и Предуральского краевого прогиба. Высококонтрированные (до 40–60 мг/л) йодные воды приурочены к $O-S-D_1$, $D_2-D_3f_1$, D_3-C_1 , $C-P_1$ ВК, залегающим на глубинах от 300 до 4300 м, в пределах различных структур: Малоземельско-Колгуевской моноклинали (Седухинская, Песчаноозерская и Южносенгейская площади), Ижемской впадины (Джьерская, Пашнинская), Варандей-Адьзвинской зоны (Медынская, Нядейюская), Печоро-Колвинского авлакогена (Возейская, Усинская площади), Хорейверской впадины

(Верхнеколвинская) и Среднепечорского поперечного поднятия (Соплеская, Югидская, Аранецкая площади) (рис. 2, 3).

Коэффициенты корреляции йода со всеми параметрами малы (табл. 2). Отмечается только слабая (0,28) положительная связь с глубиной залегания опробованных ВК. Причиной является отсутствие в проведенном анализе параметров, влияющих на накопление йода, из-за неполноты имеющихся данных. Так в [10] подчеркивается роль температуры, а также количества и типа органического вещества в формировании йодных вод, Йодобромные воды ($Br > 200$, $J > 10$ мг/л) широко распространены на всей исследуемой территории, за исключением Тиманской гряды. Они встречаются, преимущественно, в $O-S-D_1$, $D_2-D_3f_1$, D_3-C_1 и $C-P_1$ ВК (рис. 2, 3).

Для ТПП Г. П. Лысениным предложено использовать в качестве минимальных промышленных концентраций следующие: бром – 440 мг/л, йод – 10 мг/л при их совместном извлечении. Для нашего региона С.С.Бондаренко и др. [3] рекомендуют использовать более высокие ориен-

тировочные кондиционные требования к месторождениям подземных промышленных йодобромных вод (в мг/л): Br — 760, J — 14 (рис. 2, 3). В табл. 3 приведены пластовые воды нефтегазоносных площадей Ижемской впадины, Колвинского мегавала, Малоземельско-Колгуевской моноклинали, Хорейверской впадины и Варандей–Адзвинской структурной зоны, величины ценных компонентов которых удовлетворяют этим высоким требованиям. Перспективность глубокозалегающих подземных вод региона в отношении промышленных йодобромных вод можно оценить, опираясь на данные скважины Колвинская параметрическая, которые не вошли в проведенный статистический анализ (для уменьшения выбросов по некоторым параметрам).

На следующем этапе проведенных исследований более детального анализа структуры корреляционной матрицы был выполнен факторный анализ (методом главных компонент). В результате выделено четыре основных фактора, которые объясняют 77 % общей дисперсии выборки (табл. 4). Выбор числа факторов проведен на основе двух критериев — Кайзера и «каменистой осыпи» [11-13], как наиболее часто употребляемых.

В табл. 4 приведены результаты факторного анализа; факторные нагрузки представляют собой корреляции между параметрами и факторами. Выделенным факторам может быть дана следующая генетическая интерпретация.

Признаковая структура фактора 1 выделяется наиболее четко. Она отражает корреляционные связи между минерализацией подземных вод, содержаниями хлора, натрия, кальция и брома. Фактор объясняет процессы формирования состава вод, в первую очередь за счёт испарительного концентрирования морских вод.

У фактора 2 большие нагрузки приходятся на гидрохимические коэффициенты Cl/Br и rNa/rCl. Этот фактор показывает генезис и степень метаморфизации минеральных вод и рассолов. Низкие значения коэффициентов отражают морской генезис седиментогенных вод и их преобразование, которое сопровождается понижением значений обоих коэффициентов. Высокие значения Cl/Br до 4500, rNa/rCl до 1 и более — роль процессов выщелачивания соленосных пермских и ордовикских толщ, распространенных в Предуральском прогибе.

Фактор 3 отмечен высокими нагрузками на йод и глубину залегания ВК. Катагенетические постседиментационные преобразования рассеянного органического вещества пород под воздействием повышающейся температуры по мере увеличения глубины залегания способствуют накоплению йода в водах.

Фактор 4 имеет значительные отрицательные связи с сульфат- и гидрокарбонат ионами. Он иллюстрирует влияние вторичных преобразований в системе вода — порода — газ — органическое вещество на химический состав вод: формирование хлоридных вод в ходе пря-





мой метаморфизации рассолов, снижение концентраций сульфат ионов при генерации H_2S путем биохимической или термохимической редукции сульфатов, гидрокарбонат ионов за счет образования CO_2 и вторичной доломитизации пород.

Заключение

Исследование основных закономерностей распространения подземных высокоминерализованных вод и рассолов показало, что в пределах Тимано-Североуральского региона промышленные бромные, йодные и йодобромные воды имеют региональное развитие. Они могут быть встречены в нефтегазоносных палеозойских отложениях каждой из выделенных структур.

Бромные воды, имеющими минерализацию свыше 1,2–1,5 г/л и залегающие на глубинах более 800 м, практически повсеместно распространены и связаны со всеми ВК палеозоя. Йодные воды менее распространены и встречаются локально как на небольших глубинах (300 м), так и на значительных (более 4000 м) в ВК палеозоя (O–S–D₁, D₂–D_{3f1}, D₃–C₁, C–P₁) и мезозоя (Т).

Выделены наиболее перспективные площади, отвечающие высоким (Br более 760 мг/л, J более 14 мг/л) кондиционным требованиям к месторождениям подземных промышленных йодобромных

вод, O–S–D₁ и D₂–D_{3f1} ВК в пределах Ижемской впадины (Западно-Тэбукская, Пашнинская и Северно-Мылвинская), Колвинского мегавала (Харьягинская), Малоземельско-Колгуевской моноклинали (Песчаноозерская и Южно-Сенгейская), Хорейверской впадины (Макарихинская), Варандей-Адзвинской структурной зоны (Хосолтинская). Это еще раз подтверждает перспективность региона в плане комплексного освоения месторождений углеводородного и гидроминерального сырья.

В результате проведенного факторного анализа выявлено четыре ведущих фактора, которые позволяют объяснить формирование химического состава подземных высокоминерализованных вод и рассолов Тимано-Североуральского региона. Фактор 1 отражает рост минерализации и концентрирование хлора, брома и других элементов в подземных водах. Фактор 2 показывает генезис и степень метаморфизации подземных вод. Фактор 3 (связанный с глубиной залегания ВК и накоплением йода) и фактор 4 свидетельствуют о катагенетических постседиментационных преобразованиях в системе вода – порода – газ – органическое вещество.

Таким образом, ценные компоненты йод и бром имеют различную природу накопления в подземных водах, что подтверждается результатами статистической обработки данных.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований РАН №12-У-5-1015.

Литература

1. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1.01.2009 г. Вып. 93. Бром. М., 2009.
2. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1.01.2009 г. Вып. 94. Йод. М., 2009.
3. Бондаренко С.С. Геолого-экономическая оценка месторождений подземных промышленных вод / С.С. Бондаренко, Л.А. Лубенский, Г.В. Куликов. М.: Недра, 1988. 203 с.
4. Методы изучения и оценка ресурсов глубоких подземных вод / Под ред. С.С.Бондаренко, Г.С.Варганяна. М.: Недра, 1986. 479 с.
5. Попов В.Н. Гидрогеохимические закономерности распространения и перспективы использования промышленных вод Тимано-Печорской про-

винции. Автореф. дис... канд. геол.-минералог. наук. Л., 1979.

6. Дедеев В.А. Подземные воды Европейского северо-востока СССР / В.А. Дедеев, Ю.И. Зытнер, Н.Г. Оберман и др. Сыктывкар: Коми научный центр УрО АН СССР, 1989. 160 с.

7. Цехмейстрюк А.К. Задачи Института «ПечорНИПИнефть» в свете государственной научно-технической политики в Республике Коми. / А.К. Цехмейстрюк, В.И. Литвиненко // Республика Коми: научно-техническая политика. Матер. науч.-аналитич. конф.. Сыктывкар: Изд-во КЕПС при Главе Республике Коми, 1997. С. 89–93.

8. Ланина Т.Д. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов / Т.Д. Ланина, В.И. Литвиненко, Б.Г. Варфоломеев. Ухта: Ухтин. гос. техн. ун-т, 2006. 172 с.

9. Тектоника Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. (Объяснительная записка к «Структурно-тектонической карте Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции» масштаба 1:1000000) / В.А. Дедеев, В.В. Юдин, В.И. Богацкий, А.Н. Шарданов. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1989. 28 с.

10. Кудельский А.В. Гидрогеология и гидрогеохимия йода. Минск: Наука и техника, 1976. 216 с.

11. Иберла К. Факторный анализ: Пер. с нем. М.: Статистика. 1980. 398 с.

12. Ким Дж.-О. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ: Пер. с англ. / Дж.-О. Ким, Ч.У. Мьюллер, У.Р. Клекка, М.С. Олдендерфер, Р.К. Блэшфилд. М.: Финансы и статистика. 1989. 215 с.

13. Харман Г. Современный факторный анализ: Пер. с англ. М.: Статистика. 1972. 487 с.

T.P. Mityusheva, O.E. Amosova

APPLICATION OF FACTOR ANALYSIS FOR STUDY OF UNDERGROUND INDUSTRIAL IODOBROMINE WATER OF THE TIMAN-NORTHERN URALS REGION

Hydrochemical and genetic peculiarities of distribution of underground industrial iodobromine water in territory of the Timan-Northern Urals region were revealed using factor analysis.

Key words: factor analysis, underground industrial iodobromine water, Timan-Northern Urals region

ДЕСТРУКЦИЯ **КАРБАМАЗЕПИНА** В ВОДЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИЛАМПЫ

Изучены кинетические закономерности деструкции опасного для гидробионтов лекарственного вещества карбамазепина в деионизированной, синтетической и хозяйственно-бытовой сточной воде ультрафиолетовым излучением KгСl-эксилампы (222 нм) без и в присутствии пероксида водорода. Определены скорости генерации гидроксильных радикалов в различной водной матрице.



Введение

Известно, что карбамазепин (КБЗ) является противосудорожным препаратом «первого выбора», широко используемым в медицинской практике [1]. При лечении эпилепсии и нейропатической боли в мире ежегодно потребляется более 1000 т этого вещества, причем около 30 % от терапевтической дозы не метаболизируется в организме человека и выводится [2]. КБЗ устойчив к биодegradации и поступает в природные водные экосистемы, главным образом, с очищенными хозяйственно-бытовыми сточными водами (в том числе медицинских учреждений), а также в составе бытовых фармацевтических отходов. КБЗ также относительно устойчив к прямому фотолизу: период полураспада в воде при воздействии солнечного излучения достигает 100 сут [3]. На сегодняшний день из фармацевтических препаратов КБЗ считается одним из самых распространенных водных микрополлютантов [4, 5]. В Европейской Директиве 92/32/ЕЕС КБЗ классифицируется как «опасное для водных организмов вещество, способное вызывать долгосрочные неблагоприятные эффекты» [2]. В силу низкого коэффици-

Г.Г. Матафонова*, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Аналитического центра, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

В.Б. Батоев, доктор биологических наук, профессор, заведующий Аналитическим центром, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

ента распределения между водой и твердыми частицами КБЗ слабо сорбируется активным илом или донными осадками, находясь практически только в водной фазе [6, 7]. Так, КБЗ был обнаружен в хозяйственно-бытовых стоках (до 6300 нг/л) и природных поверхностных водах (до 1075 нг/л) в Европе, США, Канаде, Бразилии, Японии и Южной Корее [2]. В России данная проблема остается недостаточно изученной [8]. Хотя КБЗ при данных концентрациях не проявляет острой токсичности по отношению к гидробионтам, этот микрополлютант может биоаккумулироваться и вызывать хронический или синергичный токсический эффект [2, 9].

Для удаления многих фармпрепаратов, в том числе КБЗ, из сточных вод перспективны комбинированные окислительные процессы или АОП («Advanced Oxidation Processes»), в которых они легко окисляются генерированными гидроксильными радикалами ($\text{OH}\cdot$) со скоростью порядка $10^8\text{--}10^9\text{ M}^{-1}\text{ c}^{-1}$ [10]. Генерацию $\text{OH}\cdot$, как известно, можно осуществлять при облучении воды ультрафиолетовым (УФ) светом в присутствии пероксида водорода (H_2O_2) [11, 12]. В настоящее время в качестве источников УФ излучения альтернативу традиционным ртутным лампам представляют современные эксиплексные лампы (эксилампы), излучающие в узкой поло-

*Адрес для корреспонденции: g.matafonova@gmail.com

се [13, 14]. Ранее нами показано, что КгСl-эксиллампа (222 нм) обеспечивает более высокий выход $\text{OH}\cdot$ при УФ/ H_2O_2 обработке модельного водного раствора по сравнению с ртутными лампами [15]. Исследования окислительной деструкции лекарственных веществ как в модельном растворе, так и в реальной водной матрице с помощью УФ эксилламп ранее не проводились. Целью настоящей работы явилось исследование кинетических закономерностей деструкции карбамазепина без и в присутствии H_2O_2 в деионизированной (модельном растворе), синтетической и сточной воде с использованием КгСl-эксиллампы.

Материалы и методы исследования

В работе использовали КБЗ, *n*-хлорбензойную кислоту (***n*-ХБК**), H_2O_2 (30 %) («Sigma-Aldrich»), ортофосфорную кислоту («Merck») и метанол для хроматографии («Carlo Erba»). Источником УФ излучения являлась КгСl-эксиллампа, излучающая при 222 нм (ИСЭ СО РАН, г. Томск). Интенсивность падающего излучения эксиллампы измерена актинометрически с использованием атразина [16] и составила 0,64 мВт/см². Для экспериментов взяты буферизованные при рН 8,0 деионизированная вода (ДВ), синтетическая (СТВ) и хозяйственно-бытовая сточная вода (СВ) после биологической очистки. СТВ состояла из растворенного в ДВ стандартного органического вещества (фульвокислот) при исходной концентрации 2,0 мг/л (IHSS Pony Lake Fulvic Acid Reference 1R109F). Величину рН измеряли с помощью рН-метра Metrohm 827 («Metrohm», Швейцария). После отбора образцы СВ были отфильтрованы через фильтры из регенерированной целлюлозы с диаметром пор 0,45 мкм и хранились при 4 °С. Предварительно КБЗ ($C_0 = 1$ мкМ или 236

Ключевые слова: сточная вода, карбамазепин, деструкция, УФ эксиллампа, пероксид водорода

мкг/л) вносили в очищаемую воду и облучали эксиллампой при условиях [15] без или в присутствии H_2O_2 ($C_0 = 0,2$ мМ). УФ спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 («Shimadzu», Япония). Дозы УФ излучения определяли как произведение продолжительности облучения и средней интенсивности поглощенного излучения в объеме, рассчитанной с использованием интегрированной формы закона Бугера-Ламберта-Бера [17, 18]. При расчете средней интенсивности учитывается интенсивность падающего на поверхность раствора излучения, поглощение облучаемого раствора при 222 нм и глубина раствора. Квантовый выход прямого фотолиза КБЗ в ДВ рассчитывали по первому порядку для монохроматического излучения [19].

Скорость образования $\text{OH}\cdot$ и их среднюю концентрацию в процессе обработки ДВ и СВ определяли по скорости разложения *n*-ХБК, количественно окисляющейся ими *in situ*. Для определения константы скорости реакции растворенного органического вещества (**РОВ**) с $\text{OH}\cdot$ ($k_{\text{OH,РОВ}}$) в пересчете на мгС/л использовали метод конкурентной кинетики [18]. Метод заключается в установлении кинетики УФ/ H_2O_2 деструкции первого соединения-«ловушки» $\text{OH}\cdot$ (*n*-ХБК, $k_{\text{OH, n-ХБК}} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) при исходной концентрации 0,5 мкМ в присутствии второго соединения-«ловушки» $\text{OH}\cdot$ (*трет*-бутанола, $k_{\text{OH, трет-буОН}} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) при различной исходной концентрации (0–1000 мкМ). Содержание растворенного органического углерода в СТВ и СВ определяли с помощью ТОС-анализатора Shimadzu TOC-V («Shimadzu», Япония). Содержание NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ ионов определяли на спектрофотометре NanoColor®VIS («Macherey-Nagel», Германия). Остаточную концентрацию КБЗ и *n*-ХБК в процессе разложения определяли методом ВЭЖХ с УФ детектором на хроматографе Ultimate®3000 («Dionex», США). Элюирование осуществляли со скоростью 0,8 мл/мин на колонке Nucleosil 100-5 C18 с использованием смеси метанола и фосфатного буфера (10 мМ H_3PO_4) в качестве подвижной фазы.

