

Название журнала		<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	1	
		Название статьи		Страницы	Цит.	
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>						
	<b>АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА НА УСТЬЕВУЮ ОБЛАСТЬ Р. ДОН В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ</b> Никаноров А.М., Брызгало В.А., Косменко Л.С., Кондакова М.Ю., Решетняк О.С.				4-10	5
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>						
	<b>МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ СНЕГОВОГО ПОКРОВА В СВЯЗИ С ИХ ВЛИЯНИЕМ НА КАЧЕСТВО ПРИРОДНЫХ ВОД ЧАСТЬ 2: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> Баренбойм Г.М., Чиганова М.А., Авандеева О.П.				11-18	1
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>						
	<b>ОСОБЕННОСТИ ВОДОПОДГОТОВКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ ЮЖНО-УКРАИНСКОЙ АЭС</b> Жданова Г.В., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Толстенко Ю.В.				19-23	0
	<b>ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА БИОФИЛЬТРАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ ГЛУБОКОГО УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА</b> Кирилина Т.В., Сироткин А.С., Сейтвапова Л.И., Чан Тхай Ха, Он Нгуен Хай Куинь				24-28	1
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>						
	<b>УТИЛИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЕОКИСЛЯЮЩИМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ КЕРЧЕНСКОГО ПРОЛИВА</b> Сазыкин И.С., Сазыкина М.А., Чистяков В.А., Кленкин А.А., Павленко Л.Ф.				29-34	2
<b>ОБЗОР ПАТЕНТОВ</b>						
	<b>ОБЗОР ПАТЕНТОВ</b>				35-38	0
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>						
	<b>СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ВЗВЕШЕННЫХ И РАСТВОРЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ЧАСТЬ 1: КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА МУТНЫХ МАЛОЦВЕТНЫХ ВОД</b> Гондурин Л.В., Будыкина Т.А.				39-43	2
<b>ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>						
	<b>НОВЫЙ ТИП ДИАГРАММ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ И НЕРАСТВОРИМЫХ ФОРМ АЛЮМИНИЯ В НАТУРАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ</b> Повар И., Русу В.				44-50	2
	<b>СТРУКТУРА ЖИДКОЙ ВОДЫ. НОВЫЙ ПОДХОД</b> Гриншпан Д.Д., Потоцкий А.В., Гончар А.Н.				52-60	0
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>						
	<b>ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТОКСИЧНЫХ АНИОНОВ В ВОДЕ ЦЕНТРАЛИЗОВАННЫХ СИСТЕМ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ</b> Елипашева Е.В., Максимова Т.В., Куликов П.Н., Сергеев Г.М.				61-65	6
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>						
	<b>СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ И ОКИСЛЕНИИ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА</b> Дзювина О.И.				66-70	0
	<b>ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ЛИМНО-ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ</b> Мингазова Н.М., Галеева А.И.				71-75	0

**МЕЖДУНАРОДНЫЕ ФОРУМЫ, КОНГРЕССЫ И КОНФЕРЕНЦИИ**



**МЕЖДУНАРОДНЫЕ ФОРУМЫ, КОНГРЕССЫ И КОНФЕРЕНЦИИ INTERNATIONAL SYMPOSIA**

**76-77**

**0**

# АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА на устьевую область р. Дон в современных УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

**Впервые на основе многолетней режимной гидрохимической информации Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды проведен расчет притока растворенных химических веществ на замыкающий створ р. Дон. Прослежены тенденции накопления в устьевой области биогенных и загрязняющих веществ. Антропогенную нагрузку на устьевую область реки можно оценить как малую по притоку соединений азота аммонийного, легкоокисляемых органических веществ и нефтепродуктов.**

## Введение

Устьевые области рек имеют большое экологическое и хозяйственное значение. В настоящее время одной из приоритетных проблем в области охраны окружающей среды является разработка методологии оценки изменчивости состояния устьевых экосистем с учетом региональных особенностей их функционирования и антропогенной нагрузки, которую они испытывают в условиях современного техногенного воздействия.

Большое значение приобретает выявление и оценка возможного неблагоприятного воздействия усиливающихся в последние десятилетия антропогенно обусловленных процессов, в том числе и притока речных вод.

Высокая внутри- и межгодовая изменчивость компонентного состава водной среды [1] в нижнем течении р. Дон предопределяет актуальность детального изучения закономерностей изменчивости притока растворенных химических веществ в устьевую область реки. Эти данные крайне необходимы для оценки влияния речного химического притока на формирование качества водной среды устьевой области.

Специфика антропогенного воздействия на экосистему Нижнего Дона в целом и на устьевую область реки состоит в высокой

**А.М. Никаноров\***,  
доктор  
географических наук,  
профессор, член-  
корреспондент РАН,  
директор ГУ ГХИ

**В.А. Брызгалю,**  
кандидат химических  
наук, ведущий  
научный сотрудник,  
ГУ ГХИ

**Л.С. Косменко,**  
кандидат химических  
наук, ведущий  
научный сотрудник,  
ГУ ГХИ

**М.Ю. Кондакова,**  
научный сотрудник  
ГУ ГХИ

**О.С. Решетняк,**  
кандидат  
географических наук,  
младший научный  
сотрудник ГУ ГХИ



концентрации водоемких отраслей хозяйства, интенсивном использовании водных ресурсов в условиях засушливого климата, развитом сельском хозяйстве, судоходстве и трансграничном загрязнении вод с территории соседних областей. На территории устьевой области расположены крупный южный порт г. Ростова-на-Дону и прилегающие населенные пункты с комплексом хозяйственных и промышленных предприятий, сточные воды которых поступают непосредственно на этот участок реки. Проблема качества водных ресурсов Нижнего Дона актуальна в условиях роста антропогенной нагрузки на речные экосистемы и происходящих климатических изменений, влияющих на экологическую обстановку в регионе в целом.

\* Адрес для корреспонденции: ghi@aanet.ru

### Устьевая область р. Дон как природная экосистема

Устьевая область р. Дон относится к типу бесприливной устьевой области с многорукавной дельтой выполаживания залива и отмелым полузакрытым устьевым взморьем (рис. 1).

Она включает в себя устьевую часть реки – от станицы Раздорской (закрывающий створ р. Дон) до вершины дельты (места ветвления рукава Мертвый Донец в 41 км от моря), саму дельту площадью 5240 км<sup>2</sup> и Таганрогский залив Азовского моря [2].

Верхней границей современной устьевой области р. Дон является створ у ст. Раздорская (151 км от устья), выше которого сгонно-нагонные явления и колебания уровня моря не распространяются. Площадь устьевой области составляет около 6000 км<sup>2</sup>.

Своеобразие гидрологических, гидрохимических и гидробиологических особенностей устьевой области р. Дон обусловлено климатическими условиями региона, а также высоким уровнем антропогенной нагрузки непосредственно на устье реки.

### Краткая характеристика антропогенного воздействия на устьевую область р. Дон

В условиях современного антропогенного воздействия на экологическое состояние

устьевой области р. Дон заметное влияние оказывают такие общие региональные факторы, как [3]:

- ◆ транзитный перенос загрязняющих веществ вниз по течению реки;
- ◆ сброс недостаточно очищенных сточных вод промышленных предприятий;
- ◆ смыв минеральных удобрений и органических веществ с территорий сельхозугодий и животноводческих ферм;
- ◆ поступление пестицидов со сбросными водами оросительных систем;
- ◆ влияние маломерного флота;
- ◆ безвозвратное изъятие части водного стока и изменение его внутригодового режима вследствие гидростроительства;
- ◆ стихийные бедствия, прежде всего, наводнения.

Исследуемые участки устьевой области р. Дон испытывают разное по длительности и характеру антропогенное воздействие, что предопределяет изменчивость степени загрязненности водной среды по длине реки. Основными источниками загрязнения поверхностных вод являются предприятия пищевой, рыбной промышленности (ст. Раздорская, ст. Багаевская, г. Азов, х. Дугино и др.), предприятия машиностроения, приборостроения, энергетики и строительства