Таблица 1

Скорости генерации $\text{OH}\cdot$ (ν) при УФ и УФ/ H_2O_2 обработке деионизированной (ДВ), синтетической (СТВ) и сточной воды (СВ)

Водная матрица	ν , М мин	
	УФ	УФ/ H_2O_2
ДВ	-	$1,8 \times 10^{-11}$
СТВ	-	$1,2 \times 10^{-11}$
СВ	$1,4 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-12}$

Результаты и их обсуждение

На первом этапе оценены скорости генерации и связывания $\text{OH}\cdot$ в исследуемой воде. Содержание растворенного органического углерода в СТВ и СВ составило

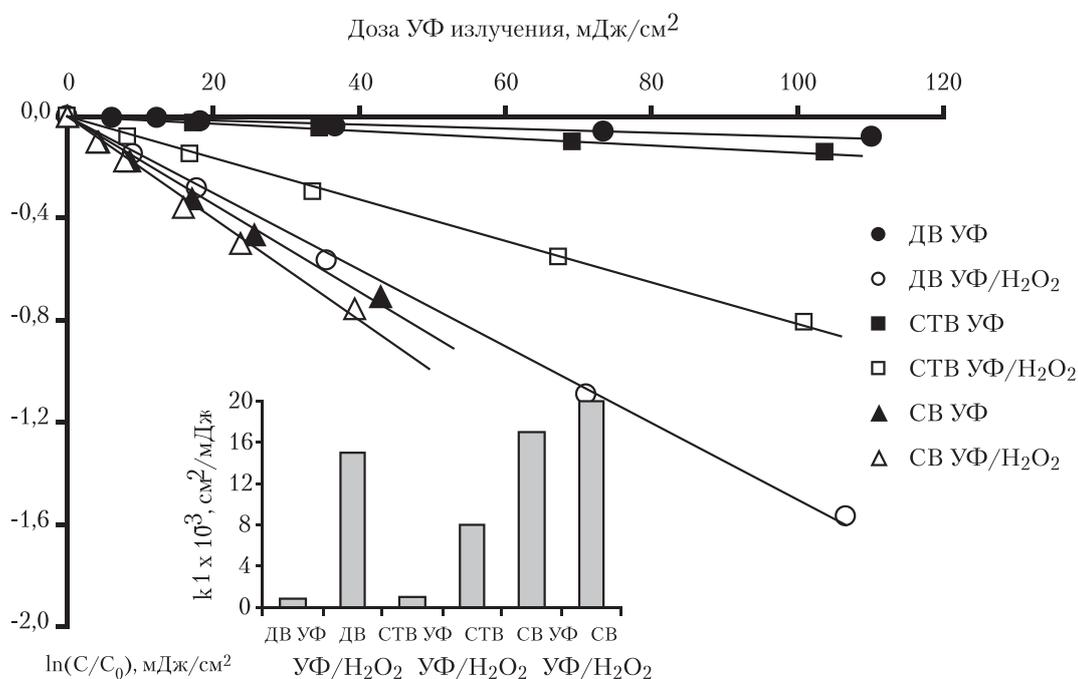


Рис. 1. Скорости деструкции карбамазепина в деионизированной (ДВ), синтетической (СТВ) и сточной воде (СВ) без УФ и в присутствии пероксида водорода (УФ/Н₂О₂). [КБЗ]₀ = 1 мкМ, [Н₂О₂]₀ = 0,2 мМ, рН = 8,0.

1,1 и 5,2 мг/л, соответственно. Установлено, что в присутствии Н₂О₂ скорость генерации ОН• в СТВ выше, чем в СВ и составила 1,2×10⁻¹¹ М мин. Это ниже максимальной скорости (1,8×10⁻¹¹ М мин), установленной нами ранее при УФ/Н₂О₂ обработке этой же эксилампой модельного водного раствора, не содержащего фоновой органической субстанции [15]. Константа $k_{\text{ОН,РОВ}}$ в СТВ составила 1,3×10⁵ мгС⁻¹ с⁻¹ л, что выше найденной для СВ (7,7×10⁴ мгС⁻¹ с⁻¹ л), а также средней константы для ртутных ламп – 2,5×10⁴ мгС⁻¹ с⁻¹ л [18]. Как ожидалось, в силу более высокого содержания РОВ скорость связывания им генерированных ОН• в СВ была выше, чем в СТВ, и составила 4,0×10⁵ с⁻¹.

По разложению *n*-ХБК генерация ОН• также наблюдалась при прямом облучении СВ, без дополнительного внесения окислителя. Причем, в содержащей фульвокислоты СТВ образование ОН• не отмечено. Сравнительный анализ показал, что преобладающий вклад в генерацию ОН• вносит прямой фотолиз фоновой РОВ (табл. 1).

Из линейных зависимостей ln(C/C₀) от дозы УФ излучения рассчитаны кажущиеся константы скорости деструкции КБЗ по первому порядку (k_1). Как видно из рис.

1, в модельном растворе (ДВ), исключая влияние фоновой органической матрицы, КБЗ прямым фотолизом практически не разлагается, о чем также свидетельствует низкий квантовый выход (0,0087). Поскольку КБЗ легко окисляется ОН• радикалами ($k_{\text{ОН}} = 8,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), при УФ/Н₂О₂ обработке ДВ скорость деструкции увеличивается на порядок и становится сопоставимой с найденной при прямом УФ облучении СВ (рис. 1).

Установлено, что в СВ наблюдаются максимальные скорости деструкции КБЗ, причем величины констант k_1 при УФ и УФ/Н₂О₂ обработке различаются незначительно.

Этот факт согласуется

с результатами исследований деструкции КБЗ симулятором солнечного излучения [20, 21]. Авторами выявлено, что период полураспада КБЗ в синтетической (содержащей РОВ, NO₃⁻ и HCO₃⁻) и природной воде (речной и морской) значительно ниже, чем в ДВ. Известно, что при возбуждении фотосенсибилизаторов (РОВ, NO₃⁻, NO₂⁻ и др.), присутствующих в природных и сточных водах, также генерируются формы активированного кислорода, в том числе ОН•, гидропероксильные радикалы НО₂•, синглетный кислород ¹O₂ [22]. В нашем случае основным источником ОН•, предположительно, является фотолиз РОВ в силу низкого содержания в СВ NO₃⁻ (6,3 мг/л), NO₂⁻ (0,074 мг/л) и NH₄⁺ (<0,2 мг/л). Важная роль РОВ также отмечалась ранее при фотосенсибилизированном фотолизе КБЗ солнечным излучением в поверхностных водах [23]. Полагаем, что в процессе деструкции КБЗ излучением КгСл-эксилампы в СВ доминируют окислительные реакции с ОН•, что также подтверждают близкие величины скоростей их генерации при УФ обработке СВ без и в присутствии Н₂О₂ (табл. 1). Поскольку этот эффект для СТВ, содержащей в качестве РОВ только фульвокислоты автохтонного происхождения, достоверно не выявлен, последние, вероятно, в

Таблица 2

Константы скорости УФ и УФ/Н₂О₂ деструкции карбамазепина в единицах дозы излучения (k_1) и времени (k_2) в деионизированной (ДВ), синтетической (СТВ) и сточной воде (СВ) при использовании различных УФ источников.

Вода	Источник	$k_1 \times 10^{-3}, \text{см}^2/\text{мДж}$		$k_2 \times 10^{-3}, \text{с}^{-1}$		Экспериментальные условия	Ссылка
		УФ	УФ/Н ₂ О ₂	УФ	УФ/Н ₂ О ₂		
ДВ СТВ (1,1 мгС/л) СВ (5,2 мгС/л)	КгСl-эксиллампа (222 нм)	0,8 1,0 17	15 8,0 20	0,5 0,8 2,4	8,7 4,4 2,6	$C_0 = 1 \text{ мкМ}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ мМ}$ (6,8 мг/л)	Н.р. ¹
ДВ	Нг-лампа НД ² (254 нм)	0,02	10,9	0,022	22,3	$C_0 = 1-3 \text{ мкМ}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ мг/л}$	[24]
ДВ	Нг-лампа СД ³ (200-300 нм)	0,1	14,9	0,33	44,3	$C_0 = 1-3 \text{ мкМ}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ мг/л}$	[25]
ДВ ДВ ДВ	Нг-лампа НД (254 нм)	- ⁴ - -	- - -	- - -	0,27 0,6 2,1	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,5 \text{ мМ}$ (17 мг/л) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ мМ}$ (34 мг/л) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ мМ}$ (170 мг/л) $C_0 = 21,16 \text{ мкМ}$	[5]
ДВ	Хе-лампа (300-800 нм)	-	-	0,0056	-	$C_0 = 10-40 \text{ мг/л}$ (42-169 мкМ)	[21]

¹ настоящая работа

² ртутная лампа низкого давления

³ ртутная лампа среднего давления

⁴ данные отсутствуют.

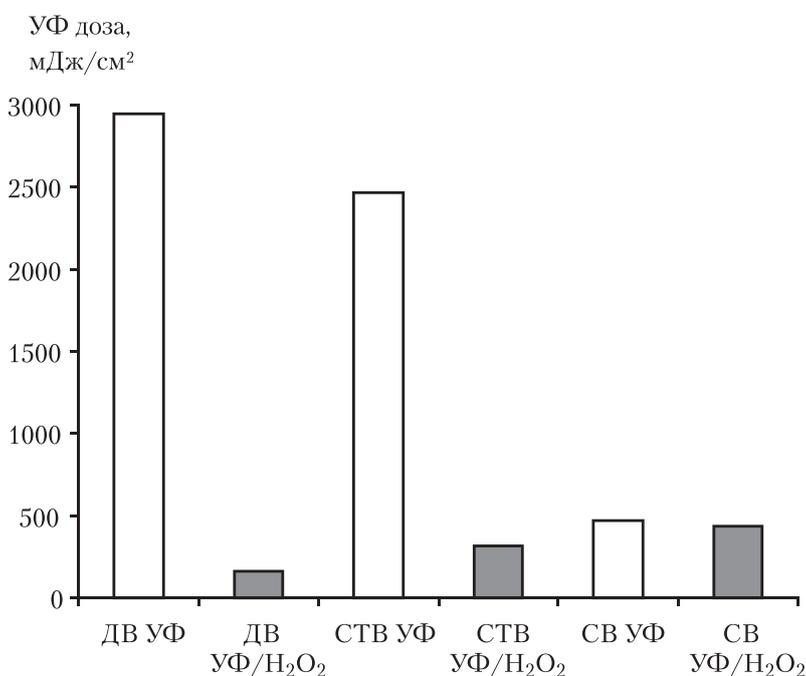


Рис. 2. Дозы УФ излучения КгСl-эксиллампы, необходимые для деструкции 90 % карбамазепина в различной водной матрице. $[\text{КБЗ}]_0 = 1 \text{ мкМ}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ мМ}$, $\text{pH} = 8,0$.

генерации ОН• при 222 нм решающей роли не играют.

Полученные величины k_1 в единицах дозы для прямого фотолиза КБЗ в ДВ превышают найденные ранее для ртутной лампы низкого и среднего давления в силу более высокого коэффициента экстинкции и квантового выхода при 222 нм (табл. 2). При УФ/Н₂О₂ обработке ДВ константы скорости k_1 для эксиллампы и ртутных ламп сопоставимы, причем в нашем случае использована более низкая концентрация окислителя.

Сравнение констант скорости в единицах времени, представленных в большинстве работ с использованием ртутных ламп (табл. 2), не представляется корректным в силу разных значений интенсивности УФ излучения. Поэтому нами проведен сравнительный анализ доз УФ излучения, требуемых для разложения 90 % микрополлютанта (D_{90}).

Как видно из рис. 2, для прямого фотолиза КБЗ в ДВ и СТВ требуются максимальные дозы D_{90} , тогда как в присутствии окислителя необходимые дозы существенно снижались и составляли 161 (ДВ) и 316 мДж/см² (СТВ). После облучения СВ эксиллампой при дозах 472 (УФ) и 434 мДж/см² (УФ/Н₂О₂) достигнуто разложение 90 % КБЗ, тогда как при дозе 500 мДж/см² эффективность деструкции КБЗ в СВ (6,6 мгС/л)

ртутной лампой низкого давления составила <10 (УФ) и 73 % (УФ/Н₂О₂, 10 мг/л Н₂О₂) [26]. Найденные величины D₉₀ также ниже доз, необходимых для разложения 90 % КБЗ в СВ (3,9–4,0 мгС/л) УФ (5413 мДж/см²) и УФ/Н₂О₂ (605 мДж/см²) обработкой с использованием ртутной лампы низкого давления [27]. Вместе с тем, метод УФ/Н₂О₂ считается предпочтительнее в силу меньшей продолжительности обработки, например, для удаления из воды 90 % исходного загрязнителя [11, 12]. В данном случае это справедливо только для ДВ (77 мин – УФ и 4 мин – УФ/Н₂О₂) и СТВ (48 мин – УФ и 9 мин – УФ/Н₂О₂). Различий же в продолжительности облучения СВ без и в присутствии Н₂О₂ для достижения эффективности ее очистки 90 % не установлено.

Заключение

Присутствие растворенного органического вещества в хозяйственно-бытовой сточной воде вызывает существенное увеличение скорости деструкции карбамазепина УФ излучением КгСl-эксилампы без пероксида водорода; в этом случае преобладает вклад фотосенсибилизированных окислительных реакций. Это подтверждают сравнимые скорости генерации гидроксильных радикалов и дозы излучения, необходимые для разложения 90 % данного микрополлютанта без и в присутствии пероксида водорода. Полагаем, что излучение КгСl-эксилампы эффективно для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод от карбамазепина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №12-08-31283 мол_a.

Литература

1. Илларионова Т.С. Карбамазепин: новые перспективы золотого стандарта // Международный неврологический журнал. 2010. №4. С. 87–89.
2. Zhang Y. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies / Y. Zhang, S.U. Geißen, C. Gal // Chemosphere. 2008. №73. P. 1151–1161.
3. Andreozzi R. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment / R. Andreozzi, M. Raffaele, N. Paxeus // Chemosphere. 2003. №50. P. 1319–1330.
4. Donner E. Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products / E. Donner, T. Kosjek, S. Qualmann, K.O. Kusk, E. Heath, D.M. Revitt, A. Ledin, H.R. Andersen // Sci. Tot. Environ. 2013. №443. P. 870–876.
5. Deng J. Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water / J. Deng, Y. Shao, N. Gao, S. Xia, C. Tan, S. Zhou, X. Hu // Chem. Eng. J. 2013. №222. P. 150–158.
6. Ternes T.A. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge / T.A. Ternes, N. Herrmann, M. Bonerz, T. Knacker, H. Siegrist, A. Joss // Water Res. 2004. №38. P. 4075–4084.
7. Carballa M. Determination of the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge / M. Carballa, G. Fink, F. Omil, J.M. Lema, T. Ternes // Water Res. 2008. №42. P. 287–295.
8. Гетьман М.А. Лекарственные средства в окружающей среде / М.А. Гетьман, И.А. Наркевич // Ремедиум. 2013. №2. С. 50–54.
9. Cunningham V.L. Human health risk assessment of carbamazepine in surface waters of North America and Europe / V.L. Cunningham, C. Perino, V.J. D'Aco, A. Hartmann, R. Bechter // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2010. №56. P. 343–351.
10. Wols B.A. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water / B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris // Water Res. 2012. №46. P. 2815–2827.
11. Legrini O. Photochemical processes for water treatment / O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun // Chem. Rev. 1993. №93. P. 671–698.
12. Oppenländer T. Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 383 p.
13. Бойченко А.М. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: Физика, техника и применения / А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко. Томск: STT, 2011. 512 с.
14. Matafonova G. Recent progress on application of UV excilamps for degradation of organic pollutants and microbial inactivation / G. Matafonova, V. Batoev // Chemosphere. 2012. №89. P. 637–647.
15. Воробьева Н.И. Комбинированная окислительная деструкция орто- и пара-хлорфенола в воде ультрафиолетовым излучением эксиламп / Н.И. Воробьева, Г.Г. Матафонова, В.Б. Батоев // Вода: химия и экология. 2012. №9. С. 32–36.

16. Canonica S. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water / S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten // *Water Res.* 2008. №42. P. 121–128.
17. Christensen J. How particles affect UV light in the UV disinfection of unfiltered drinking water / J. Christensen, K.G. Linden // *J. AWWA.* 2003. №95. P. 179–189.
18. Katsoyiannis I.A. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂ / I.A. Katsoyiannis, S. Canonica, U. von Gunten // *Water Res.* 2011. №45. P. 3811–3822.
19. Wong C.C. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources / C.C. Wong, W. Chu // *Chemosphere.* 2003. №50. P. 981–987.
20. Lam M.W. Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters / M.W. Lam, S.A. Mabury // *Aquat. Sci.* 2005. №67. P. 177–188.
21. Matamoros V. Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 α -Ethinylestradiol in fresh and seawater / V. Matamoros, A. Duhec, J. Albaiges, J.M. Bayona // *Water Air. Soil Pollut.* 2009. №196. P. 161–168.
22. Dong M.M. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter / M.M. Dong, F.L. Rosario-Ortiz // *Environ. Sci. Technol.* 2012. №46. P. 3788–3794.
23. Doll T.E. Fate of pharmaceuticals – photodegradation by simulated sunlight / T.E. Doll, F.H. Frimmel // *Chemosphere.* 2003. №52. P. 1757–1769.
24. Pereira V.J. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm / V.J. Pereira, H.S. Weinberg, K.G. Linden, P. Singer // *Environ. Sci. Technol.* 2007. №41. P. 1682–1688.
25. Pereira V.J. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water / V.J. Pereira, K.G. Linden, H.S. Weinberg // *Water Res.* 2007. №41. P. 4413–4423.
26. Rosario-Ortiz F.L. Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater / F.L. Rosario-Ortiz, E.C. Wert, S.A. Snyder // *Water Res.* 2010. №44. P. 1440–1448.
27. Kim I. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments / I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka // *Chemosphere.* 2009. №77. P. 518–525.

G.G. Matafonova, V.B. Batoev

DESTRUCTION OF CARBAMAZEPINE IN WATER BY UV EXCILAMP

Kinetics regularities of destruction of carbamazepine which is dangerous for hydrobionts drug in deionized, artificial and domestic waste water using UV KrCl-excilamp (222 nm) with or without hydrogen peroxide were studied. Rates of hydroxyl radical generation in different water matrices were evaluated.

Key words: wastewater, carbamazepine, UV excilamp, hydrogen peroxide

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДОСНАБЖЕНИЯ НАСЕЛЕНИЯ при ЗАЩИТЕ ТРУБОПРОВОДОВ, ПЕРЕХОДЯЩИХ ПОД АВТОМОБИЛЬНЫМИ ДОРОГАМИ

Представлены результаты анализа технического состояния инфраструктурных систем жизнеобеспечения, а также предложено техническое решение по защите трубопроводов от механических повреждений, образующихся от транспортных нагрузок.

Введение

Создание экологически безопасной водной среды и обеспечение доступности систем водоснабжения и водоотведения являются основными условиями обеспечения надлежащего уровня жизни и здоровья населения и базируются на общих принципах использования водных ресурсов.

В этой связи важнейшим направлением обеспечения населения России водопроводной питьевой водой и средствами водоотведения является повышение надежности инфраструктурных систем жизнеобеспечения: трубопроводов сетей водоснабжения и водоотведения. В условиях существенного износа (более 55 % сетей отслужили свой нормативный срок) высокая аварийность трубопроводов (30 % из них — находятся в аварийном состоянии) приводит к множественным утечкам воды (неучтенный расход воды составляет более 20 %). Утечки воды из трубопроводов водоснабжения являются ее потерями. Величина скрытых утечек в Москве составляет около 5 %, но в абсолютном выражении при водопотреблении 4,5 млн. м³/сут она достигает уровня 255 тыс. м³/сут [1]. При

А.П. Свинцов*, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой проектирования и строительства промышленных и гражданских сооружений, ФГБОУ ВПО Российского университета дружбы народов **Аль-Харам Тами Хаиф**, инженер, аспирант кафедры проектирования и строительства промышленных и гражданских сооружений, ФГБОУ ВПО Российский университет дружбы народов, Ирак

сложившемся водопотреблении 220 л/ (сут чел.) этой водой могли бы воспользоваться 1159 тыс. человек. В экологическом аспекте эти объемы воды можно было бы и не отбирать из природной среды. Известно, что чем больше воды мы отбираем из природной среды, тем больше ее сбрасываем, но уже загрязненной в процессе использования или в виде потерь. Утечки воды из трубопроводов канализации загрязняют подземные воды, прилегающие земельные угодья и окружающий воздушный бассейн. Это особенно важно для трубопроводов, переходящих под автомобильными дорогами и находящихся под воздействием статических и динамических транспортных нагрузок.

Водопроводно-канализационное хозяйство России имеет в своем распоряжении 530,9 тыс. км водопроводных и 176,5 тыс. км канализационных сетей. Суммарная протяженность наружных трубопроводных сетей (2,4 млн. км) в России превышает длину автомобильных дорог (753 тыс. км) более чем в три раза, а железных (86 тыс. км) — в 28 раз. [2]. Трубопроводы проложены под землей, а значит находятся под воздействием сил, действующих от перемещения грунтов, движения подземных вод, временных или постоянных динамических и статических нагрузок от движущегося или стоящего транспорта. Динамические и статические нагрузки от транспорта, передающиеся через грунт, вызывают повреждения трубопроводов, находящихся не только под автомобильными дорогами, но и в непосредственной близости от них. Напряжения, возникающие в грунте от движущегося транспорта, рассеиваются на глубине 0,7 м при совершенство-

*Адрес для корреспонденции: svintsovap@rambler.ru

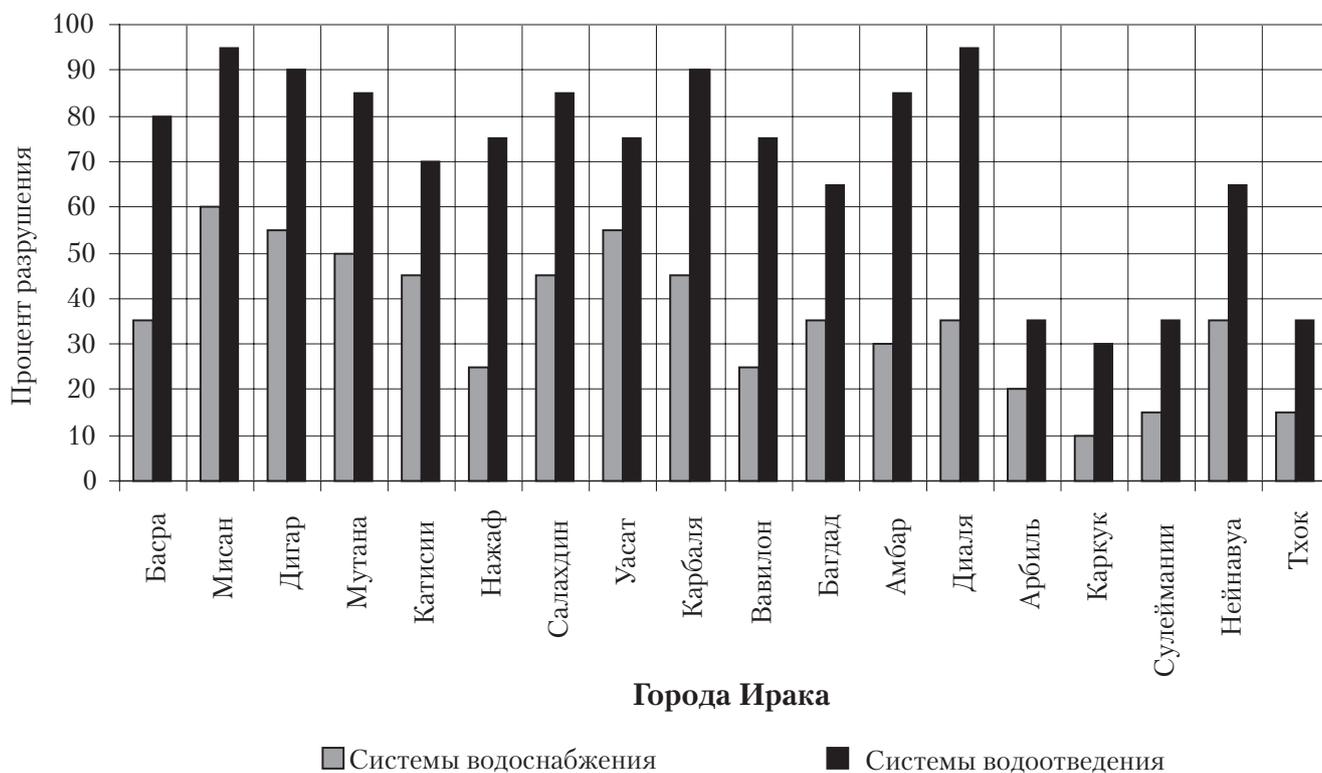


Рис. 1. Разрушение систем жизнеобеспечения в городах Ирака.

ванных дорожных покрытиях и 0,75-0,8 м при булыжном покрытии [3]. Это особенно важно в связи со значительным увеличением интенсивности движения по автомобильным дорогам как легковых, так и большегрузных автомобилей. Увеличение транспортных потоков привело к существенному возрастанию разрушающего воздействия автомобилей на трубопроводы инфраструктурных систем жизнеобеспечения.

Наиболее часто механические повреждения образуются под воздействием толчков различного происхождения, мощных и значительных динамических и статических нагрузок от транспортных средств, особенно при прохождении трубопроводов под автомобильными дорогами. Трубопроводы сетей водоснабжения и водоотведения в процессе эксплуатации получают различные механические повреждения: расхождение стыков труб; смещение труб относительно первоначальной оси, образования обратного уклона и частичных смещений, разрушения и деформации днищ, стенок и свода труб; нарушение герметичности за счет образования продольных, поперечных и кольцевых трещин и пр. Это характерно для чугунных труб сетей водоснабже-

ния, а также для чугунных и керамических труб сетей водоотведения, особенно при глубине заложения до 2 м и при диаметре труб от 100 до 450 мм.

Известно, что условия функционирования инфраструктурных систем жизнеобеспечения в городах любой страны не одинаковы. В то же время для этих систем могут быть общие однородные проблемы и особенности. Опыт эксплуатации сетей водоснабжения и водоотведения в городах России может быть весьма полезен для условий Ирака, где в настоящее время систематические исследования в этой области не проводятся. Так, например, основными причинами повреждений участков трубопроводных сетей водоснабжения и водоотведения в городах Ирака является значительный срок их службы и отсутствие обновлений. По экспертным оценкам специалистов, эксплуатирующих системы водоснабжения и водоотведения в городах Ирака, степень разрушения или повреждения сетей колеблется от 10 до 95 % (рис. 1) [4].

Это в значительной степени сдерживает обеспечение широких слоев населения водопроводной питьевой водой и средствами водоотведения. Как известно, состояние указанных систем, обеспечение бесперебойной подачи водопроводной питьевой воды в жилищный фонд,

отведение и переработка стоков являются важнейшими показателями социально-экономического развития и инженерного благоустройства городов. Разрушение и повреждение инфраструктурных систем жизнеобеспечения привели к распространению кишечных заболеваний, передаваемых через воду, в том числе холеры, брюшного тифа, дизентерии и др. В связи с климатическими условиями Ирака сети водоснабжения и водоотведения размещены не глубоко (от 0,5 до 0,75 м) от поверхности земли. Большинство сетей построено в период, когда по дорогам ездили легковые и малотоннажные автомобили. Тяжелые машины военного назначения при движении создают существенные нагрузки, передающиеся через дорожное полотно и грунт на трубы, которые их не выдерживают и разрушаются.

Разрушение труб, расположенных под автомобильными дорогами или вблизи них, приводит к невозможности транспортирования водопроводной воды или канализационных стоков. В результате трещин и проломов происходит изменение гидравлического режима, инфильтрация и эксфильтрация. Через проломы вода вытекает в грунт, загрязняя его, а также поверхностные и подземные воды и становится переносчиком возбудителей инфекционных заболеваний людей и животных. Повышенная загрязненность природных водоемов — источников водоснабжения и приемников очищенных сточных вод приводит к тому, что подготовка питьевой воды требует более совершенных и дорогостоящих технологий, что существенно повышает ее себестоимость [5-7].

Антропогенная нагрузка на подземные воды, обусловленная различными видами хозяйственной деятельности, продолжает оставаться одним из основных факторов, влияющих на гидрогеохимические процессы и вызывающих загрязнение подземных вод. В последние годы крайне обострилась транспортная, а вместе с ней и экологическая ситуация в городах России, т.к. автомобильный транспорт является одним из крупнейших источников загрязнения не только атмосферного воздуха и растительного мира, но и оказывает влияние на качество поверхностных и подземных вод. Выбросы загрязнений автотранспорта (отработавшие газы) содержат легкие и тяжелые аэрозоли оксидов азота, углерода и углеводов и соеди-

Ключевые слова: водные ресурсы, загрязнение, трубопровод, транспорт, повреждения

нений свинца и цинка, которые, диффундируя в окружающей среде, оседают на придорожной полосе автомобильных дорог, загрязняя почву, растительный покров и подземную воду [6]. В то же время динамические и статические нагрузки от транспорта, передающиеся через грунт, вызывают повреждения трубопроводов, находящихся под автомобильными дорогами и вблизи от них, загрязняя его и подземные воды.

Снижение негативного влияния воздействия автотранспорта на водные источники наиболее эффективно может быть достигнуто за счет применения прогрессивных конструктивных решений защиты трубопроводов, переходящих под автомобильными дорогами. Для обеспечения предотвращения разрушений трубопроводов, переходящих под автомобильными дорогами, в настоящее время известны и используются различные технические решения (лотковая система для прокладки трубопроводов, переходы трубопроводов под автомобильной дорогой, состоящие из защитного кожуха и из трубы и др.), однако они характеризуются особенностями, сдерживающими их эффективное применение.

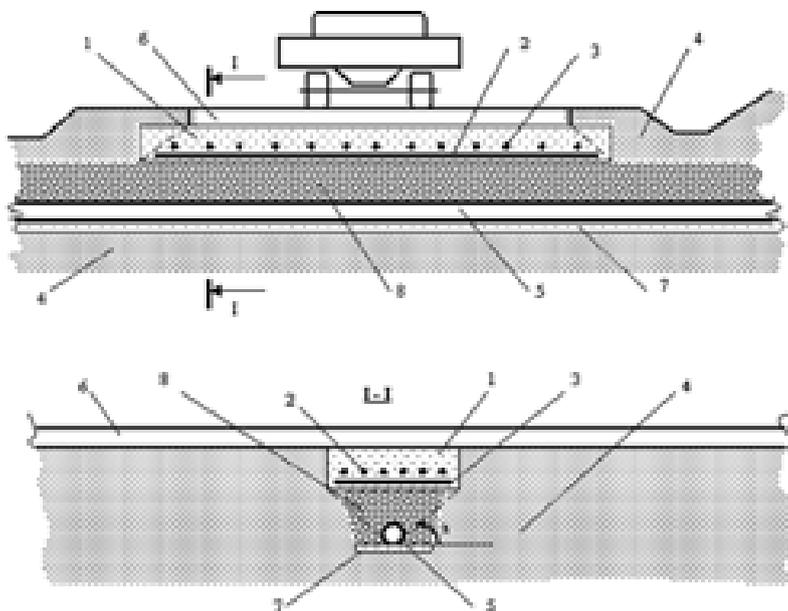


Рис. 2. Схема перехода трубопровода под автомобильной дорогой
1 — грунто-цементная плита; 2 — продольная арматура; 3 — поперечная арматура; 4 — грунтовый массив; 5 — трубопровод; 6 — дорожное покрытие; 7 — гравийно-песчаная подушка; 8 — песок.

Результаты и их обсуждение

В Российском университете дружбы народов разработано и защищено патентом РФ техническое решение устройства для защиты трубопроводов, переходящих под автомобильными и железными дорогами, от механических повреждений [8].