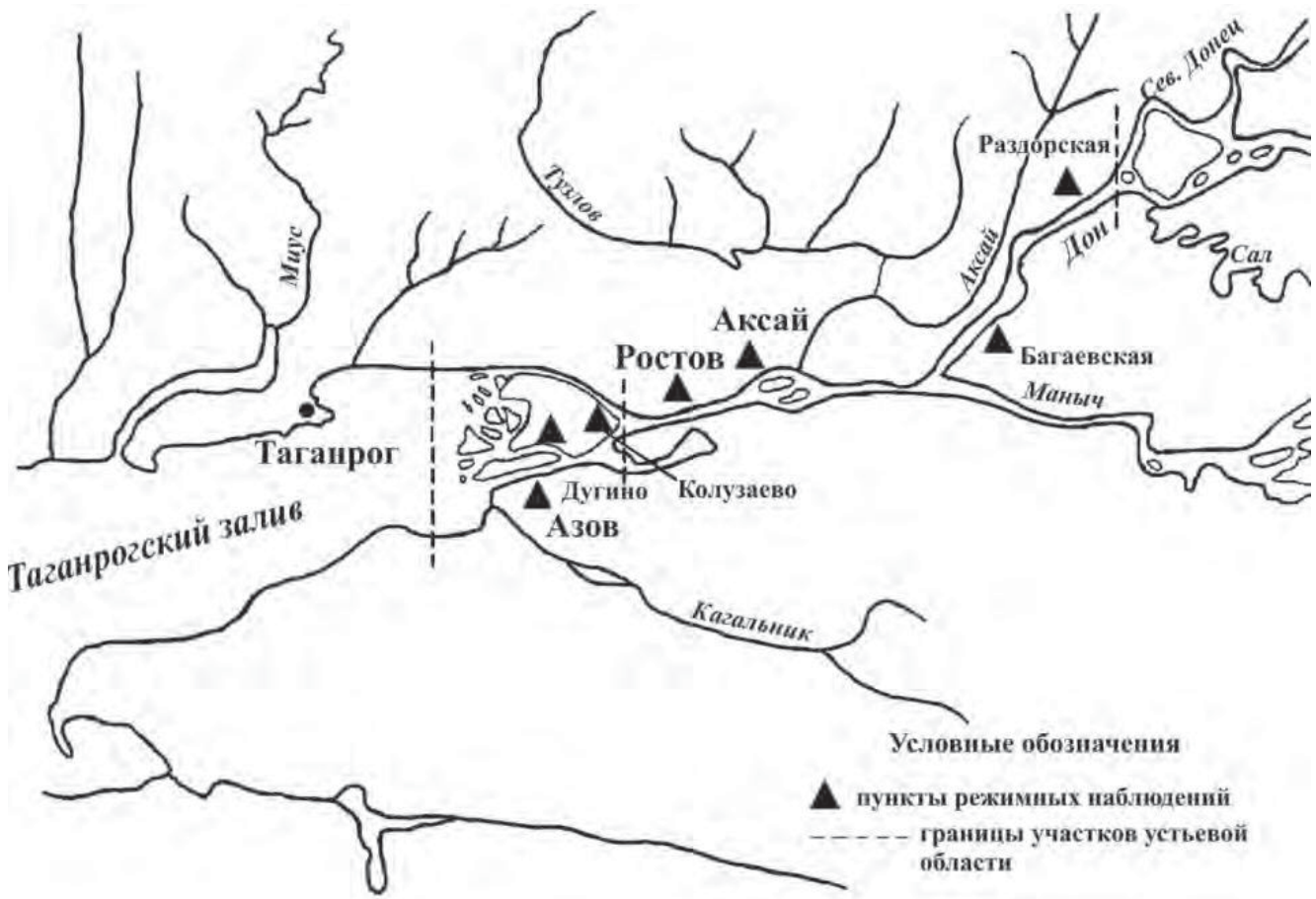


Рис. 1. Карта-схема устьевой области р. Дон.

гг. Ростов-на-Дону, Азов и Таганрог, предприятия сельского и жилищно-коммунального хозяйства [4].

Со сточными водами промышленных предприятий непосредственно в устьевую область поступают соединения металлов, легкоокисляемые органические вещества, соединения азота и фосфора и другие загрязняющие вещества. Разнообразие источников загрязнения обуславливает пространственно-временную изменчивость степени загрязненности водной среды на различных участках устьевой области р. Дон.

Результаты расчета удельного комбинаторного индекса загрязненности воды (УКИЗВ) [5] за период с 1980 по 2007 гг. показали, что водная среда устьевой области р. Дон по степени загрязненности до 1994 г. характеризовалась как «грязная» на всех исследуемых участках устьевой области (табл. 1). За период с 1995 по 2007 гг. наблюдается незначительное снижение степени загрязненности водной среды до категории «очень загрязненная».

При этом в перечень критических показателей загрязненности (КПЗ) [5] до 1994 г. входили азот нитритный, соединения меди, железа, фенолы, легкоокисляемые органические вещества (БПК<sub>5</sub>), нефтепродукты. Периодическое накопление в водной среде перечисленных выше загрязняющих веществ может приводить к повышению степени загрязненности, ухудшению качества воды и выходу ряда загрязняющих веществ в КПЗ. В последние годы происходит незначительное снижение уровня загрязненности водной

**Ключевые слова:**

устьевая область  
р. Дон,  
антропогенное  
воздействие,  
приток химических  
веществ,  
загрязняющие  
и биогенные  
вещества,  
антропогенная  
нагрузка

среды устьевой области р. Дон, что сопровождается и уменьшением перечня КПЗ до нефтепродуктов, легкоокисляемых органических веществ (БПК<sub>5</sub>) и азота нитритного. Анализ многолетней (1980-2007 гг.) режимной гидрохимической информации Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (ГСН) [4] по компонентному составу водной среды устьевой области р. Дон позволил включить в перечень приоритетных загрязняющих веществ соединения азота нитритного, нефтепродукты и растворенные формы соединений железа и меди, содержание которых периодически значительно превышало ПДК. Эти же показатели входили в перечень критических гидрохимических показателей изменчивости экологического состояния устьевой области р. Дон [1].

*Приток растворенных химических веществ в устьевую область р. Дон*

Расчет притока растворенных химических веществ выполнен прямым методом [6] на основе многолетней режимной гидрохимической и гидрологической информации ГСН на замыкающем створе р. Дон за период 1993-2007 гг. [4]. Поскольку по длине реки происходит заметная физико-химическая и биологическая трансформация гидрохимической компоненты водной среды расчет химического притока проведен по замыкающему створу реки у ст. Раздорская. Эти данные отражают суммарный эффект речно-го переноса и его трансформацию.

**Таблица 1**

Пространственно-временная изменчивость степени загрязненности водной среды устьевой области р. Дон и критических показателей загрязненности (КПЗ)

Пункт режимных наблюдений	Период наблюдений			
	1980-1994 гг.		1995-2007 гг.	
	степень загрязненности	КПЗ	степень загрязненности	КПЗ
ст. Раздорская	грязная	азот нитритный, соединения меди, железа, фенолы, БПК <sub>5</sub> , нефтепродукты	переходная от грязной к загрязненной	азот нитритный, БПК <sub>5</sub>
р.п. Багаевский	грязная	нефтепродукты, азот нитритный, БПК <sub>5</sub> , соединения меди	очень загрязненная	азот нитритный
г. Ростов ниже города	грязная	соединения меди, железа, нефтепродукты, азот нитритный, фенолы	переходная от очень загрязненной к грязной	азот нитритный, нефтепродукты
х. Колузаево	грязная	соединения меди, железа, фенолы, азот нитритный	очень загрязненная	азот нитритный
г. Азов	грязная	соединения железа, меди, нефтепродукты, фенолы, азот нитритный, БПК <sub>5</sub>	очень загрязненная	нет



**Таблица 2**

Изменчивость объемов притока растворенных химических веществ на замыкающий створ р. Дон у ст. Раздорская (1993 – 2007 гг.)

Ингредиент	Объем притока, тыс. тонн в год		Год максимального значения
	диапазон колебания	средне­мно­го­лет­ний	
Азот аммонийный	н.о. – 5,55	1,84	2006
Азот нитритный	0,269 – 2,15	0,819	1996
Азот нитратный	н.о. – 12,9	4,84	2005
Фосфор фосфатный	0,320 – 3,88	1,47	2005
Кремнекислота	30,1 – 136	69,9	1993
Легкоокисляемые органические вещества по БПК <sub>5</sub>	21,2 – 171	62,3	2003
Соединения железа	1,18 – 6,01	3,72	1999
Соединения меди	0,003 – 0,228	0,090	1994
Соединения цинка	0,040 – 0,306	0,153	1994
Фенолы	н.о. – 0,048	0,014	1994
Нефтепродукты	1,12 – 3,03	1,95	1994
Хлориды	1287 – 4666	2686	2006
Сульфаты	1704 – 6514	3603	2006
Водный сток (км <sup>3</sup> )	16,3 – 35,6	23,2	1994

Полученные результаты расчета значений среднегодовых объемов притока растворенных химических веществ на замыкающий створ и анализ диапазонов их колебания показали, в первую очередь, их высокую изменчивость (табл. 2).

Максимальные значения объемов притока приоритетных загрязняющих веществ различались на два-три порядка.

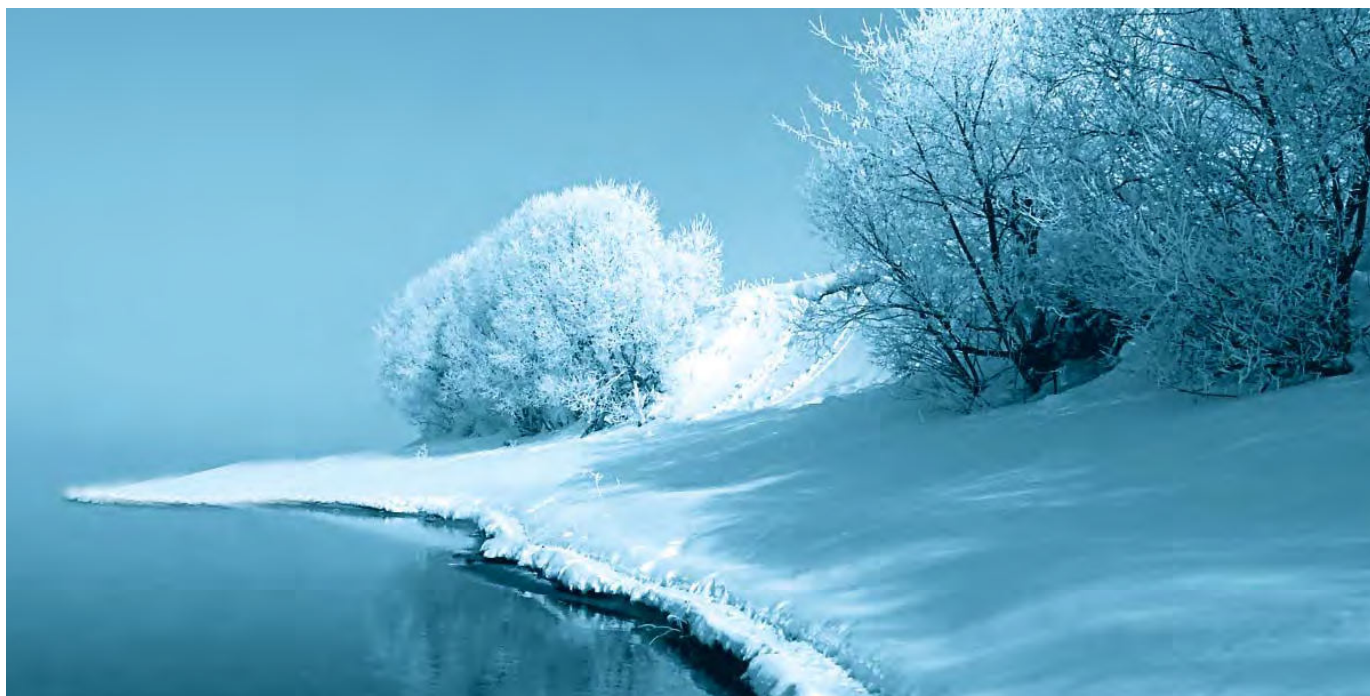
За исследуемые периоды наибольшая временная изменчивость колебаний среднегодовых значений притока химических веществ отмечена по (рис. 2):