Переход трубопровода под автомобильной дорогой содержит трубопровод, гравийно-песчаную подушку, дорожное покрытие, грунто-цементную плиту, армированную в нижней части поперечными и продольными стержнями и опирающуюся на грунтовый массив. Длина плиты превышает ширину дорожного покрытия на величину образования пирамиды продавливания от крайних ребер дорожного покрытия на толщину грунто-цементной плиты, а ширина поперечного сечения грунто-цементной плиты равна величине основания треугольника, образованного линиями, соединяющими ребра основания грунто-цементной плиты и наружные поверхности трубопровода под углом не менее угла естественного откоса песка, уложенного поверх трубопровода. Устройство для защиты трубопровода от механических повреждений работает следующим образом. Нагрузка от движущихся по дорожному покрытию автомобилей передается на его основание. Грунто-цементная плита, армированная продольными и поперечными стержнями, расположенными в ее нижней (растянутой) зоне, воспринимает растягивающие усилия, возникающие в поперечном и продольном направлениях при нахождении транспортного средства на дороге, которую пересекает трубопровод. Повышенная по сравнению с грунтовым массивом механическая прочность армированной цементно-грунтовой плиты позволяет воспринять нагрузки от транспортных средств, движущихся по дорожному покрытию, а слой песка смягчает воздействия нагрузок, воспринимаемых грунто-цементной плитой и частично передаваемых в направлении трубопровода.

Схема устройства для защиты трубопровода от механических повреждений представлена на *рис. 2*.

Превышение длины грунто-цементной плиты над шириной дорожного покрытия на величину образования пирамиды продавливания от крайних ребер дорожного покрытия на толщину грунто-цементной

плиты позволяет обеспечить восприятие арматурными стержнями усилий, возникающих в грунто-цементной плите от механических нагрузок, передаваемых дорожным покрытием от транспортных средств.

В теории железобетона пирамида продавливания имеет грани с наклоном 45° к основанию. В пределах пирамиды продавливания действующие усилия воспринимаются грунто-цементной плитой и не образуются в зоне расположения трубопровода. Это позволяет предотвратить механическое разрушение трубопровода, пересекающего дорогу.

Конструктивное решение поперечного сечения грунто-цементной плиты позволяет максимально использовать несущую способность песка в условиях, когда он находится в состоянии предельного равновесия. При расположении внешней нагрузки над серединой ширины грунто-цементной плиты возникающие усилия в слое песка над трубопроводом воспринимаются песком в ядре уплотнения в пределах естественного откоса. При расположении нагрузки над ребрами грунто-цементного массива естественный откос песка находится за пределами (или только касается) поверхности трубы и нагрузки передаются по линии естественного откоса, отклоняясь от вертикального направления.



Применение разработанного технического решения перехода трубопровода под автомобильной дорогой позволяет предотвратить разрушение труб от воздействия транспортных нагрузок, повысить надежность инфраструктурных систем жизнеобеспечения и снизить загрязнение почв и поверхностных и подземных водных ресурсов.

Литература

1. Косыгин А.Б. Обнаружение скрытых утечек с использованием системы мониторинга водопроводной сети / А.Б. Косыгин, В.Н. Ханин, К.И. Государев, И.В. Фомина // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. №4. С. 22-26.
2. Баймуканов М. О важности анализа состояния водопроводных сетей // Полимерные трубы. 2006. №5 (14). С. 26-29.
3. Храменков С.В. Бестраншейные методы восстановления трубопроводов / С.В. Храменков, О.Г. Примин, В.А. Орлов. М.: Изд-во Прима-Пресс-М, 2002. 283 с.
4. Свинцов А.П. Оценка надежности трубопроводов систем водоснабжения и водоотведения в городах Ирака / А.П. Свинцов, Аль-Харамии Тами. // Вестник РУДН. Инженерные исследования. 2011. №2. С. 5-10.
5. Свинцов А.П. Водопотребление и водоснабжение в жилищном фонде / А.П. Свинцов, В.С. Квартенко // Безопасность жизнедеятельности. 2008. №10 (94). С. 35-38.
6. Квартенко В.С. Экологические проблемы водоснабжения населения / В.С. Квартенко, А.П. Свинцов // Экология и промышленность России. 2008. №9. С. 24-27.
7. Свинцов А.П. Социально-экологическая безопасность водоснабжения населения / А.П. Свинцов, В.С. Квартенко. М.: Изд-во РУДН. 2008. 192 с.
8. Патент 110162 РФ / Свинцов А.П., Николенко Ю.В., Аль-Харамии Тами Хаиф, Семенович К.И. Переход трубопровода под автомобильной дорогой. Заявлено 14.04.2011. Приоритет 14.04.2011. Опубликовано 10.11.2011. Бюл. №31.

A.P. Svintsov, Al-Kharami Tami Khaif

ECOLOGICAL SAFETY CONTROL OF PUBLIC WATER SUPPLY BY PROTECTING CONDUITS LOCATED UNDER AUTOROADS

Analysis results on technical condition of infrastructure communications are demonstrated and technical solution for conduits protection from mechanical damages formed by transport load is proposed.

Key words: water resources, pollution, conduit, transport, damage

ИНДИКАЦИЯ В СНЕГЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Приводятся результаты обнаружения наночастиц Fe и Cr в атмосферных взвесей в городах Благовещенск (10-120 нм) и Уссурийск (10-70 нм). Обсуждается роль гальванических производств как источника крайне опасных техногенных взвесей в городе.

Введение

Размещение гальванических производств в городе давно обсуждаемая и крайне актуальная на сегодняшний день экологическая проблема [1-3]. Так, считается, что в промывных и сточных водах даже малых предприятий содержатся вредные примеси (чаще всего ионы тяжелых металлов), значительно превышающие их ПДК в водной среде [4].

В данной работе приводятся результаты идентификации нано- и микрочастиц металлов в атмосферных взвесах в двух дальневосточных городах — Благовещенске и Уссурийске, вблизи предприятий, на которых находятся гальванические производства.

Материалы и методы исследования

Поскольку существующие методики не позволяют определять форму нахождения металлов в атмосферном воздухе, нами для решения поставленной задачи был выбран снег, который является прекрасным адсорбентом [5].

Для изучения состава атмосферных взвесей мы отбирали свежеснеживший снег с дальнейшим изучением аэрозольных частиц непосредственно в жидкости. При этом 25 пар проб отобрано в г. Благовещенске и 10 пар — в г. Уссурийске [6]. Все пробы собраны зимой 2011-2012 гг. в разных городских районах во время двух снегопадов.

К.С. Голохваст*,

кандидат биологических наук, доцент кафедры нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет; младший научный сотрудник лаборатории медицинской экологии и рекреационных ресурсов, Владивостокский филиал ФГБУ ДНЦ ФПД СО РАМН — НИИ медицинской климатологии и восстановительного лечения

Е.В. Соболева,

кандидат биологических наук, доцент кафедры естественнонаучного образования, Школа педагогики, ФГАОУ ВПО Дальневосточный

Пробы снега собирали в литровые контейнеры из верхнего слоя только что выпавшего снега. После того, как снег в контейнерах растаивал, жидкость взбалтывали, затем из каждой пробы набирали 60 мл в кювету и анализировали на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTech («Fritsch», Германия). Метод позволял определять форму частиц и устанавливать их распределение по размерным фракциям.

Для дальнейшего изучения частиц в жидких пробах воду выпаривали. Сухой остаток изучали под электронным микроскопом, часть его растворяли в кислоте и анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu 6800 (Япония) в лаборатории прикладной экологии и токсикологии ФГУП «ТИНРО-центр», а также на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Element XR («Thermo», США) в лаборатории рентгеновских методов исследования ДВГИ ДВО РАН.

Микрофотографирование и определение вещественного состава отдельных частиц выполнено на сканирующих электронных микроскопах: Zeiss EVO 40XVP с энергодисперсионной приставкой INCA Energy и Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой Thermo Scientific.

Результаты и их обсуждение

Наночастицы металлов были обнаружены в пробе снега из района транспортного кольца на ул. Театральная, где расположен ОАО «Судостроительный завод им. Октябрьской революции».

Пробы снега отбирались напротив жилого дома в 10 м от проезжей части дороги по ул. Театральная около завода. Отбор снега проводился в безветренную погоду. Характер распределения частиц взвесей (в жидкой пробе) представлен на *рис. 1*, их параметры приведены в *табл. 1*.

После обнаружения высокой концентрации наночастиц во взвеси (на *рис. 1* это пик

*Адрес для корреспонденции: droopy@mail.ru

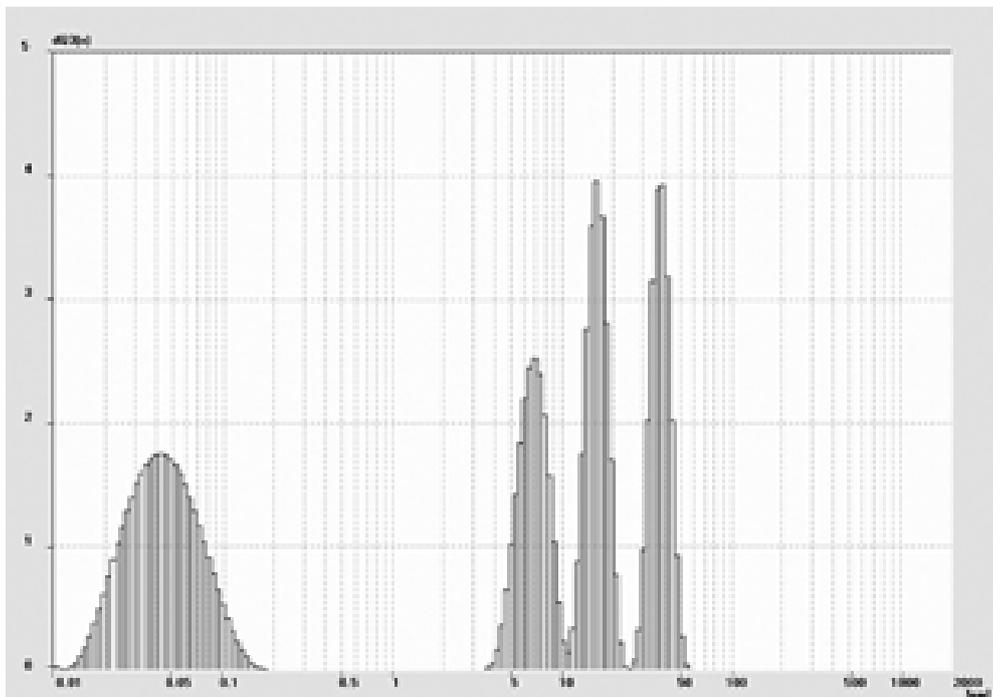


Рис. 1. Распределение частиц по размеру и их доля (%) в типовом образце взвеси (проба снега из района кольца ул. Театральной, г. Благовещенск)

в 36 %) мы предположили, что они представлены металлами или их оксидами, поскольку природные (минеральные) или техногенные частицы, (кроме, возможно, металлических микрометеоритов), в таком состоянии в снеге находиться не могут [7, 8].

Отсюда следует, что наиболее вероятный источник этих наночастиц метал-

лов — продукты «пыления» гальванического цеха. Источником наночастиц может быть ОАО «Судостроительный завод им. Октябрьской революции». В пользу такой гипотезы указывал тот факт, что на официальном сайте завода приводятся такие услуги, как: «...Производство горячей оцинковки выполняет работы по подготовке стальных поверхностей под нанесение и нанесение цинкового покрытия...» (<http://www.nelma.amur.ru>).

Для визуализации и подтверждения рабочей гипотезы о том, что данные частицы являются наночастицами металлов, нами

было проведено изучение сухой взвеси из собранного снега под электронным микроскопом. На рис. 2 и 3 приведены наиболее характерные снимки, в табл. 2 — результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального (ЭДР) анализа частиц из числа наиболее тяжелых (на рисунках они белые).

В некоторых образцах также встречаются и микрочастицы металлов (рис. 3).

Наночастицы металлов также были обнаружены в пробе снега из западной, промышленной, части г. Уссурийска, где расположены Уссурийский локомотивно-



Рис. 2. Нано- и микрочастицы, состоящие из Fe и Cr из типового образца снега, собранного 24.01.2012 г. из района судоремонтного завода (г. Благовещенск). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Увеличение x5000.

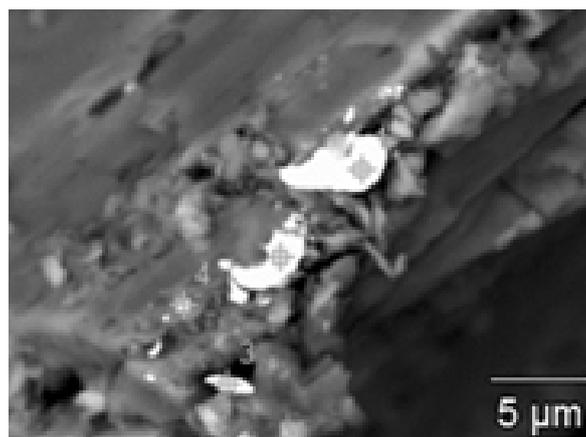


Рис. 3. Обзорный микроснимок частиц сплава Fe и Cr из типового образца снега, собранного 24.01.2012 г. из района судоремонтного завода (г. Благовещенск), выполненный в отраженных электронах. Данные энергодисперсионного анализа приведены в табл. 2.

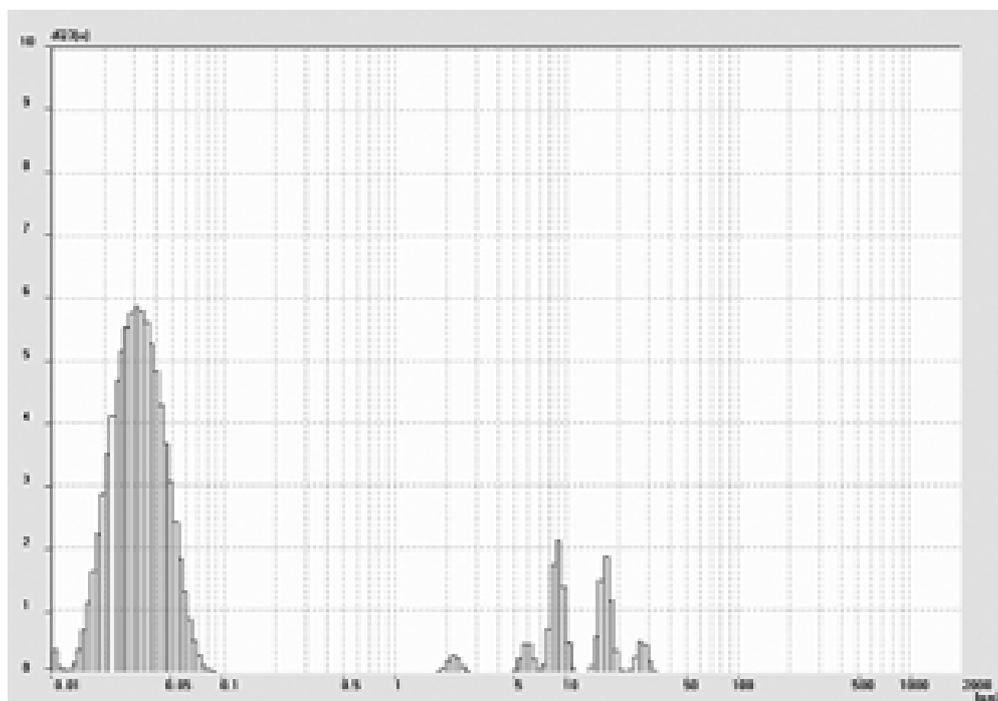
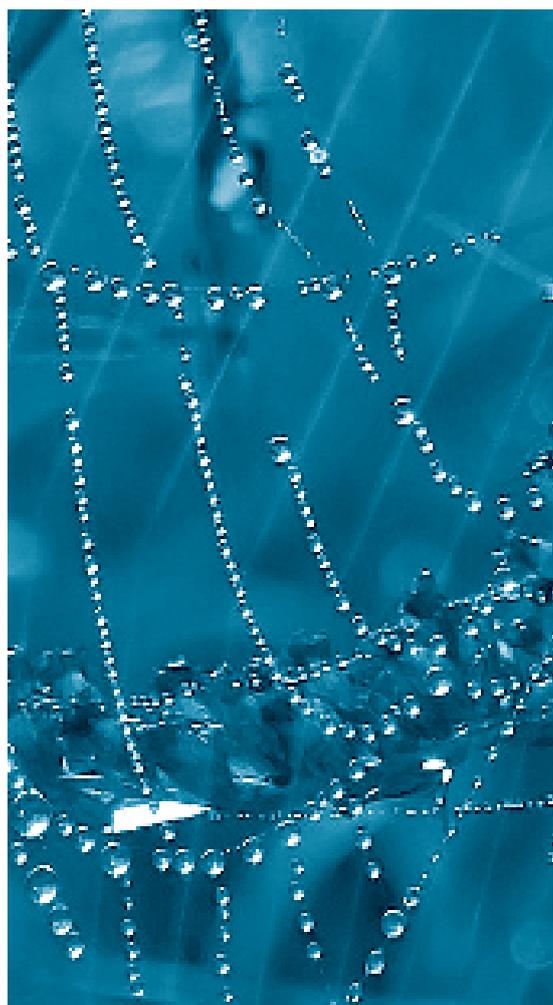


Рис. 4. Распределение частиц по размеру и их доля (%) в типовой взвеси (проба снега из западной части г. Уссурийска)



федеральный университет
И.Э. Памирский, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук
А.Н. Гульков, доктор технических наук, профессор, заслуженный работник Высшей школы РФ, заведующий кафедрой нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

ремонтный завод (**УЛРЗ**), вагонно-рефрижераторное депо, железнодорожная станция «Уссурийск» и федеральная автомобильная трасса. Пробы снега отбирались напротив жилого дома по адресу: проспект Блюхера, 38, на расстоянии 5 м от дороги. Отбор снега проводился в безветренную погоду. Характер распределения частиц взвесей (в жидкой пробе) представлен на *рис. 3*, их параметры даны в *табл. 2*.

После обнаружения высокой концентрации наночастиц во взвеси (на *рис. 4* это преобладающий пик в 84 %) мы предположили, что они также пред-

ставлены металлами или их оксидами — продуктами «пыления» гальванического цеха. В пользу такой гипотезы указывал тот факт, что на официальном сайте УЛРЗ рекламируются услуги «восстановления деталей методом хромирования, осталивания, лужения, цинкования, никелирования...» (<http://www.ulrz.ru>). Для «подтверждения» такого предположения часть пробы снега была переведена в кислый раствор и исследована методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а также методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой. И первый, и второй анализы показали присутствие в пробе хрома, причем первый показал элемент в количестве 0,001 мкг/мл, второй — на уровне 0,3 мкг/мл. Помимо хрома второй анализ выявил также наличие Fe в концентрации 10-12 мкг/л.

Для визуализации и подтверждения рабочей гипотезы о том, что данные частицы являются наночастицами металлов, нами было проведено изучение сухой взвеси из собранного снега под электронным микроскопом. На *рис. 5* показан наиболее характерный снимок, а в *табл. 2* приведены результаты ЭДР анализа двух частиц из числа наиболее тяжелых (на *рис. 2* они белые). Все изученные частицы имели размеры, меньшие или сопоставимые с диаметром электронного пучка микронзонда, поэтому при проведении ЭДР-анализа в регистрируемый от частицы сигнал вносится вклад от находящихся рядом частиц алюмосилика-

Таблица 1

Морфометрические параметры частиц во взвеси пробы снега (г. Благовещенск)

Размер частиц, мкм	0,01-0,12	4-10	10-30	40-50
Содержание, %	36	20	24	20
Средний арифметический диаметр, мкм	13,07			
Мода, мкм	16,29			
Медиана, мкм	7,41			
Отклонение, мкм ²	214,29			
Среднеквадратичное отклонение, мкм	14,63			
Коэффициент отклонения, %	111,97			
Удельная поверхность, см ² /см ³	564102,88			

Таблица 2

Состав микрочастиц сплава Fe и Cr

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
	Масс. %	Масс. %	Масс. %	Масс. %
O	4,74±0,40	5,79±0,43	13,64±0,34	36,71±2,02
C	8,33±0,16	11,58±0,18	10,68±0,22	15,26±0,35
Na		0,84±0,12	1,04±0,15	6,92±0,17
Al	0,66±0,12	1,13±0,08	3,02±0,12	8,13±0,19
Si	1,51±0,08	2,24±0,08	6,07±0,14	23,46±0,27
K		0,35±0,07		
Cr	9,71±0,38	8,57±0,23		1,39±0,16
Fe	75,05±1,16	69,50±1,09	65,04±0,92	8,13±0,65
Cl			0,51±0,10	
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00

Примечание: Примечание. количественные расчеты нормализованы (суммы приведены к 100 %), пустые графы означают отсутствие элементов, жирным шрифтом выделены металлы гальванического производства)

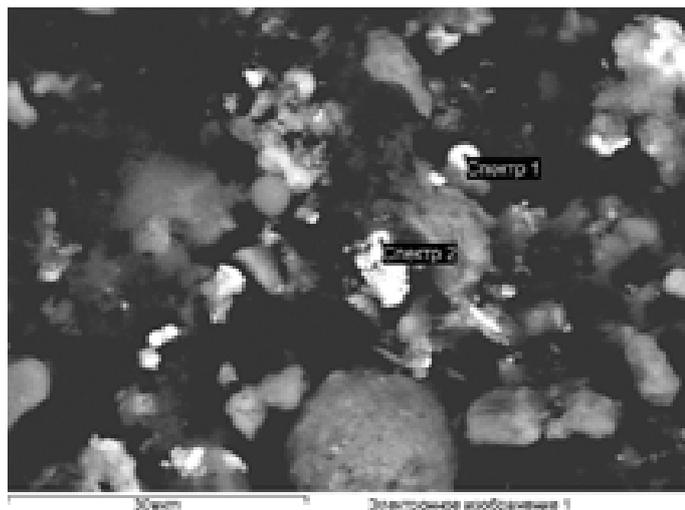


Рис. 5. Обзорный микроснимок частиц из типовой пробы снега в западной части г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. Белые выделения — металлические частицы.

тов, что отражено регистрацией примесей Si и Al (табл. 2).

Как свидетельствуют результаты табл. 2, микрочастицы железа окислены. При этом бесформенные (ксеноморфные) частицы окислены значительно сильнее (спектр 2), чем сфероидальные (спектр 1).

Наряду с существующими нормативами ПДК для металлов в атмосферном воздухе, необходимо ввести параметр — дисперсный состав, не ограничиваясь определением только частиц с размером менее 10 мкм (PM₁₀).

Несмотря на то, что в других пробах снега, отобранных в Благовещенске и Уссурийске [6], подобные наночастицы обнаружены не были, и процесс, скорее всего, носит локальный характер, не следует забывать, что именно наночастицы металлов и их оксидов, в соответствии с представлениями в области классической токсикологии и нанотоксикологии [5], проявляют наиболее выраженные токсичные свойства среди прочих размерных групп (микро, мезо, макро).

Также стоит отметить, что анализ снежного покрова может являться одним из чувствительных методов, с помощью которого можно обнаружить наночастицы, недоступные другим типам анализа. При этом с особым вниманием следует относиться к местам размещения технологически устаревших химико-гальванических производств, которые выбрасывают в атмосферу городов частицы с диаметром от 10 до 70 нм и площадью поверхности до 1 711 471,75 см²/см³.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного фонда ДВФУ, Гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-1547.2013.5), Министерства образования и науки Российской Федерации, по постановлению П 218, договор №02. G25.31.0035-225 от 12 февраля 2013 г. между Открытым акционерным обществом «Дальневосточный завод «Звезда» и Министерством образования и науки Российской Федерации.

Литература

- 1.. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Глобус, 2002. 352 с.

Таблица 4

Состав двух микрочастиц железа различной морфологии по данным ЭДР-анализа

Элемент	Спектр 1		Спектр 2	
	Масс. %	Атомн. %	Масс. %	Атомн. %
O	7,11	20,52	24,20	50,44
Al			2,93	3,62
Si	3,18	5,24	4,12	4,89
Fe	89,71	74,24	68,75	41,05
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00

Примечание. количественные расчеты нормализованы (суммы приведены к 100 %), пустые графы означают отсутствие элементов, жирным шрифтом выделены металлы гальванического производства)

Таблица 3

Морфометрические параметры частиц во взвеси пробы снега (г. Уссурийск)

Размер частиц, мкм	0,01-0,07	2-3	5-7	7-12	20-30	30-40
Содержание, %	84	1	3	5	5	2
Средний арифметический диаметр, мкм	2,06					
Мода, мкм	0,031					
Медиана, мкм	0,034					
Отклонение, мкм ²	29,05					
Среднеквадратичное отклонение, мкм	5,39					
Коэффициент отклонения, %	260,96					
Удельная поверхность, см ² /см ³	1 711 471,75					

- Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
- Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина, А.М. Тимонов М.: Студент, 2013. 494 с.
- Рябухин А.Г. Безотходная технология очистки промывных и сточных вод гальваники и травления металлов / А.Г. Рябухин, И.В. Кошелев // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2002. №4. С. 111-120.
- Дурнев А.Д. Токсикология наночастиц // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2008. Т. 145. №1. С. 78 – 80.
- Голохваст К.С. Гранулометрический анализ нано- и микрочастиц в снеге Уссурийска / К.С. Голохваст, Е.В. Соболева, П.А. Никифоров, А.Н. Гульков, Н.К. Христофорова // Вода: химия и экология, 2012. №11. С. 108-112.
- Богатиков О.А. Неорганические наночастицы в природе // Вестник РАН, 2003. Т. 73, №5. С. 426-428.
- Мохов А.В. Луна под микроскопом: Новые данные по минералогии Луны: Атлас. / А.В. Мохов, П.М. Карташов, О.А. Богатиков. М.: Наука, 2007. 128 с.

K.S. Golokhvast, E.V. Soboleva, I.E. Pamirskii, A.N. Gulkov

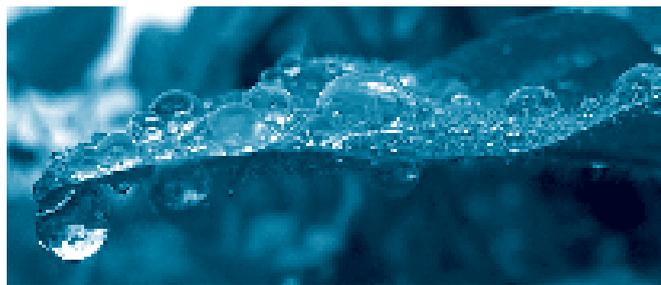
IN SNOW INDICATION OF NANOPARTICLES OF METALS PRODUCING BY ELECTROPLATING INDUSTRY

The article demonstrates results of observation of Fe and Cr nanoparticles in atmospheric suspensions in the Blagoveshchensk (10-120 nm) and the Ussuriisk (10-70 nm) towns. A role of electroplating industry as a source of extremely dangerous suspensions in a town is discussed.

Key words: nanoparticles, Fe, Cr, electroplating industry, atmospheric suspensions

КОНТРОЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ГРУНТОВЫХ ВОД как ВАЖНЫЙ ЭЛЕМЕНТ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА ПОВЕРХНОСТНОГО ВОДОЁМА (на примере Сакского соленого озера)

Проанализирована степень влияния грунтовых вод на экологическую безопасность Сакского лечебного озера. Охарактеризованы природные факторы, обуславливающие формирование Сакского озера, а также детально рассмотрены гидрогеологические факторы, к которым относятся грунтовые воды.



Введение

На территории Крымского полуострова находится 26 соленых озер, обладающих ценными гидроминеральными ресурсами (рапой и лечебной грязью). В свое время часть озер активно использовалась для бальнеолечения (озера из Евпаторийской и Керченской группы), другая служила сырьевой базой для химической промышленности (озера из Евпаторийской и Перекопской группы). Некоторые соленые озера не осваивались из-за малого объема рапы и лечебных грязей, сезонного пересыхания и значительного удаления от промышленно-курортной инфраструктуры.

На сегодняшний день Сакское месторождение является главной гидроминеральной лечебно-сырьевой базой курорто-оздоровительных учреждений Крыма и Украины. Благодаря своим ценным бальнеологическим свойствам лечебная грязь и рапа Сакского озера позволяют лечить ряд заболеваний: болезни костно-мышечной системы и соединительной ткани, ревматоидный артрит, остеоартрит, оститы, периоститы, остаточные явления травм и интоксикаций ЦНС, заболевания пери-

Н.В. Бейнер*, аспирантка, преподаватель, Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

В.В. Чабан, инженер по научно-технической информации, эколог, Сакская гидрогеологическая режимно-эксплуатационная станция

П.С. Бейнер, аспирант, Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

ферической нервной системы, шейно-лопаточный радикулит, невралгия межреберных нервов, пояснично-крестцовый радикулит и др.

Сакское соленое озеро представляет собой 7 изолированных друг от друга водоемов, каждый из которых имеет свое промышленное или лечебное назначение, гидрологический режим и контроль. Восточный бассейн — современный район добычи гидроминеральных ресурсов (лечебных пелоидов и покровной рапы) — носит названия Лечебного озера (водоема).

Рапа Восточного бассейна представляет собой прозрачный, бесцветный, соленосыщенный рассол, образовавшийся в результате многократного выпаривания поступающей в водоем воды Черного моря. Свой вклад в формирование химического состава рапы внес диффузионный перенос солей из подстилающих илов и разнотипных поверхностных и грунтовых вод. По химическому составу рапа Восточного бассейна хлоридно-магниевонариевая (идентична воде Черного моря). Пределы колебания общей минерализации рапы составляют от 75,9 г/дм³ (февраль 1998 г.) до 200,9 г/дм³ (сентябрь 2001 г.).

При снижении минерализации ниже 40 г/дм³ может произойти распреснение. При солености свыше 200 г/дм³ происходит ин-

*Адрес для корреспонденции: beyner@list.ru

тенсивная осадка гипса, которая приводит к увеличению гипсовой корки на грязевой залежи, что, в свою очередь, сильно затрудняет добычу. Таким образом, если не проводить искусственное регулирование водно-солевого баланса зимой водоем может полностью распресниться, а летом — пересохнуть. В обоих случаях месторождения будут утрачены.

Основными источниками питания водоема являются пресные атмосферные осадки, выпавшие на зеркало, солоноватые (с минерализацией от 4 г/дм³ до 12 г/дм³) грунтовые воды, хлоридно-сульфатно-натриево-магниевая морская вода с минерализацией 18 г/дм³ и сульфатно-хлоридно-натриево-кальциево-магниевая вода Михайловского пруда с минерализацией 4 г/дм³.

В настоящее время водно-солевой баланс водоема регулируется с помощью гидротехнической системы, состоящей из каналов и насосных станций, но роль гидрогеологических факторов по-прежнему велика. Грунтовые воды являются одним из важных источников питания озера.

В проведенных ранее работах [1, 2] установлено, что озеро находится в неблагоприятной экологической обстановке, связанной с наличием в пределах округа зон санитарной охраны источников техногенного загрязнения, которые обуславливают поступление загрязнителей в окружающую среду. В результате подпитки с сельскохозяйственных земель, садово-огороднических и дачных участков происходит изменение гидрохимических характеристик грунтовых вод, разгружающихся в котловине озера. Следовательно, грунтовые воды, поступающие в водоем, могут являться транзитной средой при переносе загрязняющих веществ.

Материалы и методы исследования

Для наблюдения динамики параметров грунтовых вод в зоне их транзита с 1986 г. оборудована гидрогеологическая сеть наблюдательных грунтовых скважин, которая расположена в 1-й зоне санитарной охраны Сакского озера и состоит из 39 скважин. В связи с истечением срока эксплуатации наблюдательных скважин, с мая 2004 г. оборудована новая гидрогеологическая сеть, состоящая из 12 скважин. Большинство скважин новой сети располо-

жены по схеме 1986 г., что позволяет сопоставлять результаты водопритока в озеро на различных участках побережья по годам.

Для снижения техногенного воздействия на водоем, ДП «Сакская гидрогеологическая режимно-эксплуатационная станция» (ГПРЭС) ведет непрерывный контроль за гидрологическими, физико-химическими и санитарно-бактериологическими параметрами грунтовых вод.

При изучении влияния грунтовых вод на экологическую безопасность Сакского лечебного озера проводилась работа по анализу и обобщению опубликованных и фондовых материалов. Осуществлялся отбор проб и систематизация результатов исследования гидрохимических и гидрологических параметров грунтовых вод в наблюдательных скважинах. Проведен структурный анализ типов почв и определено содержания в них загрязнителей.