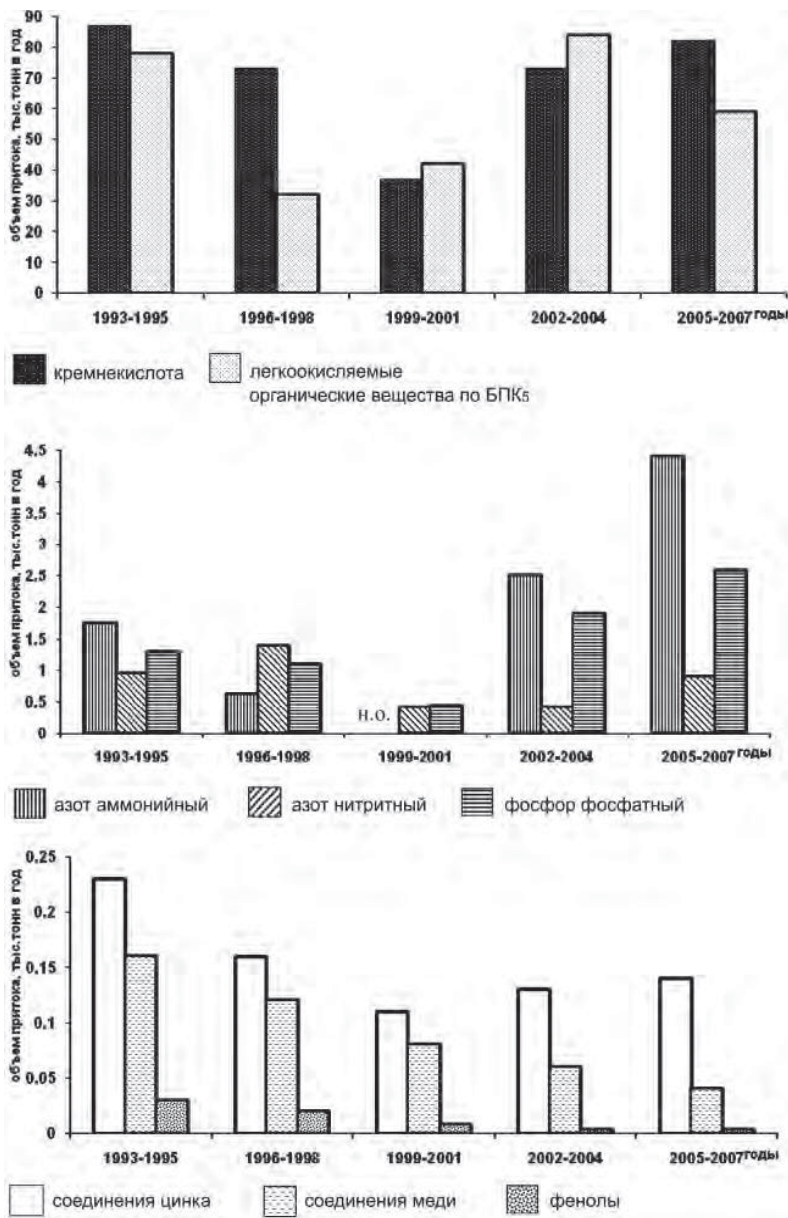
- ♦ азоту аммонийному, азоту нитратному, фосфору фосфатному, кремнекислоте и легкоокисляемым органическим веществам (по БПК<sub>5</sub>) с тенденцией увеличения их поступления на замыкающий створ в новом тысячелетии;

- ♦ соединениям меди, фенолам и нефтепродуктам с тенденцией уменьшения их притока на замыкающий створ в последние годы. Формирование режима биогенных элементов в значительной степени зависит от естественной периодичности развития сообществ водных организмов и от скорости и направленности продукционно-деструкционных внутриводоемных процессов. Учитывая заметную внутригодовую изменчивость их содержания в водной среде, особое внимание было уделено оценке внутригодовой изменчивости объемов притока азот- и фосфорсодержащих соединений.

Для этого были проведены расчеты притока биогенных веществ по среднемесячным многолетним значениям водного стока и концентраций минеральных форм азота и фосфора. Считается, что в естественных природных условиях широта диапазонов колебаний средне­мно­го­лет­них значений ежемесячного притока минеральных форм азота и фосфора обусловлена не только особенностями фаз водного режима, но и сезонной динамикой концентрации этих ингредиентов.

Однако полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что антропогенное





← **Рис.2.** Временная изменчивость средних за исследуемые периоды объемов притока приоритетных химических веществ на замыкающий створ р. Дон у ст. Раздорская.

воздействие на экосистему устьевой области р. Дон нередко нарушает природную сезонную зависимость объемов притока биогенных соединений от объемов водного стока (рис. 3). Если сравнить среднееголетние величины притока приоритетных загрязняющих веществ с их допустимыми по ПДК значениями, то можно заключить, что поступающие на замыкающий створ объемы этих соединений превышают допустимые только по соединениям меди в 4 раза по среднееголетним величинам и в 10 раз по максимальному среднегодовому объему притока, по остальным соединениям – кратность превышения меньше 3 (табл. 3).

Проведенные расчеты показали, что физический перенос по длине р. Дон таких загрязняющих веществ как нефтепродукты, соединения меди и минеральные формы азота преобладает над процессами их трансформации и заметные их количества могут поступать на устьевой участок реки.

В отдельные периоды объемы притока соединений железа общего, азота нитритного, легкоокисляемых органических веществ (по BPK<sub>5</sub>) и сульфатов могут превышать допустимые по ПДК их значения в три-четыре раза.

Сравнительная оценка результатов статистической обработки вариационных рядов значений модуля притока азота аммонийного, легкоокисляемых органических веществ, определяемых по величине BPK<sub>5</sub> воды, и

**Таблица 3**

Среднееголетние и допустимые по ПДК объемы притока растворенных химических веществ на замыкающий створ р. Дон у ст. Раздорская

Ингредиент (ПДК, мг/л)	Объем притока химических веществ, тыс. тонн в год			
	среднееголетний	допустимый по ПДК	кратность превышения	
			среднееголетняя	по максимальному среднегодовому
Азот аммонийный (0,39)	1,84	9,05	–	–
Азот нитритный (0,020)	0,819	0,464	1,8	4,6
Легкоокисляемые органические вещества по BPK <sub>5</sub> (2,0)	62,3	46,4	1,3	3,7
Фенолы (0,001)	0,014	0,023	–	2,1
Нефтепродукты (0,05)	1,95	1,16	1,7	2,6
Соединения железа (0,10)	3,72	2,32	1,6	2,6
Соединения меди (0,001)	0,090	0,023	4,0	10
Соединения цинка (0,010)	0,153	0,232	–	1,3
Хлориды (300)	2686	6960	–	–
Сульфаты (100)	3603	2320	1,6	2,8

**Таблица 4**

Антропогенная нагрузка по модулю притока загрязняющих веществ в устьевую область р. Дон у ст. Раздорская

Ингредиент	Показатель	Диапазон колебания значений	Антропогенная нагрузка
Азот аммонийный	Максимальные значения объемов притока, тыс. тонн в год	4,24-5,55	Малая
	Максимальные значения модуля притока, тонн/км <sup>2</sup> в год	0,011-0,015	
Легкоокисляемые органические вещества по БПК <sub>5</sub>	Максимальные значения объемов притока, тыс. тонн в год	76,0-171	Малая
	Максимальные значения модуля притока, тонн/км <sup>2</sup> в год	0,20-0,45	
Нефтепродукты	Максимальные значения объемов притока, тыс. тонн в год	2,45-3,03	Малая
	Максимальные значения модуля притока, тонн/км <sup>2</sup> в год	0,0065-0,008	

нефтепродуктов с предложенным ранее классификатором [7] позволила установить зависимость между антропогенной нагрузкой и интервалами колебания максимальных (за период исследования) значений модуля притока перечисленных выше химических веществ.

Полученные результаты показали, что антропогенная нагрузка на устьевую область реки оценивается как малая по притоку соединений азота аммонийного, легкоокисляемых органических веществ (по БПК<sub>5</sub>) и нефтепродуктов (табл. 4).

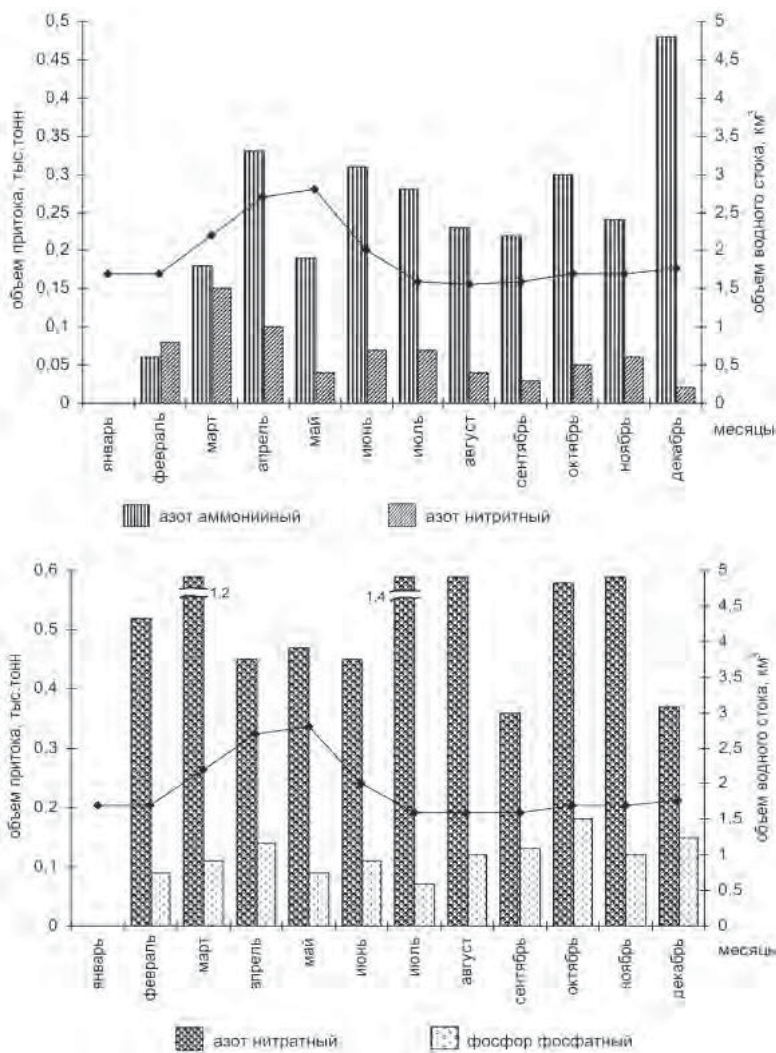
Однако ниже замыкающего створа антропогенная нагрузка на дельту и устье может возрастать за счет впадения в р. Дон реки Маныч и влияния сточных вод крупных населенных пунктов (гг. Ростов-на-Дону, Аксай и Азов).