Обработка результатов проводилась при помощи программного пакета «Microsoft Office–2003». Для составления топооснов использовалось программное обеспечение «Goggle Earth», «Photoshop 8» и «Corel draw 12».

Результаты и их обсуждение

Анализ загрязнения почв

На прилегающей к озеру территории (в зоне санитарной охраны) располагаются сельскохозяйственные угодья, объекты химической промышленности, жилые кварталы г. Саки и др. населенные пункты с сопутствующей инфраструктурой. Развитие хозяйственной деятельности обусловило образование вокруг водоема большого количества потенциальных источников техногенного загрязнения: дренажа с полей орошения и сброса сточных вод в защитные водоемы; коммуникаций, проложенных на берегу озера; объектов легкой и пищевой промышленности; объектов санаторно-курортного комплекса; накопительных бассейнов бывшего химического завода; несанкционированных мусорных свалок и др. Перечисленные источники являются причиной поступления и накопления в окружающей среде большого количества техногенных загрязнителей (табл. 1).

Геоморфологическое строение района исследования способствует тому, что озера, примыкающие к лечебным водоемам, являются приемниками большого количе-

Таблица 1

Виды загрязнителей, поступающих в объекты окружающей среды из различных техногенных источников [3, 4]

Группы загрязнителей	Теоретически и экспериментально обоснованные загрязнители, поступающие в окружающую среду
Пищевая промышленность	NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , Li, Ba, Pb, Cd, Md, Hg, фенолы, нефтепродукты, СПАВ
Сельское хозяйство	N_3^{2-} , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , Se, Li, Ba, Al, As, Mn, Hg, Cu, Zc, фенолы, окислители, пестициды, гербициды, фунгициды, зооциды
Свалки ТБО и строительных отходов	NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , Li, Ba, Cd, Md, Hg Al, As, фенолы, нефтепродукты, окислители СПАВ
Химическая промышленность	NH_4^+ , Fe, NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , Li, Ba, Mn, Hg, As, Cu, Pb, фенолы, нефтепродукты, серная и соляная кислоты
Хранение углеродов	H_2S , NH_4^+ , Fe, NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , Li, Ba, Mn, Hg, As, Pb, фенолы, нефтепродукты, ароматические углеродов
Отсутствие канализации	P_2O_5 , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , Se, Li, Ba, Al, фенолы, окислители, СПАВ
Транспорт	NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Se, Li, Ba, As, Mn, Hg, Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Mo, фенолы, окислители, нефтепродукты
АЗС	NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Se, Li, Ba, As, Mn, Hg, Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Mo, фенолы, окислители, нефтепродукты
Предприятия, использующие отравляющие вещества (аммиак, хлор, сернистый ангидрид)	NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , NH_4^+ , Li, Ba, As, Mn, Hg, Al, фенолы
ТЭЦ и др. энергетические комплексы	NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Li, Ba, As, Mn, Fe, фенолы, нефтепродукты

ства загрязненных сточных вод с поселков, расположенных рядом, и с орошаемых полей. При помощи системы гидротехнических сооружений загрязненные воды отводятся в биологический пруд-поглотитель, но при экстремальных проявлениях климатических факторов (обильных осадков, паводков и т.д.) возникает угроза размыва защитных дамб и попадания загрязнителей в лечебные водоемы. К тому же, разница между уровнями воды в лечебных и защитных водоемах, достигает более 1 м, создавая при этом угрозу фильтрации загрязняющих веществ в Восточный и Западный бассейны через разделительные дамбы.

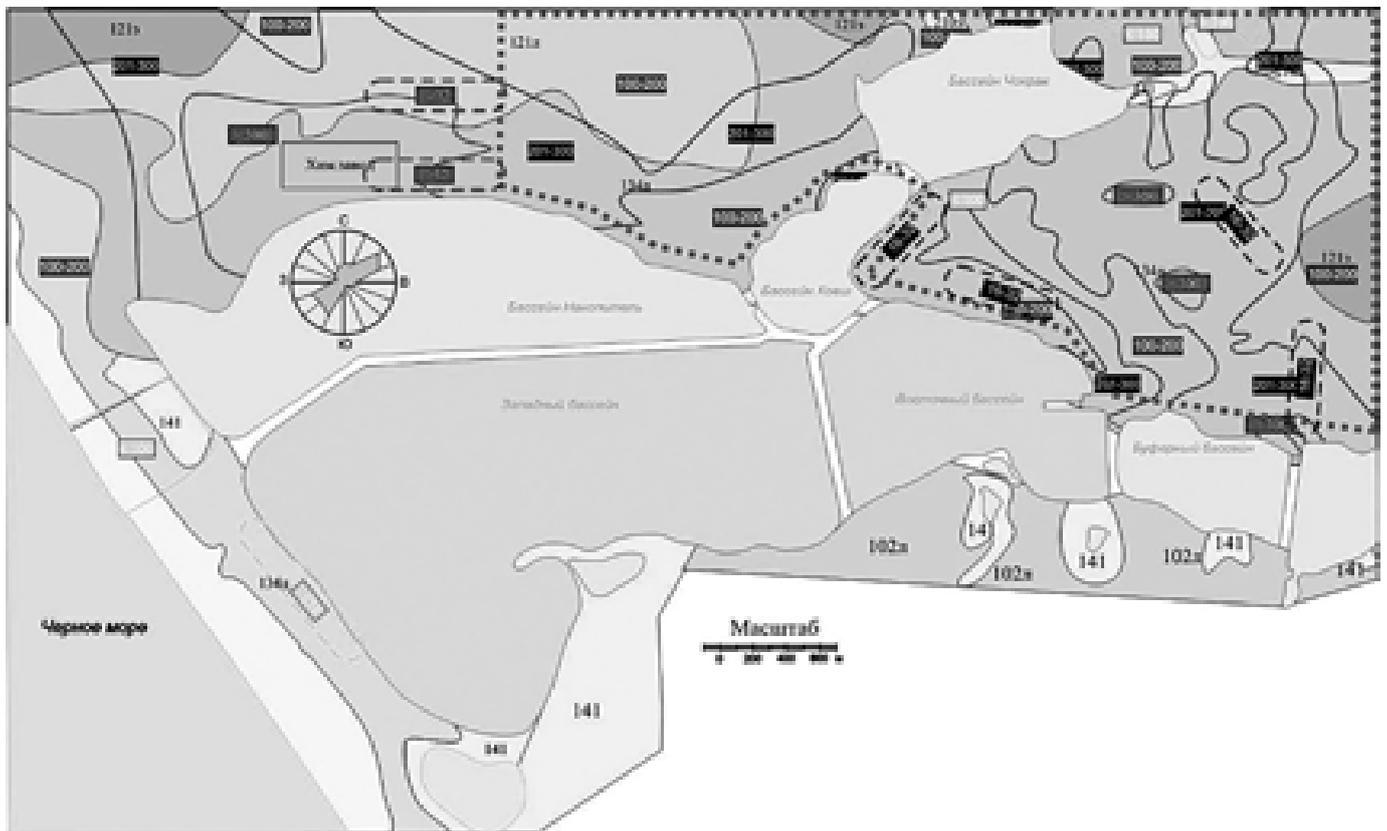
В прошлом столетии Сакский химический завод являлся основным источником загрязнения акватории соленого озера и прилегающей к нему территории химическими загрязнителями, преимущественно из группы тяжелых металлов (ТМ). В 90-х годах завод был закрыт, но, учитывая специфику загрязнения и результаты проведенных исследований (показавших наличие в почвах и грунтовых водах высоких концентраций ТМ) необходимо повторно

Ключевые слова: Сакское соленое озеро, грунтовые воды, экологический мониторинг.

провести анализ содержания остаточных концентраций ТМ в объектах окружающей среды.

Проведенные в 2009 г. исследования по загрязнению ТМ территории, прилегающей к Сакскому озеру, позволили установить, что неравномерное распределение загрязнителей в почвах района исследования обуславливается геохимическими и структурными особенностями почв, а также степенью удаления от источника техногенного загрязнения.

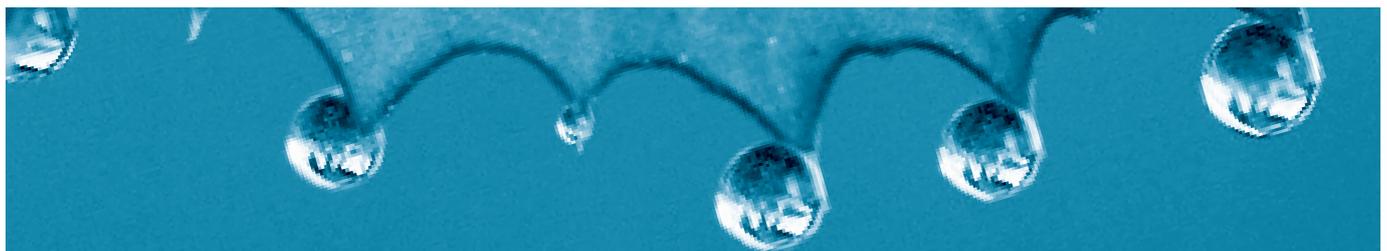
Кислотность луговых черноземов способствует накоплению загрязнителей в почвах. Именно в этом типе почв установлены наивысшие значения концентраций ТМ по району (превышение ПДК в 2,48; 12,14; 29,44; 7,06 и 24,79 раз по свинцу, цинку, меди, хрому и марганцу, соответственно). Еще одним, не менее важным показателем способности накапливать загрязнители, является структурный состав почвы. Так, например, вымыв загрязнителей из глинистых почв происходит значительно медленнее, чем из суглинистых и песчаных. Вследствие этого в глинистых почвах происходит более интенсивное накопление



Дополнения к рис. 4 Условные обозначения



Рис. 1. Карта-схема распределения суммарного загрязнения (Zс) в пределах района исследований по результатам 1982 и 2009 гг. [5, 6].



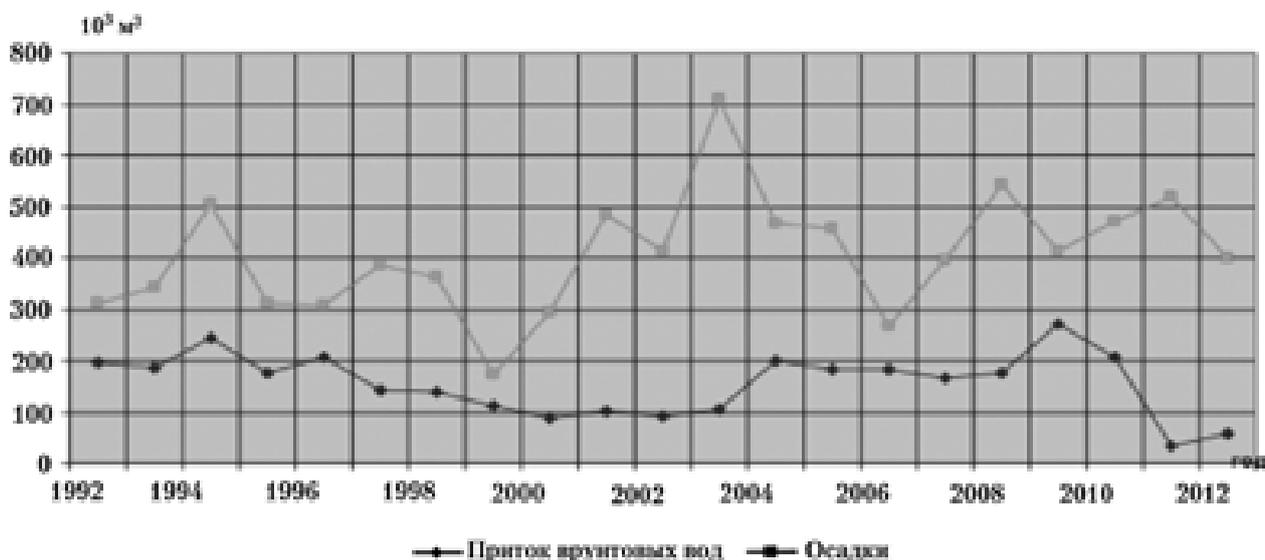


Рис. 2. Зависимость притока грунтовых вод в Восточный бассейн от выпавших осадков.

загрязнителей, чем в суглинистых и песчаных.

Значительное влияние на неравномерное распределение содержания загрязнителей оказывает расположение их относительно источников техногенного загрязнения. При удалении на юго-восток от территории бывшего завода (в пределах километрового радиуса) уровень загрязнения снижается: свинец в 1,1 раз, цинк в 2,3 раза, медь в 5,1 раз и хром в 1,3 раз; а на юго-запад от центра города (в пределах километрового ради-

уса) уровень загрязнения снижается следующим образом: свинец в 3,1 раза, цинк в 6,5 раз и медь в 3,8 раза.

После закрытия химического завода (90-е годы прошлого столетия) произошло значительное снижение содержания загрязнителей в почвах. Об этом свидетельствует уменьшение суммарного показателя загрязнения почв (в районе химического завода суммарный показатель загрязнения уменьшился в 13,5 раз, в границах города в 14,5 раз, в устьевых частях балок в 215 раз.

В центральной части города были установлены максимальные концентрации свинца, цинка и никеля, которые превышали ПДК, соответственно, в 1,47; 8,73 и 6,79 раз, что позволяет сделать вывод о перераспределении «очагов» загрязнения. В последние годы кроме территории бывшего химического завода источником поступления техногенных загрязнителей в объекты окружающей среды является инфраструктура г. Саки, что обусловлено интенсивным движением автотранспорта, размещением в центральной части города автостанции и многочисленных автомобильных стоянок, существует также опоясывающая густая сеть автомобильных дорог республиканского и местного значения.

Несмотря на то, что после закрытия Сакского химического завода содержание загрязнителей в почвах района исследования снизилось в несколько раз, проведенные исследования свидетельствуют о сохранившейся угрозе миграции загрязни-

Таблица 2

Содержание ТМ в рапе Восточного бассейна, г/дм³

Год	Cu	Zn	Pb	Cd
2009	0,000004	0,000012	<0,000002	0,00084
2012	<0,00001	<0,0001	—*	—

Примечание: * не обнаружено

Таблица 3

Содержание ТМ в донных отложениях Восточного бассейна, мг/кг

Год	Cu	Zn	Pb	Cd
2009	5,80	20,07	—*	—
2012	9,31	28,45	—	—

Примечание: * не обнаружено

телей из почвы в защитные и лечебные водоемы (см. рис. 1).

Грунтовые воды как среда транзита загрязняющих веществ

В Восточный бассейн ежегодно поступает в среднем 156 тыс. м³ грунтовых вод. На графиках сравнения объема притока грунтовых вод и выпадения атмосферных осадков видно, что объем притока не зависит от выпавших осадков, следовательно, источником поступления большого количества сточных вод в водоем является техногенный фактор — повышение общего объема грунтовых вод за счет стоков с полей орошения и населенных пунктов (рис. 2).

В 80-х годах прошлого столетия вместе с грунтовыми водами в лечебные водоемы Сакского соленого озера (Восточный и Западный бассейны) поступали загрязнители из группы ТМ в концентрациях, превышающих ПДК.

Превышение содержания ТМ в грунтовых водах, разгружающихся в Сакское озеро, по отношению к их содержанию на фоновых участках достигало значений: по железу в 5 раз, по марганцу в 21-35 раз, по никелю в 3-4 раза, по кадмию в 6-10 раз, по свинцу в 9-12 раз, по цинку в 20-27 раз [6].

Как было установлено [7], важной геохимической особенностью рапы является осаждение в ней ионов металлов, которые в виде комплексных соединений попадают в лечебные грязи. Восстановительные условия среды, большое количество коллоидных частиц и сернистых соединений создают благоприятные условия для сорбции металлов в лечебных грязях, что, в свою очередь, приводит к изменению их геохимических характеристик.

После прекращения работы Сакского химического завода (начало 90-х годов прошлого столетия) поступления ТМ с грунтовыми водами в Восточный бассейн резко снизилось, и с 1991–1992 гг. обнаруженные концентрации не превышали ПДК. С 1994 г. работы по определению содержания ТМ в грунтовых водах на берегах озера не проводились. За время миграции ТМ в лечебный водоем произошло их накопление в донных отложениях, следы и малые концентрации некоторых элементов были обнаружены в рапе и донных отложениях и в последние годы (табл. 2, 3).