**Заключение**

Транспорт по длине реки растворенных химических веществ является одним из важнейших факторов формирования современного экологического состояния устьевой области р. Дон. Объемы переноса и компонентный состав химического стока формируются за счет местного и регионального распространения загрязняющих веществ.

Впервые выполнен расчет многолетней и внутригодовой изменчивости притока растворенных химических веществ на замыкающий створ реки. Эти данные крайне важны для определения допустимой нагрузки со стороны реки на устьевую область и прогнозирования возможных изменений ее гидролого-экологического состояния.

Показано, что устьевая экосистема р. Дон функционирует в условиях повышенной сте-



← **Рис.3.** Внутригодовая изменчивость водного стока (ломаная линия) и притока азот- и фосфорсодержащих соединений на замыкающий створ р. Дон у ст. Раздорская.





пени загрязненности водной среды, которая характеризуется как «грязная» или «очень загрязненная». При этом поступающие в устьевую область объемы загрязняющих веществ могут превышать предельно допустимые их значения в 2-3 раза, а по соединениям меди в 4-10 раз.

Антропогенную нагрузку на устьевую область реки можно оценить как малую по притоку соединений азота аммонийного, легкоокисляемых органических веществ и нефтепродуктов.

#### **Литература.**

1. Брызгалов В.А. Последствия антропогенного воздействия на химико-биологическое состояние устьевых участков рек Волга, Дон, Кубань. Ежегодник 2001 г.: «Качество

поверхностных вод Российской Федерации» / Брызгалов В.А., Соколова Л.П., Косменко Л.С., Коршун А.М. СПб.: Гидрометеоздат, 2003, С. 294-324.

2. Михайлов В.Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС, 1997. 413 с.

3. Экосистема Нижнего Дона: многолетние изменения качества воды / Под редакцией А.М. Никанорова, Т.А. Хоружей, Л.И. Мининой // Серия «Качество вод». СПб.: Гидрометеоздат, 2006. 307 с.

4. Ежегодники качества поверхностных вод по гидрохимическим показателям на территории деятельности Северо-Кавказского УГМС (бассейны рр. Дон, Северский Донец, Кубань) за 1980-2007 гг., Ростов-на-Дону, 1981-2008 гг.

5. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеоздат, 2003.- 49с.

6. РД 52.24.508-96. Организация и функционирование подсистемы мониторинга состояния трансграничных поверхностных вод суши. М.: Гидрометеоздат, 1999. 44 с.

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



A.M. Nikanorov, V.A. Bryzgalov, L.S. Kosmenko, M.Yu. Kondakova, O.S. Reshetnyak

## CURRENT ANTHROPOGENIC LOAD ON MOUTH AREA OF RIVER DON

Inflow of dissolved chemical substances in the mouth area of the Don has been estimated on the basis of government environmental monitoring and control data. Trends to pollutant and biogenic compound

accumulation in the outfall of the river has been shown. Mouth area anthropogenic load can be regarded as low inflows of ammonium nitrogen, easily oxidable organics and oil products.

**Key words:** mouth area of the river Don, anthropogenic impact, inflow of the chemical substances, pollutants and biogenic compounds, anthropogenic load

# Методические АСПЕКТЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ снегового покрова В СВЯЗИ С ИХ ВЛИЯНИЕМ НА КАЧЕСТВО **ПРИРОДНЫХ ВОД**

Часть 2: экспериментальные исследования

**На основе предложенного авторами алгоритма изучения загрязнения снежного покрова впервые проведена оценка биологической активности органических соединений, обнаруженных в снежном покрове. Анализ полученных результатов позволил дополнить разработанный алгоритм, а также предложить меры по снижению дальнейших воздействий загрязненного снежного покрова на водные объекты.**

## Материалы и методы исследования

Одним из определяющих индикаторов загрязненности окружающей среды на территориях, где существуют сезоны с отрицательными температурами воздуха, является снежный покров, который из атмосферы накапливает в себе различные загрязнения. Среди приоритетных загрязнителей снега нередко встречаются токсичные, в том числе особо опасные и стойкие. Хотя атмосфера вносит большой вклад в загрязнение поверхностных вод, исследования, изучающие влияние загрязнения снежного покрова на природные воды, проводятся достаточно редко: такие анализы традиционно используются в качестве индикаторов загрязнения атмосферного воздуха.

По результатам аналитического обзора, представленного в первой части нашей работы [1], была сформирована технология анализа загрязненности снежного покрова (см. [1] *рис. 2*). Полная технология включает анализ и выбор территории исследования, оптимальной методики пробоотбора и анализ проб снега с установлением структуры органических соединений, их названия, включая синонимические, а также определение их биологической активности (БА) (*рис. 1*).

**Г.М. Баренбойм \***,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, главный научный сотрудник  
Института водных проблем РАН

**М.А. Чиганова**,  
аспирант Института водных проблем РАН

**О.П. Авандеева**,  
аспирант кафедры экологии и управления водными ресурсами экологического факультета Российского университета дружбы народов

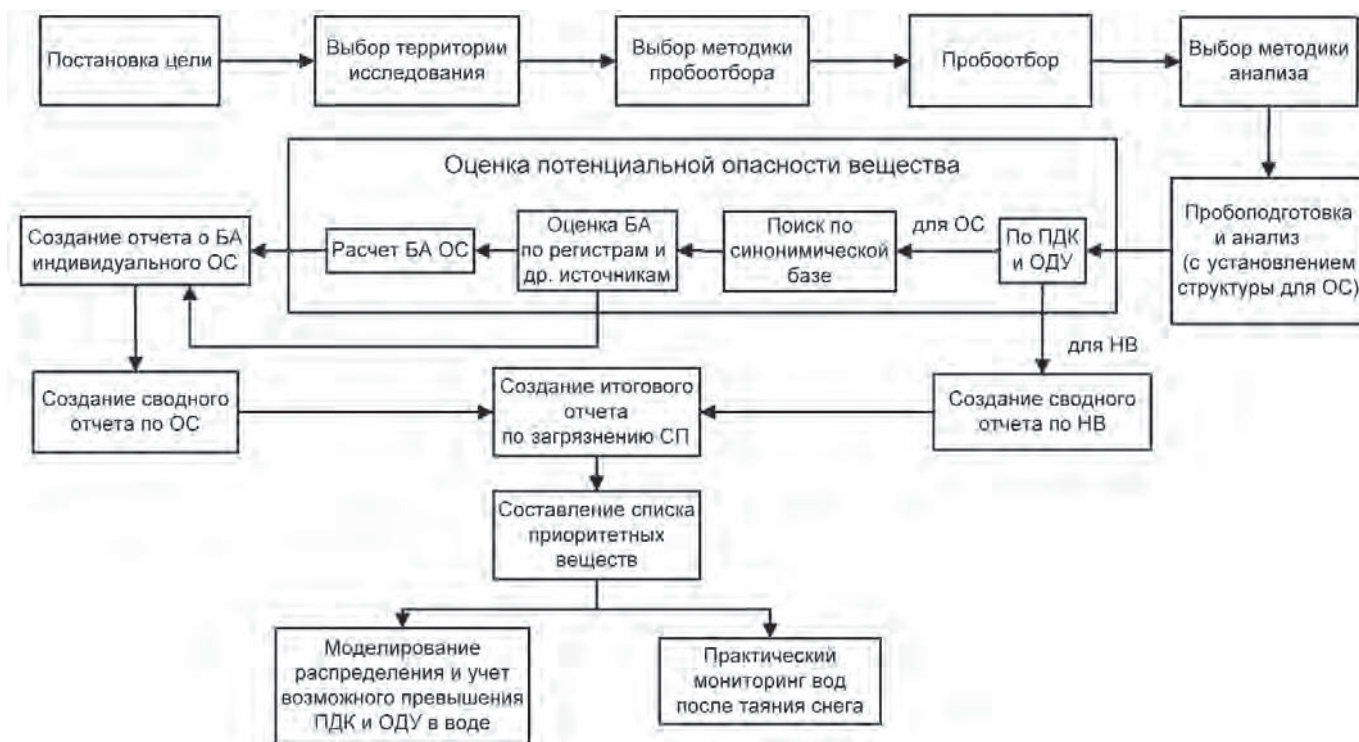


На основе такой технологической последовательности был проведен ряд исследований, имеющих методический характер, на р. Москве, на Истринском и Ивановском водохранилищах.

Для каждого водного объекта точки отбора проб брались парные – каждой точке отбора снега на акватории соответствовала точка отбора в ближней береговой зоне (расстояние от акваториальной до береговой точки – 150-250 м.).

Отбор снеговых проб производился оригинальным поршневым снегоотборником из нейтрального материала, сконструированным и изготовленным специально для данной работы (*рис. 2*).

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



**Рис. 1.** Алгоритм проведения исследования снежного покрова.

**Сокращения:** ОС – органические соединения, НВ – неорганические вещества, ПДК – предельно допустимая концентрация химического вещества в воде, ОДУ – ориентировочно допустимый уровень химического вещества в воде, БА – биологическая активность, СП – снежный покров

Хотя масса снега не определялась, следует заметить, что эта процедура должна быть обязательной в связи с различной плотностью снежного покрова, но не принципиальна для отработки методических аспектов работы. Для этих целей достаточны определение объема снега и допущение о равномерности его плотности по всему объему. Фактически результаты измерений относились к массе талой воды.

После таяния снега и измерения объема образовавшейся воды ее разливали в пластиковые (для определения содержания неорганических веществ) и в стеклянные (для определения содержания органических веществ) емкости, которые направляли в специализированные лаборатории (Аналитический сертификационный испытательный центр ВИМС, Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА» и Центр научно-технического сотрудничества «ХимБиоБезопасность»). Использовались следующие виды анализа: масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, хромато-масс-спектрометрия с использованием газового хроматографа с масс-селективным детектором и ВЭЖХ.

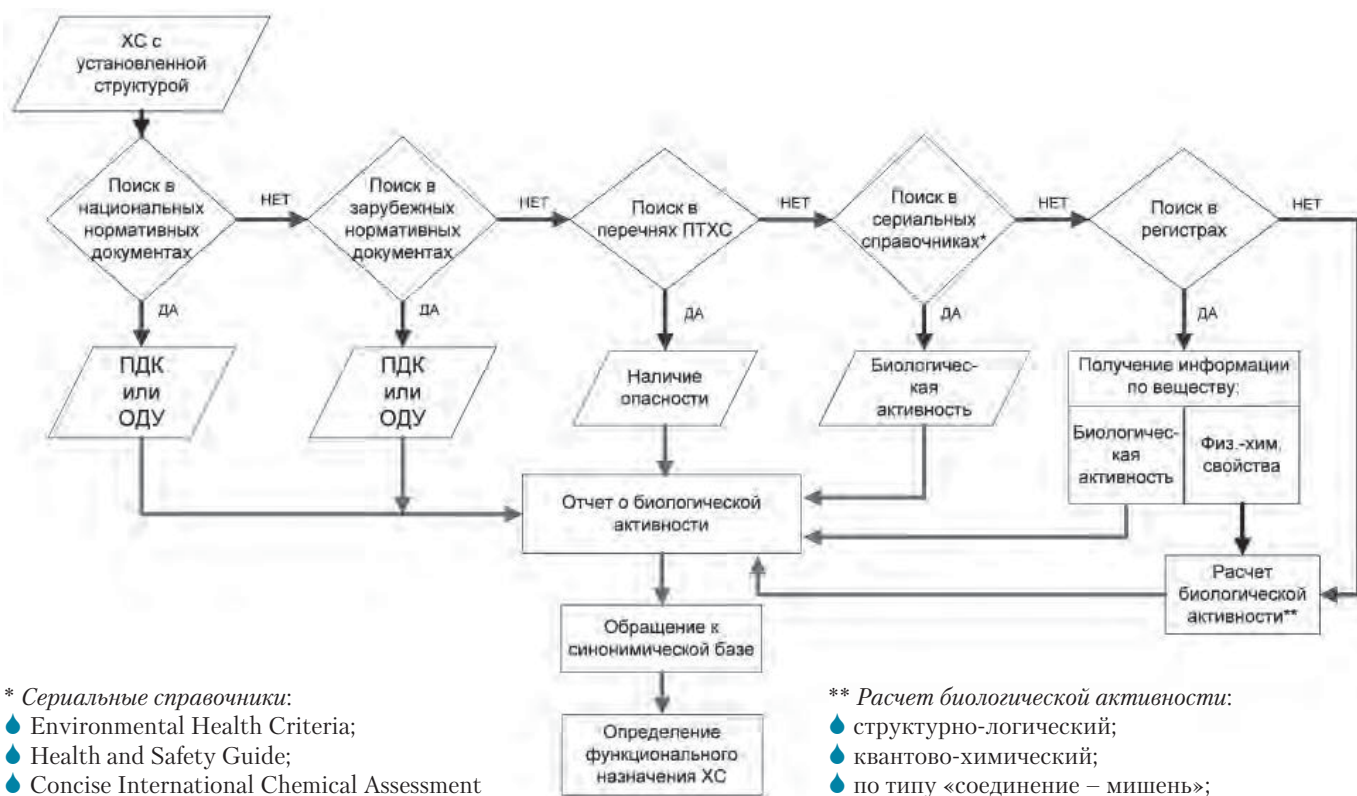
Помимо общего определения содержания различных веществ в снеговых пробах проводилось сравнение этого содержания как между береговыми и акваториальными пробами, так и сравнение внутри этих типов.

Кроме того, для органических веществ нами был разработан определенный алгоритм определения их токсичности и/или БА, представленный на рис. 3.

Первый поиск осуществляется по национальным нормативным документам, после чего, в случае отсутствия ПДК для конкретного вещества, происходит поиск по зарубежным нормативным документам.



**Рис. 2.** Отбор снеговой пробы на территории водного объекта.



**Рис. 3.** Алгоритм определения биологической активности химических соединений.

**Сокращения:** ХС – химические соединения, ПТХС – приоритетные токсические химические соединения, ПДК – предельно допустимая концентрация химического вещества в воде, ОДУ – ориентировочно допустимый уровень химического вещества в воде.

Согласно представленной на рис. 3 последовательности дальнейший «проход» осуществляется по спискам-перечням приоритетных загрязнителей (используются списки, разработанные в ЕС и США), по сериальным справочникам, которые публикует ВОЗ в рамках Международной программы химической безопасности и других международных организаций и по международным и национальным регистрам, где, в частности, представлены сведения о БА химических соединений.

После проведения поиска по регистрам определяется необходимость проведения расчета БА в программе PASS, основанной на применении большой определяющей выборки и дескрипторного анализа. Кроме того, возможен поиск по синонимической базе данных ChemIDplus, в которой указываются названия веществ разного функционального назначения, приводятся физико-химические, токсикологические свойства. После завершения расчета формируется

отчет о БА соединения, в котором особо выделяются его опасные свойства.

В связи с тем, что для обнаруженных в данной работе органических соединений отсутствуют значения ПДК любого типа, то для всех этих соединений определялась их БА как путем соответствующего поиска в регистрах химических веществ и других информационных материалах, так и путем расчета БА по программе PASS.

## Результаты и их обсуждение

### Загрязнение снега неорганическими веществами

Было обнаружено около 40 химических элементов, в том числе таких, как барий, бериллий, бор, висмут, кадмий, свинец, стронций, сурьма, обнаружены представители практически всех элементов редкоземельной группы, а также радионуклиды – торий и уран.

При сравнении концентраций веществ отдельно для акваториальных и для береговых постов было выявлено, что для р. Москвы по элементам барий, кадмий, стронций, рубидий, никель, железо, марганец, кальций, кремний, алюминий, магний есть незначительное превышение в их содержании на акваториальных постах по сравнению с аналогичными показателями на береговых постах. Одновременно на береговых постах по сравнению с аквато-

риальными наблюдается превышение по урану (5), кобальту (8,9), иттербию (9,2), иттрию (11,3), неодиму (12,1), празеодиму (13,5), церию (13,6), гольмию (14,3), гадолинию (14,3), эрбию (15,6), диспрозию (15,9), максимальное у европия (16,4) и самария (16,5). Лишь по молибдену и висмуту отмечено превышение содержания элементов на акваториальном посту (примерно в 4 раза) по сравнению с береговым.

На Ивановском водохранилище концентрации одних и тех же химических элементов также различались в зависимости от места отбора проб. Так, у г. Дубна отмечено небольшое превышение концентрации веществ в береговых пробах по отношению к акваториальным: максимальны значения превышений для неодима (4) и празеодима (4,6). В г. Конаково небольшое превышение содержания веществ на акваториальном посту отмечено для иттрия, кальция, магния, марганца, железа, цинка, кадмия, бария, церия, празеодима, неодима, максимально для натрия (6). Небольшое превышение содержания веществ на береговом посту отмечено лишь для свинца (1,33); у д. Плоски выявлено небольшое превышение содержания натрия и свинца на акваториальном посту. Для магния, алюминия, бария, церия, празеодима, неодима, гадолиния отмечено превышение содержания на акваториальном посту по отношению к береговому, максимально для марганца (4,55) и рубидия (9,58).

Таким образом, сравнение содержания химических элементов в парных пробах (берего-

вой пост – акваториальный пост) показало, что концентрация элементов в снежном покрове зависит от места отбора пробы. В частности, береговой сток при таянии снега будет вносить вклад в загрязнение водных объектов определенными химическими элементами больший, чем растаявший снежный покров на самом водном объекте в пересчете на одинаковый вес (объем) снега.

Сравнительный анализ содержания неорганических веществ на береговых и акваториальных постах (внутри каждого типа постов) показал, что концентрация веществ в пробах, взятых с одного водного объекта, но на различных точках отбора, различна. Это свидетельствует, в частности, о неравномерности осаждения загрязнений, по крайней мере, неорганических из атмосферы, что не позволяет усреднять концентрации веществ между береговыми и акваториальными постами и усреднять концентрацию каждого из химических элементов для всего Истринского или Ивановского водохранилищ. Это также показывает, что отбор снеговых проб при оценке загрязнения снега должен производиться по достаточно густой сетке, т. е. с большим числом контрольных постов. Статистические принципы формирования такой сетки в данном изложении не рассматриваются.

Был проведен ориентировочный расчет суммарного количества каждого из загрязняющих снег веществ применительно ко всей площади акватории водного объекта. Эти расчеты весьма условны. Они исходят из следующего:



1) загрязняющее вещество равномерно распределено по всему объему снежного покрова,

2) средняя величина содержания вещества, определенная по 1-3 пробам, характерна для всего снежного покрова данного водного объекта,

3) толщина снежного покрова и плотность снега одинаковы для всего водного объекта.

Если принять эти условия и учесть площадь акватории, то общее количество каждого из веществ во всем снежном покрове данного водного объекта представляются весьма значительными. Например, во всем объеме снега на Истринском водохранилище при названных выше условиях и при условной средней толщине снега в 50 см содержание алюминия – 190 т, цинка – 170 т, бария – 32 т, свинца – 12 т.