С увеличением притока грунтовых вод в лечебный водоем происходит распреснение рапы вдоль берегов, что может привести к

процессу ресуспензирования (возвращение в толщу воды (растворение) биомассы, выпавшей в осадок), который замедляет процесс грязеобразования [8].

В настоящее время грунтовые воды не оказывают прямого воздействия на экологическую безопасность лечебного водоема. Однако, они являются источником поступления загрязняющих веществ в защитные водоемы Сакского лечебного озера (по данным исследований ДП «Сакская ГПРЭС») и при экстремальных природных условиях возможно загрязнение гидроминеральных ресурсов за счет перелива загрязненных вод через разделительные дамбы.

Проведенные исследования показали, что грунтовые воды, разгружающиеся в акватории Сакского озера, являются важным элементом экологического мониторинга.

Заключение

Проведенные исследования показали, что в условиях интенсивного загрязнения объектов окружающей среды грунтовые воды являются важным элементом экологического мониторинга. Особенности природных условий района способствуют сосредоточению на прилегающей к озеру территории большого количества источников техногенного загрязнения объектов окружающей среды. За четверть века произошло значительное снижение содержания ТМ в почвах, что



связано с прекращением функционирования мощного источника техногенного загрязнения, которым являлся Сакский химический завод. Но обнаруженные в 2012 г. концентрации практически во всех пробах превышают ПДК, что говорит о сохранившейся угрозе миграции ТМ в грунтовые воды. Сакское озеро является региональной областью разгрузки грунтовых вод, формирующихся в различных гидрогеологических и техногенных условиях.

Литература

1. Чабан В.В. Исследование сезонного изменения экологической обстановки Сакского соленого озера / В.В. Чабан, Н.А. Сурова // Вестник Крымское качество (Симферополь), 2007. №1 (9). С. 56–60.
2. Дзенс-Литовский А.И. Соляные месторождения УССР. М.: Наука, 1962. 168 с.
3. Ревич Б.А. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами / Б.А. Ревич,

Ю.Е. Сагет, Е.П. Смирнова, Е.В. Сорокина. М.: ИМГРЭ, 1982. 112 с.

4. Иванова Л.С. Грязеразведочные работы на Сакском озере Крымской области в 1966-1967 гг. Отчет о НИР / Геоминвод, инв.№00123. М.: НИР Гоминвод, 1988. 210 с.
6. Дзенс-Литовский А.И. Пересыпи и косы Крымских соляных озер. Л.: Изд-во Гос. геогр. об-ва, 1933. 487 с.
7. Хохлов В.А., Модель управления гидролого-гидрохимическим режимом и качеством лечебных ресурсов бальнеогрязевых месторождений. М.: ВСЕГИНГЕО, 1995. 170 с.
8. Родкин В.И. Формирование геохимической обстановки месторождений лечебных грязей Крыма в условиях техногенного воздействия. М: Московский ордена трудового красного знамени геологоразведочный институт им. С. Орджоникидзе, 1988. 20 с.
9. Гулов О.А. Информация о современном состоянии гидроминеральных ресурсов лечебного назначения на территории АР Крым / О.А. Гулов, В.А.Хохлов // Сб. статей специалистов ДП «Сакская ГПРЭС», 1995–2007. Саки: Сакская «ГПРЭС», 2008 г. С. 41–44.

N.V. Beyner, V.V. Chaban, P.S. Beyner

ECOLOGICAL STATE CONTROL OF GROUNDWATER AS IMPORTANT MONITORING ELEMENT FOR SURFACE WATER RESERVOIR

Rate of influence of groundwater on ecological safety of the Sakskoethrapy lake was analyzed. Natural factors responsible for the lake formation were characteristic and hydrological factors in particular groundwater were viewed in details also.

Key words: Sakscoe salt lake, groundwater, ecological monitoring

ОЦЕНКА **КАЧЕСТВА ВОДЫ** ГОРОДСКОГО ПРУДА по ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Проведены четырехлетние наблюдения за динамикой растительности и зоопланктона в пруду, расположенном на парковой территории г. Ярославля. Структура сообществ гидробионтов свидетельствует о большой трофности воды и β-мезосапробных условиях. Положительный эффект применения биопрепарата Микрозим™ «Понд трит» для улучшения качества воды в пруду был кратковременным вследствие интенсивного оборота биогенных веществ в экосистеме исследуемого водоема. Внесение препарата необходимо сочетать с мероприятиями по механической очистке.

Введение

Городские пруды, расположенные на парковой территории — место отдыха горожан. Сохранение декоративности таких водоемов и пригодности для рекреационных целей в значительной степени обуславливается качеством их воды. К примеру, накопление иловых отложений, снижение прозрачности воды, водорослевое «цветение» — явления, тесно связанные с качеством воды, нежелательны для городских прудов. Гидробиологические исследования водоема позволяют определить трофический статус экосистемы, выявить степень загрязнения, провести качественный анализ биоты и на его основе сделать выводы о развитии отдельных звеньев гидроэкосистемы и сбалансированности продукционно-деструкционных процессов в ней.

В последние годы для улучшения состояния небольших водоемов используют препарат Микрозим™ «Понд трит». Он содержит комплекс 6–12 видов естественных аэробных и факультативных мезофильных микроорганизмов и гранулы ферментов. Его применение призвано способствовать интенсификации процессов самоочищения водоема, очистке донных отложений и воды от органического и биогенного загрязнения

[1, 2]. Исследования структуры высшей водной растительности и зоопланктона водоемов, подвергающихся обработке данным биопрепаратом, ранее не проводили.

Цель работы — провести мониторинг состояния водных растений и зоопланктона в пруду, расположенном в рекреационной зоне, и оценить качество воды и эффективность мероприятий по биологической очистке исследуемого водоема, используя структурные показатели изучаемых сообществ.

Материал и методы исследования

И.Ю. Ершов*,

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

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

Наблюдения проводили в течение четырех лет (2008–2011 гг.) в пруду парка отдыха «Нефтяник» г. Ярославля. Площадь водного зеркала пруда составляет ~ 4 га, преобладающие глубины 1,5–2,5 м. Грунты по механическому составу глинистые, покрытые черным илом с множеством растительных остатков, значительная доля которых создается отмирающими водными растениями и опадом древесных насаждений парка. Питание пруда осуществляется за счет грунтовых вод и поверхностного стока с окружающей местности. Уровень воды в вегетационный период изменяется незначительно, его снижение часто наблюдается в августе–сентябре. Водоем используется для прогулок на водных велосипедах, любительского лова рыбы, купания, несмотря на официальный запрет купания из-за несоответствия воды санитарным нормам. В период открытой воды пруд заселен утками. Временами вода приобретает мутно-серый цвет, гнилостный запах, со дна поднимаются пузырьки газа. Для улучшения качества воды в 2008 и в 2011 гг. администрацией парка в пруд вносился биопрепарат «Понд трит», по схеме, рекомендованной в инструкции по его применению [1].

Материалы по динамике растительности были получены путем натурных наблюдений в разные годы: составлением повторных описаний, фотографированием и картированием

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

[3]. Проводили сравнение состояния растительности в исследуемый четырехлетний период с ранее сделанными в 2005 г. описаниями.

Пробы зоопланктона отбирали один раз в месяц: в 2008 г. с июля по октябрь, в 2009 г. с июня по сентябрь, в 2010 г. в июне–августе, в 2011 г. в августе. Процеживали 50 л прудовой воды через сачок (газ с размером ячеи 64 мкм) с концентратом. Пробы фиксировали в 4 % формалине. Определяли видовой состав зоопланктона, его численность, биомассу. По показателям зоопланктона рассчитывали степень трофии [4, 5] и индекс сапробности [6].

Интенсивность развития водорослей оценивали по содержанию хлорофилла *a*. Для этого воду профильтровывали через мембранные фильтры ФМНЦ-3.0 («Владисарт»). Концентрацию хлорофилла определяли в ацетоновой вытяжке спектрофотометрическим методом [7]. Рассчитывали индекс трофического состояния (ИТС) [8].

Результаты и их обсуждение

Растительность

Акватория пруда занята сообществами классов Potametea, Lemnetae и Phragmitetea ассоциаций *Elodeetum canadensis*, *Potametum perfoliati*, *Ceratophylletum demersi*, *Lemnetum trisulcae*, *Lemno-Spirodeletum*, *Persicarietum amphibii*, *Typhetum latipholiae*, *Sparganietum erecti*, *Butometum umbellatae*, *Eleocharitetum palustris*, *Oenanthro-Rorippetum*, *Sagittario-Sparganietum emersi* (суб-асс. *sagittarietosum*), *Equisetetum fluviatilis*, *Cicuto-caricetum pseudocyperii*.

Состав растительности пруда приведен в табл. 1. Наибольшего развития достигают погруженные растения. Степень зарастания пруда гидрофитами *Elodea canadensis*, *Ceratophyllum demersum*, *Potamogeton perfoliatus* составляет около 80 %. Сообщества укорененных растений с плавающими на поверхности воды листьями развиты слабо и сохраняются только в местах, недоступных для механического воздействия водных велосипедов. Сообщества прибрежных растений из-за особенностей морфометрии берегов занимают малые площади. Небольшие куртины сильно угнетены, т.к. водоем находится в окружении деревьев, создающих тень, они вытаптываются отдыхающими и

Таблица 1

Растительный покров пруда

Жизненные формы растений	Виды
Погруженные укорененные	<i>Elodea canadensis</i> <i>Potamogeton perfoliatus</i> <i>P. trichoides</i> <i>P. pectinatus</i>
Плавающие на поверхности воды	<i>Lemna minor</i> <i>Spirodela polyrhiza</i>
Плавающие в толще воды	<i>Ceratophyllum demersum</i> <i>Lemna trisulca</i>
С плавающими на поверхности воды листьями	<i>Persicaria amphibia</i>
Воздушно-водные	<i>Rorippa amphibia</i> <i>Equisetum fluviatile</i> <i>Sium latifolium</i> <i>Butomus umbellatus</i> <i>Alisma plantago-aquatica</i> <i>Sagittaria sagittifolia</i> <i>Eleocharis palustris</i> <i>Scirpus radicans</i> <i>Glyceria fluitans</i> <i>Sparganium erectum</i> <i>Typha latifolia</i> <i>Agrostis stolonifera</i> <i>Cicuta virosa</i> <i>Carex sp.</i> <i>Lycopus europaeus</i> <i>Mentha aquatica</i> <i>Bidens tripartita</i> <i>Epilobium palustre</i> <i>Lisimachia vulgaris</i> <i>Poa annua</i>

рыбаками. В 2011 г. прибрежная растительность была скошена.

По сравнению с наблюдениями 2005 г. меньшего развития достигали популяции *Lemna minor* и *Spirodela polyrhiza*.

Значительных изменений растительности пруда за четырехлетний период наблюдений отмечено не было.

Зоопланктон

В зоопланктоне за весь период наблюдений было зарегистрировано 28 видов коловраток, 18 видов ветвистоусых рачков и 8 — веслоногих. Увеличение общего количества видов происходило в августе — сентябре из-за возрастания разнообразия коловраток и появления в планктонных пробах рачков сем. Chydoridae.

Численность зоопланктона изменялась в пределах 99–682 тыс. экз./м³, биомасса 129,4–3302,4 мг/м³. В первый год применения препарата «Понд трит» зоопланктонное сообщество состояло, в основном, из веслоногих ракообразных и коловраток.

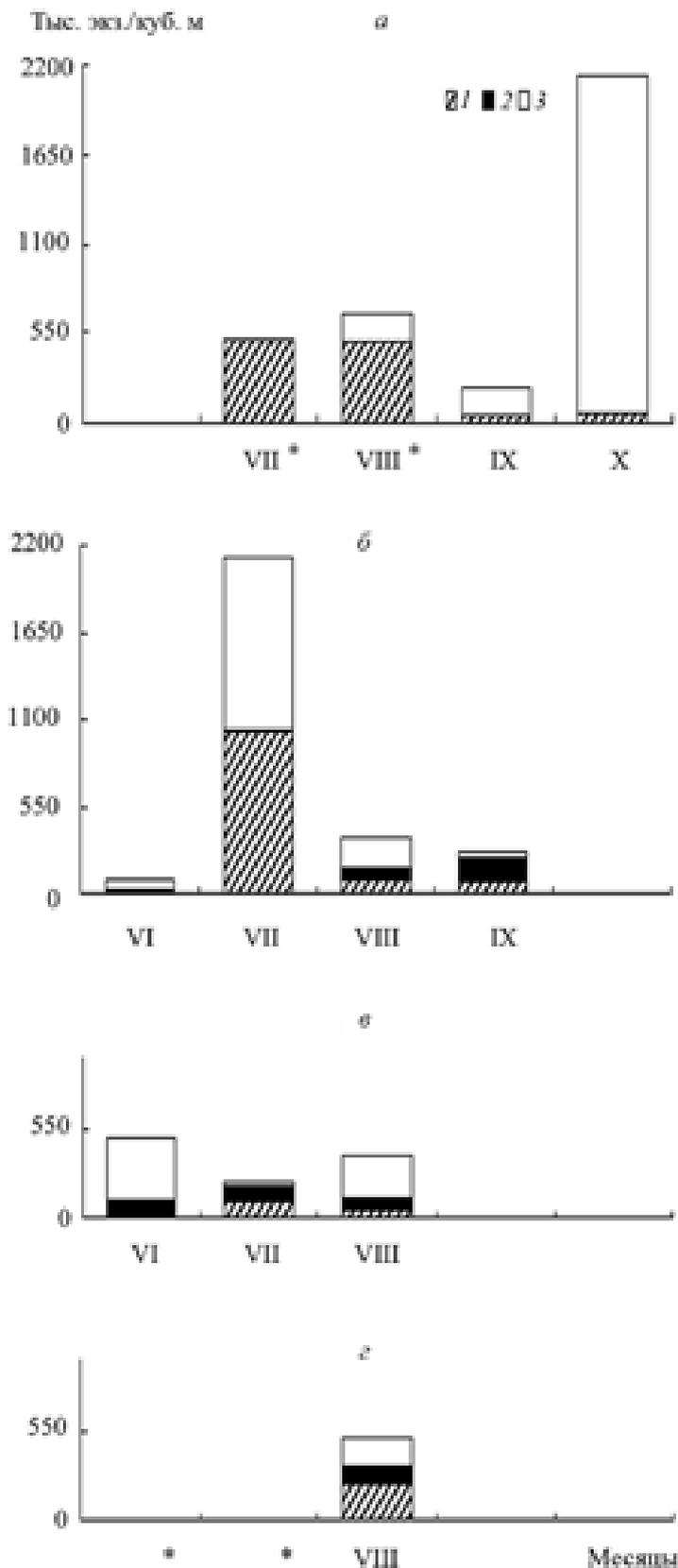


Рис. 1. Численность зоопланктона в 2008 (а), 2009 (б), 2010 (в), 2011 (г) гг. 1 – Copepoda, 2 – Cladocera, 3 – Rotifera. Звездочками указаны периоды внесения препарата «Понд-тринт».

В октябре 2008 г. регистрировали вспышку численности и биомассы зоопланктона (2128 тыс. экз./м³, 31570,2 мг/м³) (рис. 1), которая была обусловлена массовым развитием коловраток *Asplanchna priodonta*, *Keratella quadrata*, *K. cochlearis*, *Polyarthra vulgaris*. В июле следующего года (2009) отмечали второй пик (2112 тыс. экз./м³, 5980,9 мг/м³). В этот период в равном количестве в планктоне развивались веслоногие рачки младших возрастных стадий и коловратки *Keratella quadrata*, *K. cochlearis*, *Asplanchna priodonta* и *Brachionus calyciflorus*. Доля ветвистоусых ракообразных была очень мала в первый год наблюдений, в последующем она увеличилась (рис. 1). Максимальной численности среди Cladocera достигали *Bosmina longirostris*, *Ceriodaphnia quadrangula*, *Chydorus sphaericus*, *Diaphanosoma brachyurum* и *Polyphemus pediculus*.

Расчет степени трофии по Мяземтс и по Наккари показал максимальные значения индексов в 2008 г. (рис. 2), характеризующие условия в пруду как эвтрофные, а иногда как гипертрофные (в августе). В последующие годы наблюдений индексы трофии стали меньше.

Индекс сапробности, рассчитанный по зоопланктону, в большинстве случаев принимал значения от 1,43 до 1,6, что отражает β-мезосапробные условия (рис. 3) [6].

Хлорофилл

Концентрация хлорофилла *a* значительно изменялась и составляла от 2 до 67 мкг/л (рис. 4).