Еще раз подчеркнем всю условность и даже малую правомерность такого расчета, но он полезен для демонстрации того факта, что снег накапливает значительные количества токсичных веществ. При этом возможны как «ударные» концентрации таких веществ в воде в зоне таяния снега, так и малое их влияние на качество вод после смешивания со всей массой вод водохранилища.

#### *Загрязнение снега органическими веществами*

В общей сложности было обнаружено 31 органическое вещество, среди которых бис (2-этилгексил) фталат, гексадекановая кислота, глицерин, глицин, D-глюкоза, D-глюкопираноза, глюцитол, деканаль, дигидро-

#### **Ключевые слова:**

снежный покров,  
загрязнение  
снежного покрова,  
расчет биологической  
активности  
органических  
ксенобиотиков

абиетиковая кислота, диэтиленгликоль, докозановая кислота, 13-докозенамид, изопириновая кислота, капролактан, ксилитол, левоглюкозан, D-маннопираноза, мочевины, октадекановая кислота, 3-окси бутановая кислота, 9,12-октадекадиеновая кислота, 9-октадеценамид, олеиновая кислота, 5-оксо-L-пролин, рибитол, сорбопираноза, тетрадекан, тетрадекановая кислота, углеводороды нефти, эйкозановая кислота, эритритол.

Сравнительный анализ содержания органических веществ между акваториальными и береговыми постами (внутри одного водного объекта), а также акваториальными постами одного водохранилища говорит о неравномерности распределения загрязнений между берегом и акваторией и по площади снежного покрова самих водных объектов.

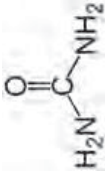




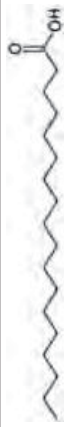


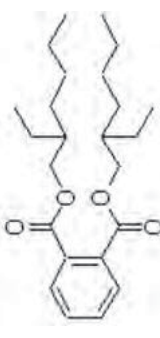
#### *Оценка биологической активности обнаруженных органических веществ*

Для всех названных органических соединений в отечественной и аналогичной доступной нам зарубежной нормативной документации не представлены ПДК и, следовательно, сложно говорить об их токсикологической опасности без дополнительных расчетов и поисков. Поэтому вначале все обнаруженные органические соединения были виртуально проведены через последовательность информационных массивов, представленную на *рис. 3*. При проведении веществ через регистры свойств химических соединений рассматривались опасность или безопасность этого соединения. Частично результаты представлены в *табл. 1*.



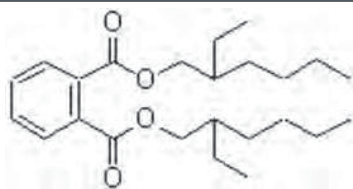
Таблица 1

Некоторые органические вещества, обнаруженные в снежном покрове исследованных водных объектов и их биологическая активность по данным регистров

№ п/п	Вещество (№ CAS)	Химическая структура	Место обнаружения (водный объект)	Название регистра	Биологическая активность
1	Мочевина (57-13-6)		р. Москва, Истринское вдхр.	Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) – <a href="http://www.chemexper.com/">http://www.chemexper.com/</a>	Сильный раздражитель кожного покрова и глаз, может быть причиной желудочно-кишечного расстройства, нарушения сердечной деятельности
2	Олеиновая кислота (112-80-1)		р. Москва	Тот же	Сильный раздражитель кожного покрова и глаз, респираторный раздражитель с сильным кашлем и затруднением дыхания
3	Гексадекановая кислота (57-10-3)		Истринское вдхр.	Тот же	Та же
4	9,12-октадекадиеновая кислота (60-33-3)		Истринское вдхр., Ивановское вдхр.	Тот же	Та же
5	Тетрадекановая кислота (544-63-8)		Ивановское вдхр.	Тот же	Та же
6	Октадекановая кислота (7-11-4)		р. Москва	Тот же	Та же
7	Тетрадекан (629-59-4)		Истринское вдхр., Ивановское вдхр.	Тот же	Та же
8	Диэтиленгликоль (111-46-6)		Истринское вдхр., Ивановское вдхр.	Тот же	Та же
9	Бис (2-этилгексил) фталат (8033-53-2)		Истринское вдхр.	Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) – <a href="http://www.chemexper.com/">http://www.chemexper.com/</a> International Agency for Research on Cancer (IARC) – Summaries & Evaluations – <a href="http://www.inchem.org/pages/iarc.html">http://www.inchem.org/pages/iarc.html</a>	Высокоокисное соединение и канцероген для животных и возможный канцероген для человека, снижает рождаемость, причиняет вред плоду в процессе эмбрионального развития

## Таблица 2

Пример расчетной оценки биологической активности вещества, обнаруженного в снежном покрове (расчет по программе PASS, расчет ограничен 10-ю наиболее вероятными видами активности)

Бис (2-этилгексил) фталат (CAS номер: 117-81-7) – Di(2-ethylhexyl) phthalate	
	
Activity Prediction	
28 Substructure descriptors; 0 new.	
Toxic	
Embryotoxic	
Teratogen	
Carcinogenic	
Skin irritative effect	
Carcinogenic, female mice	
Carcinogenic, female rats	
Carcinogenic, male mice	
Carcinogenic, male rats	
Non mutagenic, Salmonella	
Skin irritation, weak	
Carcinogenic, group 3	
Eye irritation, inactive	
1710 Possible activities at Pa > 70 %	
Pa* Pi* for Activity:	
0,942	0,009 Transferase stimulant
0,923	0,002 Cutinase inhibitor
0,885	0,008 Sugar-phosphatase inhibitor
0,872	0,011 Alkenylglycerophosphocholine hydrolase inhibitor
0,869	0,010 Antiseborrheic
0,858	0,022 Retinal oxidase inhibitor
0,839	0,006 Acetylerase inhibitor
0,837	0,006 Antiinflammatory, pancreatic
0,846	0,022 Ubiquinol-cytochrome-c reductase inhibitor
0,827	0,005 Lipid metabolism regulator

\* Pa и Pi – соответственно, вероятности наличия и отсутствия данного вида активности.

Был также проведен расчет их БА по программе PASS [2-4]. Пример такого расчета для одного из веществ представлен в *табл. 2* в том виде, в котором эти активности представляет программа, с указанием вероятности наличия (Pa) данного вида активности и ее отсутствия (Pi).

Оценка БА была произвольно ограничена 10-ю наиболее вероятными видами активности. Анализ расчетных характеристик показывает, что все обнаруженные органические соединения обладают видами БА,

которые при взаимодействии с соответствующими мишенями живого организма способны вызвать нежелательный эффект. Разумеется, это заявление носит принципиальный, а не фактический характер – реальные действующие концентрации этого вещества в воде после таяния снега неизвестны.

Этот расчет показал большое разнообразие активностей как для одного вещества, так и для всей их совокупности. Так, например, диэтиленгликоль на организменном уровне обладает репродуктивной дисфункцией, а на молекулярном уровне является ингибитором сахаро-фосфатазы, НАДФН-пероксидазы, кофермента Q восстановленного цитохрома С редуктазы, а также субстратом алкогольдегидрогеназы. Левоглюкозан на уровне организма может способствовать предотвращению рестеноза, на клеточном уровне может негативно воздействовать на различные клетки организма, в том числе на опухолевые, а на молекулярном уровне является ингибитором бета-амилазы и сахаро-фосфатазы и стимулятором каспазы 9 и 8 и т. д.

Обнаруженные вещества анализировались по синонимической базе данных *ChemIDplus*. Некоторые вещества при этом были идентифицированы по их функциональному назначению, включая лекарственные функции.

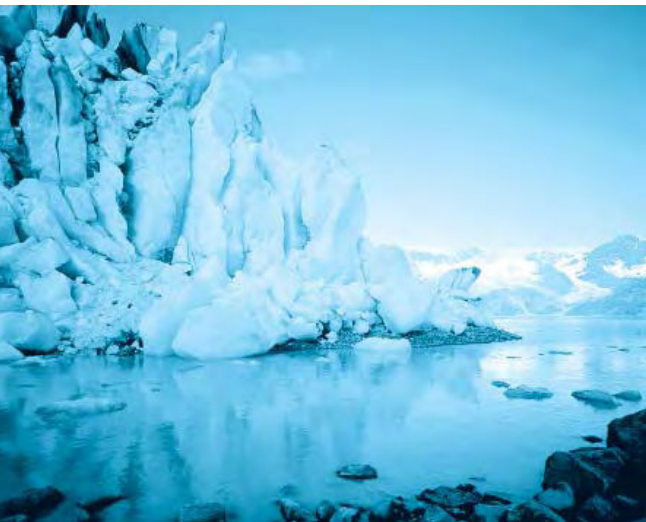
Так как вся эта работа носит, прежде всего, методический характер, подробно результаты определения БА веществ в данном сообщении не рассматриваются.

## Заключение

**В** процессе работы была разработана и апробирована оригинальная технология оценки загрязнения снежных покровов водных объектов и территории их водосбора, представляющая последовательность операций от отбора снеговых проб пробоотборником новой конструкции до расчета БА органических ксенобиотиков. Применение этой технологии проиллюстрировано на примере анализа снежного покрова некоторых водных объектов. Расчеты БА органических веществ, загрязняющих снежный покров, равно как и их виртуальное проведение через систему информационных массивов, характеризующих тип их опасности, были впервые использованы в мировой и отечественной практике.

В совокупности результаты аналитического обзора, экспериментальных исследований и теоретических расчетов БА веществ, загрязняющих снежный покров, свидетельствуют о потенциально возможном вкладе органических





ких ксенобиотиков в суммарные экологические риски, генерируемые загрязнениями водных объектов. Разумным представляется ведение мониторинга снежного покрова как на акватории водного объекта, так и на территории водосбора, поскольку накопление токсичных веществ снегом и их обнаружение позволяют предсказать появление соответствующих токсикантов в воде и установить приоритеты слежения за такими веществами в сезоны, когда снежный покров отсутствует. Кроме того, подобный мониторинг позволит оценить вклад атмосферных переносов и соответствующих выпадений загрязняющих веществ, а также с помощью различных экспериментальных и модельных подходов выявить источники такого загрязнения и инициировать меры по снижению негативного влияния подобного источника.