В соответствии с комплексной экологической классификацией качества поверхностных вод суши [9] в 2008 г. с июля по сентябрь содержание хлорофилла было характерным для мезотрофных вод, в октябре – для эвтрофных. На следующий после внесения биопрепарата год концентрация хлорофилла была невелика и свидетельствовала о снижении трофности (рис. 4 б). Небольшое увеличение данного показателя происходило в июле. В июле и августе 2010 г. и в августе 2011 г. содержание хлорофилла *a* вновь возросло до значений, обычно свойственных эвтрофным водам (рис. 4 в, г). Рассчитанный по хлорофиллу ИТС показывает снижение трофности в 2009 г. (табл. 2) и ее увеличение в дальнейшем.

Оценивая структуру растительности и зоопланктона исследуемого пруда, можно заключить, что водоем характеризуется как высокотрофный. Значительная часть

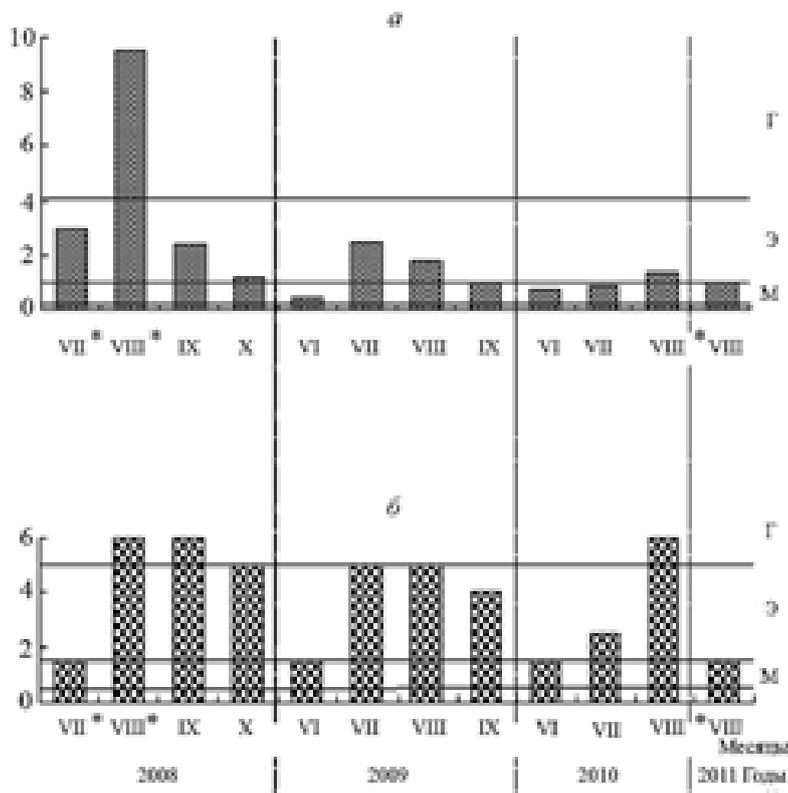


Рис. 2. Значения индексов трофии по Мяземтс (а) и по Наккари (б), рассчитанные по зоопланктону. Горизонтальными линиями обозначены интервалы значений индексов для мезотрофных (М), эвтрофных (Э) и гипертрофных (Г) условий. Звездочками указаны периоды внесения препарата «Понд трит».

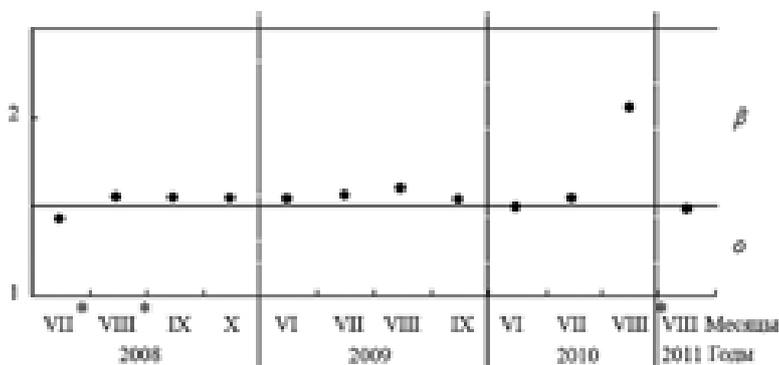


Рис. 3. Индекс сапробности по зоопланктону: о — олигосапробная, β — β-мезосапробная зона. Звездочками указаны периоды внесения препарата «Понд трит».

акватории занята погруженными гидрофитами. Видам, получившим массовое развитие в пруду, присущ интенсивный рост и обмен веществ, повышенное требование к содержанию минеральных соединений в воде и грунтах [10]. Известно [4], что *Elodea canadensis* и *Ceratophyllum demersum* характеризуются как «эвтрофенты» и обильно развиваются в водоемах с постоянным, но

умеренным притоком биогенных веществ. *Potamogeton perfoliatus* хорошо вегетирует в условиях умеренного эвтрофирования и исчезает при интенсивном [10]. По сравнению с наблюдениями 2005 г. произошло снижение обилия других эвтрофентов — *Lemna minor* и *Spirodela polyrhiza*. Меньшее развитие рясок может быть обусловлено применением биопрепарата, а также выеданием этих растений утками, которые в большем количестве стали селиться на пруду. Продуктивность и жизнеспособность популяций некоторых видов воздушно-водных растений (*Equisetum fluviatile*, *Rorippa amphibia*, *Sium latifolium*, *Typha latifolia*, *Cicuta virosa*) резко снижается при усилении эвтрофирования водоемов [10]. Повышенная трофность воды и грунтов исследуемого пруда, наряду с механическим воздействием, по-видимому, объясняет угнетенное состояние этих гелофитов.

Высшие водные растения конкурируют с фитопланктоном за питательные вещества. Большой разброс в концентрации хлорофилла *a* свидетельствует о нестабильности путей утилизации биогенных веществ в исследуемой водной экосистеме. Вспышка численности фитопланктона, вероятно, происходит, когда гидрофиты не справляются с биогенной нагрузкой.

Структуре зоопланктона исследованного пруда свойственны некоторые черты сообщества эвтрофных водоемов [11]: значительная доля коловраток, мелкие размеры ракообразных и уменьшение средней индивидуальной массы зоопланктона, обильное развитие видов-индикаторов эвтрофных условий — *Bosmina longirostris*, *Chydorus sphaericus*, *Brachionus quadridentatus*, *B. calyciflorus*, *Keratella quadrata*. После внесения биопрепарата несколько увеличилась доля ветвистоусых ракообразных в сообществе, что можно отнести к положительным изменениям в зоопланктоне. Однако, показатели степени трофии, рассчитанные по зоопланктону, подтверждают статус пруда как эвтрофного водоема. Именно значительное количество биогенных соединений — основная проблема экологического состояния данного пруда. Загрязнение органическим веществом в нем умеренное. На это указывает индекс сапробности, значения которого оставались близкими на протяжении всего периода наблюдений за исключением августа 2010 г., когда индекс, рассчитанный по зоопланктону, повысился, и это совпало с

Таблица 2.

Индекс трофического состояния (ИТС).

Год	Месяц	ИТС	Статус
2008*	июль	61,4	Э
	август	60,2	Э
	сентябрь	64,7	Э
	октябрь	74,1	Э
2009	июнь	52,4	М
	июль	61,2	М
	август	56,4	М
	сентябрь	46,8	М
2010	июнь	53,3	М
	июль	68,6	Э
	август	76,6	Э
2011*	август	73,2	Э

Примечание: Э — эвтрофный, М — мезотрофный.

Звездочками отмечены годы применения биопрепарата для очистки воды.

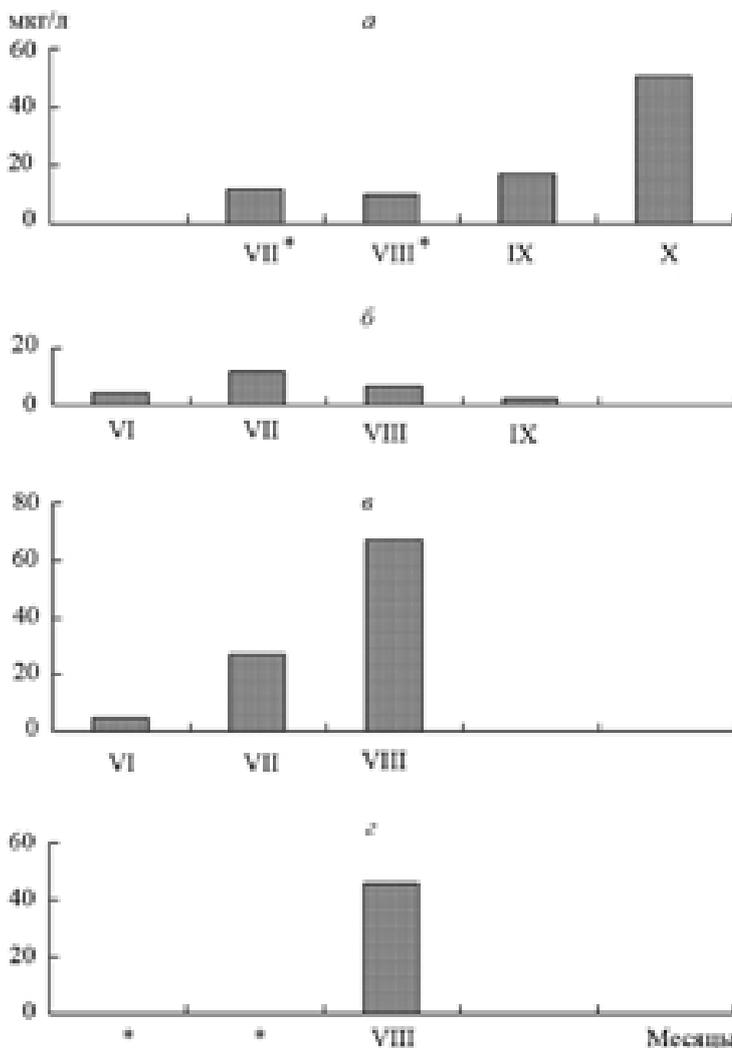


Рис. 4. Содержание хлорофилла *a* в воде пруда в 2008 (а), 2009 (б), 2010 (в), 2011 (г) гг. Звездочками указаны периоды внесения препарата «Понд трит».

высокими показателями содержания хлорофилла в воде (рис. 3, 4).

Функционирование всех сообществ водных экосистем взаимосвязано. В исследуемом водоеме между различными трофическими уровнями циркулирует большое количество биогенных веществ. Одна из главных ролей в этом процессе принадлежит погруженным растениям, занимающим до 80 % площади пруда. Укорененные — элодея, рдест активно изымают питательные вещества из грунта. В процессе прижизненного метаболизма этих видов, а также не укореняющегося роголистника и после отмирания гидрофитов биогены вновь попадают в воду [12]. Кроме того, немалый вклад в обогащение воды биогенными веществами вносят рыбы (в частности, караси, обитающие в пруду), которые в результате жизнедеятельности выделяют соединения азота и фосфора [13], активно взмучивают ил, вызывая тем самым повторный переход части биогенов из донных отложений в воду. Для данного водоема, не имеющего проточности, внесение биопрепарата оказалось недостаточным средством для снижения трофического статуса. При добавлении бактериального препарата произошла интенсификация круговорота биогенов, но они остались в экосистеме и вновь включились в следующий цикл. Это подтверждает зарегистрированное в октябре первого года наблюдений увеличение концентрации хлорофилла в воде и одновременно значительное возрастание численности коловраток. В последующем, очевидно, существенное количество биогенных веществ перешло из толщи воды в грунт, чему способствовали наступление холодного периода и завершение вегетационного сезона. Поэтому на следующий год отмечали более низкие концентрации хлорофилла *a* и уменьшение показателей степени трофии по зоопланктону. Однако эффект не был длительным, и в дальнейшем, судя по возросшей концентрации хлорофилла *a*, вновь проявилась тенденция к увеличению трофности. Очевидно, что для улучшения качества воды водоема такого размера и с таким объемом накопленных донных осадков недостаточно только внесение биопрепарата. Чтобы добиться желаемого результата, возможно, необходимо изменить режим его применения (дозу, кратность, длительность) и изъять значительную массу погруженных растений и части грунта.

Заключение

Гидробиологические исследования показывают, что вода в пруду, расположенном в рекреационной зоне г. Ярославля, характеризуется высокой трофностью. Наибольшего развития достигают погруженные растения *Elodea canadensis*, *Ceratophyllum demersum* и *Potamogeton perfoliatus*, что свидетельствует о значительном содержании биогенных элементов в воде. Сообщество зоопланктона имеет черты, характерные для эвтрофных водоемов: значительная доля коловраток, мелкие размеры ракообразных и небольшая средняя индивидуальная масса зоопланктона, обильное развитие видов-индикаторов эвтрофных условий. Загрязнение органическим веществом умеренное. Мероприятия по биологической очистке воды в пруду не привели к значимым изменениям в структуре растительности, в зоопланктоне увеличилась доля ветвистоусых ракообразных, но показатель степени трофии, снизившийся на следующий после применения биопрепарата год, затем вновь увеличился. Для улучшения качества воды в пруду необходимо внесение биопрепарата сочетать с мероприятиями по механической очистке.

Литература

1. Восстановление водоемов. Понд трит. Электронный ресурс: www.microzym.ru/pondtreatment.htm.
2. Средство для очистки водоемов Микрозим Понд Трит. Электронный ресурс: www.planetsad.ru/понд_трит_250.
3. Катанская В.М. Высшая водная растительность континентальных водоемов СССР. Методы изучения. Л.: Наука, 1981. 187 с.

Ключевые слова: водная растительность, зоопланктон, качество воды, трофность, сапробность

4. Антропогенное воздействие на малые озера / Под ред. И.С. Коплан-Дикс, Е.А. Стравинской. Л.: Наука, 1980. 172 с.
5. Hakkaril L. On the productivity and ecology of zooplankton and its role as food for fish in some lakes in Central Finland // Biol. Res. Rep. Univ. Juväskylä. 1978. №4. P. 3-84.
6. Макрушин А.В. Биологический анализ качества вод. Л.:ЗИН, 1974. 60 с.
7. Сиренко Л.А. Определение содержания хлорофилла в планктоне пресных водоемов. Методические рекомендации / Л.А. Сиренко, А.В. Курейшевич. Киев: Наукова думка, 1982. 52 с.
8. Бульон В.В. Первичная продукция планктона и классификация озер // Продукционно-гидробиологические исследования водных экосистем / Под ред. А.Ф. Алимова. Л.: Наука, 1987. С. 45-51.
9. Окснюк О.П. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши / О.П.Окснюк, В.Н.Жукинский, Л.П.Брагинский, П.Н. Линник, М.И. Кузьменко, В.Г. Кленус // Гидробиол. журн. 1993. Т. 29. №4. С. 62-76.
10. Макрофиты — индикаторы изменений природной среды / Под ред. С. Гейны, К.М. Сытник. Киев: Наукова думка, 1993. 436 с.
11. Андроникова И.Н. Структурно-функциональная организация зоопланктона озерных экосистем разных трофических типов. СПб.: Наука, 1996. 189 с.
12. Щепански А. О макрофитах озер и их роли в круговороте веществ // Гидробиол. журн. 1977. Т. 13. №6. С. 23-27.
13. Jeppesen E. Fish-induced changes in zooplankton grazing on phytoplankton and bacterioplankton: a long-term study in shallow hypertrophic Lake Søbygaard / E. Jeppesen, M. Søndergaard, J.P. Jensen, E. Mortensen, O. Sortkjaer // Plankton Res. J. 1996. V.18. №9. P. 1605-1625.

I.Yu. Ershov, S.A. Kurbatova

EVALUATION OF WATER QUALITY OF A TOWN POND BASED ON HYDROBIOLOGICAL PARAMETERS

Four years observations of vegetation and zooplankton dynamics in a pond located in the territory of the Yaroslavl town were carried out. Structure of hydrobiont community demonstrates high water trophicity and β -mesosaprobien conditions. Positive effect of use of biopreparation Mikrozim™ «Pond treat» destined for water quality improvement was short in consequence of intensive cycle of biogenic matters in this pond. It is necessary to combine addition of the biopreparation and mechanic treatment.

Key words: aquatic vegetation, zooplankton, water quality, trophicity, saprobity