*Авторы благодарят заведующего отделом биоинформатики Института биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАНХ д.б.н., проф. В.В. Поройкова и старшего научного сотрудника этого отдела к.б.н. Т.А. Глорiovу за методическое содействие и непосред-*

*ственное участие в проведении расчетов, генерального директора МГУП «Мосводоканал» к.т.н. С.В. Храменкова и начальника управления новой техники и системного развития МГУП «Мосводоканал» к.т.н. М.Н. Козлова за общую постановку проблемы, связанной с обнаружением ксенобиотиков и оценкой их опасности, заведующего лабораторией охраны вод Института водных проблем РАН д. ф.-м. н., проф. Е.В. Веницианова за общее содействие в проведении работы, инженеров АНО «Институт экологических технологий и систем управления «ЭСКОС»» А.А. Магомедова и Е.А. Романова за проведение пробоотбора на водных объектах в зимних условиях, а также участвовавшего в их работе студента кафедры экологии и управления водными ресурсами Экологического факультета Российского университета дружбы народов А.Ю. Савека.*

#### **Литература**

1. Баренбойм Г.М., Чиганова М.А., Авандеева О.П. Методические аспекты анализа загрязнений снегового покрова в связи с их влиянием на качество природных вод. Часть 1. Аналитический обзор // Вода: Химия и Экология, 2010. № 11 С. 13-23
2. Poroikov V., Filimonov D. PASS: Prediction of Biological Activity Spectra for Substances // Predictive Toxicology, 2005. P. 459-478.
3. Филимонов Д.А., Поройков В.В. Прогноз спектров биологической активности органических соединений // Российский химический журнал, 2006. № 50 (2). С. 66-75.
4. Filimonov D.A., Poroikov V.V. Probabilistic approach in activity prediction // Chemo informatics Approaches to Virtual Screening. Cambridge (UK): RSC Publishing, 2008. P. 182-216.

G.M. Barenboym, M.A. Chiganova, O.P. Avandeeva

## SNOW COVER CONTAMINATION AND ITS INFLUENCE ON WATER QUALITY. Part 2. EXPERIMENTAL STUDY

Estimation of organic compound bioactivity based on pollution study algorithm of snow cover has been carried out. Examination of the results

obtained enabled to refine the existing algorithm, and propose actions focused on reduce of contaminated snow cover impact on water subjects.

**Key words:** snow cover, snow cover pollution, calculation of the biological activity of organic xenobiotics

# ОСОБЕННОСТИ водоподготовки при получении ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ для Южно-Украинской АЭС

**Обсуждаются особенности водоподготовки при получении технической воды для Южно-Украинской АЭС. Высокая минерализация исходной природной воды затрудняет получение технической воды требуемых характеристик. Снижение содержания растворенных веществ достигается применением трехступенчатой системы обессоливания воды, повышением расхода ионообменных смол и реагентов, использующихся для регенерации фильтров. Для снижения расхода этих реагентов и продления срока службы ионообменных смол предложено выдерживать их перед регенерацией в течение 15-20 мин. в 1,5 % водном растворе тетрабората натрия.**

## Введение

**В**ода является самым распространенным материалом, применяемым почти во всех отраслях промышленности, в частности, в теплоэнергетике. Однако непосредственное использование природных вод для промышленных и бытовых нужд является в большинстве случаев неприемлемым из-за разного рода содержащихся в них примесей. Существует несколько классификаций природных вод, основанных на составе и количестве содержащихся в них примесей. Простейшая классификация основана на интегральном содержании в природной воде минеральных солей. Также используется классификация вод по преобладающему в них иону. В практике водоочистки наиболее часто встречается разделение примесей природных вод по степени их дисперсности: истинно-растворенные, коллоидно-дисперсные и грубодисперсные. Иногда отдельно рассматриваются растворенные в воде газы [1].

При выборе методов очистки природных вод необходимо учитывать фазово-дисперсное состояние и солесодержание очищаемых вод. Как правило, при очистке вод применяется следующая последовательность методов: сначала удаляются грубодисперсные примеси, затем коллоидно-дисперсные, и на пос-

ледней стадии удаляются истинно-растворенные вещества.

Особенно высокие требования к потребляемой воде предъявляет теплоэнергетическое производство. На АЭС вода используется как рабочее тело и как теплоноситель. Эффективность передачи тепловой энергии и последующего ее превращения в механическую энергию определяется чистотой контактирующих с водой и паром поверхностей металла. Образование отложений различных веществ на теплопередающих поверхностях приводит к ухудшению теплопередачи. Для повышения эффективности работы основного оборудования необходимо максимально снижать концентрации в питательной воде и добавочной воде растворенных и взвешенных веществ, а также агрессивных агентов, вызывающих коррозию металла.

Первое условие требует удаления присутствующих в природных водах примесей, находящихся в грубодисперсном и коллоидном состояниях, а также растворенных солей, которые при нагревании воды образуют малорастворимые соединения. Второе условие требует максимально полного удаления растворенных в воде агентов коррозии и создания условий наибольшей сохранности металла основного и вспомогательного оборудования. Современные методы очистки природных вод позволяют обеспечить выполнение вышеперечисленных условий, гарантирующих длительную безаварийную работу оборудования АЭС.

При эксплуатации электростанций имеются внутростанционные потери пара и конденсата – в турбоагрегатах, при парении из концевых лабиринтовых уплотнений с выпаром паровых эжекторов, с отсосом паровоздушной смеси на водоструйные эжекторы; в термических деаэраторах – с выпаром в атмосферу; в пробоотборных точках – с конденсатом и водой; в баках, насосах, трубопроводах при переливе, испарении горячей воды, просачивании воды через сальники,

**Г.В. Жданова\***,  
кандидат технических наук, заведующая кафедрой, Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

**Ю.Л. Ковальчук**,  
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (ИПЭЭ РАН)

\* Адрес для корреспонденции: zhdan54@list.ru

фланцы и т.п. Потери пара и конденсата восполняются добавочной водой.

Требования к качеству добавочной воды, а также производительность водоподготовительных установок электростанций определяются водными балансами и условиями использования воды, стремлением предотвратить протекание процессов, нарушающих нормальную работу теплоэнергетического оборудования. Степень очистки добавочной воды обуславливается строгим нормированием одного или нескольких показателей. Согласно нормативным документам электропроводность химвобессоленной воды должна быть не выше 0,3 мкСм/см. Чтобы достигнуть такой чистоты, обычно применяют трехступенчатое обессоливание с предварительной очисткой природной воды.

#### *Общая схема организации водоподготовки на Южно-Украинской АЭС*

Добавочную воду на Южно-Украинской АЭС (ЮУ АЭС) готовят на водоподготовительной установке из исходной природной воды р. Южный Буг и Ташлыкского водохранилища.

Р. Южный Буг характеризуется высокой минерализацией, жесткость в летне-осеннюю межень достигает 10,2 мг-экв/л. В паводок общая минерализация воды пруда-охла-

#### **О.П. Полтаруха,**

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (ИПЭЭ РАН)

#### **Ю.В. Толстенко,**

кандидат химических наук, старший преподаватель, Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

дителя достигает 5790 мг/л. Вода, как правило, содержит органические вещества планктонного происхождения. В период весеннего половодья возможно также поступление гумусовых веществ. Органические загрязнения могут находиться в виде взвесей, коллоидов и истинных растворов. В период половодья наблюдается превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) по содержанию органического фосфора, по-видимому, за счет бытовых стоков (удобрений). Содержание аммонийного и нитратного азота обычно не превышает ПДК. Средние значения показателей воды р. Южный Буг в районе ЮУ АЭС и пруда-охладителя в сопоставлении с ПДК приведены в *табл. 1*.

На *рис. 1* приводится широко используемая схема получения добавочной воды, применяемая на ЮУ АЭС.

Подготовка подпиточной воды блоков ведется на станции химводоочистки (ХВО), включающей систему предварительной очистки воды в две стадии – известкование с коагуляцией в осветлителях и осветление воды на механических фильтрах, а также систему обессоливания на ионообменных фильтрах по схеме НП-Н1-А1-Н2-А2 (расшифровку см. в разделе Особенности системы обессоливания воды на Южно-Украинской АЭС) с окончательным обессоливанием на фильтрах смешанного действия (ФСД) с внутренней регенерацией. Проектная мощность ХВО составляет 315 м<sup>3</sup>/час обессоленной воды и 500-550 м<sup>3</sup>/час осветленной воды.

Первая ступень Н-катионирования предназначена для обмена всех катионов, содержащихся в фильтруемой воде, на катион водорода, содержащийся в Н-катионите. Первая ступень анионирования, проводимая слабоосновным анионитом, имеет целью обмен анионов сильных кислот, образовавшихся при Н-катионировании, на гидроксильные ионы, содержащиеся в анионите.

Вторая ступень Н-катионирования предназначена для обмена на катион водорода катионов (главным образом натрия), случайно “проскочивших” через Н-катионитный фильтр первой ступени или попавших в фильтрат из фильтров со слабоосновным анионитом вследствие его старения или недостаточно хорошей отмывки после регенерации. Вторая ступень анионирования, проводимого сильноосновным анионитом, имеет целью обмен аниона кремниевой кислоты на гидроксильный ион, содержащийся в анионите. Одновременно с этим происходит поглощение свободной углекислоты, а также незначительного проскока анионов сильных кислот через анионитный фильтр первой ступени.



**Таблица 1**

Химический состав воды р. Южный Буг и Ташлыкского водохранилища

Ингредиент	Единица измерения	ПДК	Место отбора (приводятся средние значения)		
			Южный Буг	Пруд-охладитель (Ташлыкское водохранилище)	
Запах	балл	1	1	1	
Прозрачность	см	30	26	26	
O <sub>2</sub>	мг/дм <sup>3</sup>	4-6	13,9	10,8	
РН	ед,	6,5-8,5	8,29	8,52	
Щелочность общая	мг-экв/дм <sup>3</sup>	н/р	5,53	5,19	
Жесткость общая	мг-экв/дм <sup>3</sup>	н/р	6,6	9,1	
Анионы	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	н/р	322	289
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	100	68	349
	Cl <sup>-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	300	45	141
Катионы	Ca <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	180	79	53
	Mg <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	50	32	77
	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	170	32	171
Сухой остаток	мг/дм <sup>3</sup>	1000	580	1072	
Биогенные вещества	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,5	0,25	0,28
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,08	0,022	0,01
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	40	5,38	3,0
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,17	0,36	0,34
	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	Не нормируется	7,2	6,3
БПК	мг/дм <sup>3</sup>	3,0	2,3	2,3	
Перманганатная окисляемость	мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	15	8,2	6,5	
Нефтепродукты	мг/дм <sup>3</sup>	0,05	0,034	0,026	
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	0,25	17,4	14,5	
Fe <sub>общ</sub>	мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,19	0,15	

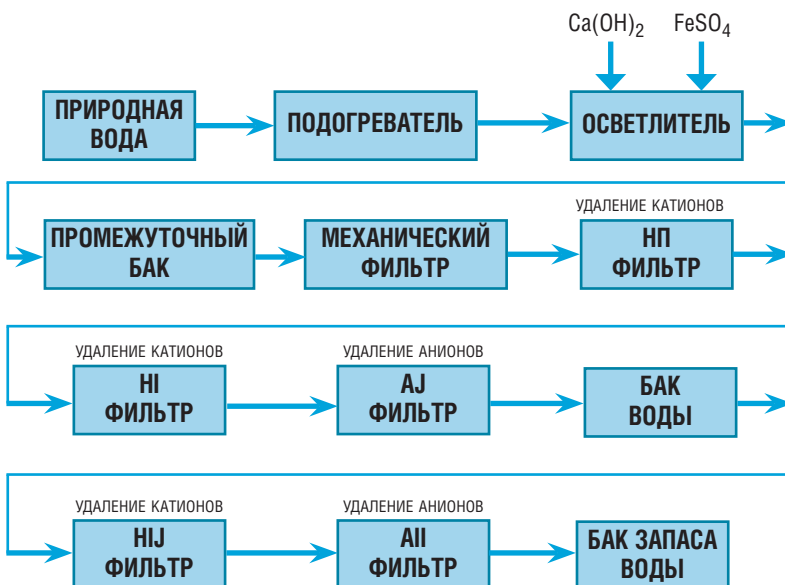
Третья ступень Н-катионирования служит для обмена на катион водорода катионов натрия, которые могут попасть в фильтрат из фильтра с сильноосновным анионитом вследствие преждевременного включения недостаточно отмытого фильтра в работу после его регенерации или вследствие старения анионита. Третья ступень анионирования, проводимого с помощью слабоосновного или сильноосновного анионита, предназначается для улавливания продуктов растворения сульфокатионитов (органических сульфокислот), а также остатков серной кислоты при недостаточно тщательной отмывке Н-катионитного фильтра третьей ступени после его регенерации.

*Особенности системы обессоливания воды на Южно-Украинской АЭС*

На ЮУ АЭС система обессоливания добавочной воды размещена в фильтровальном зале помещения станции химводоочистки. Система обессоливания представляет собой ряд параллельно работающих цепочек, каждая из которых состоит из:

- ◆ предвключенного Н-катионитного фильтра (НП);
- ◆ Н-катионитного фильтра первой ступени (Н1);
- ◆ ОН-анионитного фильтра первой ступени (А1);
- ◆ Н-катионитного фильтра второй ступени (Н2);
- ◆ ОН-анионитного фильтра второй ступени (А2);
- ◆ бака частично-обессоленной воды (БДВ);
- ◆ насосов бака частично-обессоленной воды (НДВ).

Из-за высокой минерализации природной воды, используемой для получения технической воды на ЮУ АЭС, после второй ступени очистки глубина обессоливания все еще не соответствует требованиям к воде, пригодной для подпитки контуров энергоблоков. В связи с этим для подготовки технической воды на ЮУ АЭС дополнительно используются ФСД, которые предназначены для получения глубоко обессоленной воды путем удаления из обессоленной воды, полученной на цепочках обессоливания, микроколичеств всех катионов и анионов в смешанном слое



← *Рис. 1.* Принципиальная схема приготовления добавочной воды на ЮУ АЭС.

Н1 – Н-катионитный фильтр первой ступени; А1 – ОН-анионитный фильтр первой ступени; Н2 – Н-катионитный фильтр второй ступени; А2 – ОН-анионитный фильтр второй ступени.

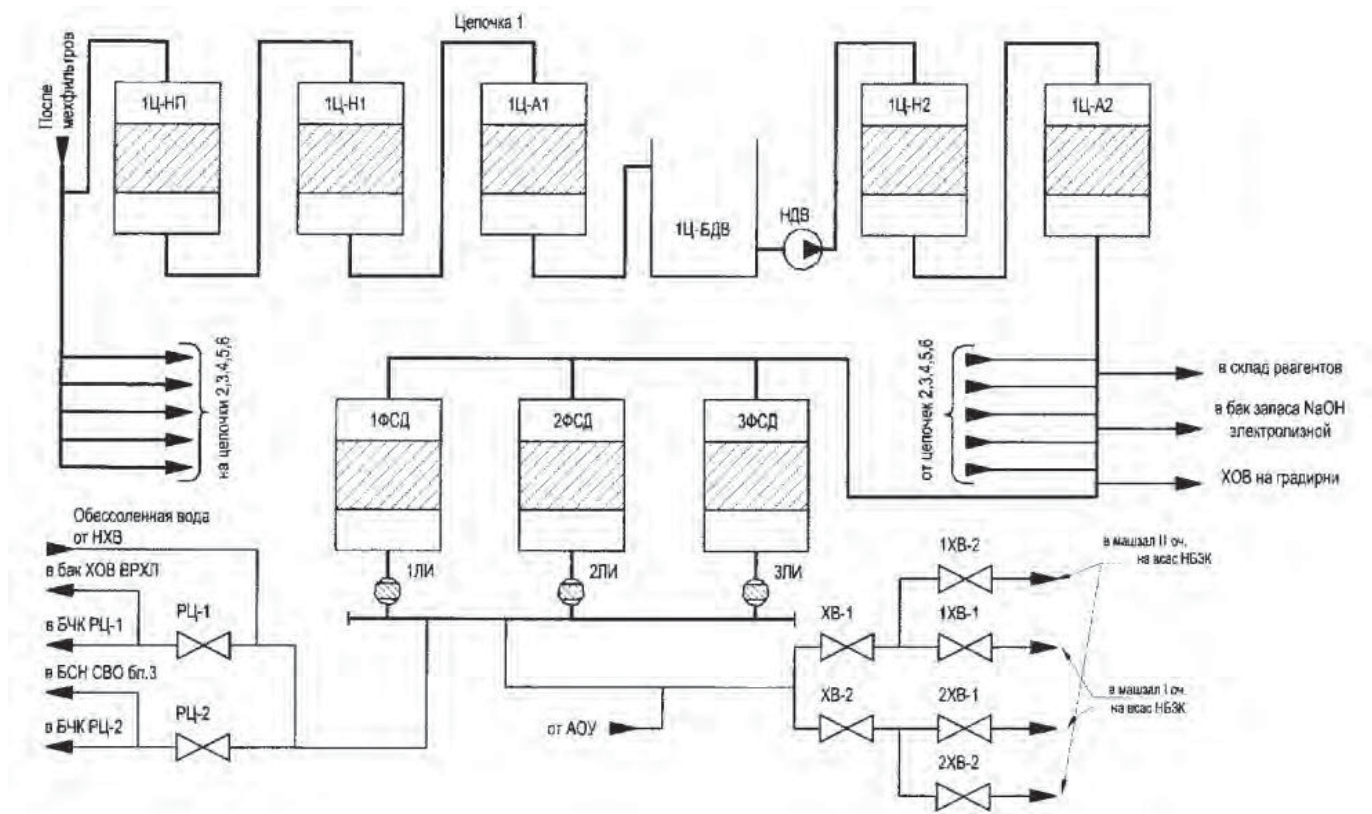
загрузки. Загрузка всех ФСД состоит из сильнокислотного катионита КУ-2-8 и высокоосновного анионита АВ-17-8.

Пройдя цепочку, вода направляется на третью ступень обессоливания – ФСД, после которой установлены ловушки зернистого материала Обессоленная добавочная вода подается в баки запаса конденсата ТЦ-1,2, в РЦ-1,2, на подпитку градирен, электролизную, а также на собственные нужды химводоочистки, блочной обессоливающей установки и спецводоочистки. Арматура для обслуживания компонентов системы расположена в обвязке, в непосредственной близости каждого компонента системы. Баки, входящие в систему обессоливания, размещены на площадке бакового хозяйства. Принципиальная схема установки обессоливания воды представлена на *рис. 2*.

**Ключевые слова:**

водоочистка, обессоливание, техническая вода в теплоэнергетике

Часто, несмотря на повышенный расход реагентов на регенерацию фильтров, качество обессоливания не соответствует требованиям нормативной документации. Это зачастую связано с тем, что вода на выходе из осветлителей имеет относительно высокую остаточную жесткость – 1,8 мг-экв/дм<sup>3</sup>, что приводит к увеличению ионной нагрузки на последующие ступени обессоливания и значительному увеличению расхода реагентов на регенерацию фильтров. Другая причина связана с блокированием бактериальной пленкой, развивающейся внутри материала фильтров, функциональных групп ионообменной смолы. При этом скорость обмена неорганических ионов из обрабатываемой воды уменьшается. Проскок ионов-загрязнителей возрастает с увеличением степени загрязнения смолы и происходит бактериальное отравле-



**Рис. 2.** Принципиальная схема установки обессоливания воды на Южно-Украинской АЭС.

- 1Ц-НП – 1 цепочка-предвключенный Н-катионитный фильтр;
- 1Ц-Н1 – 1 цепочка-Н-катионитный фильтр первой ступени;
- 1Ц-Н2 – 1 цепочка-Н-катионитный фильтр второй ступени;
- 1Ц-А1 – 1 цепочка-ОН-анионитный фильтр первой ступени;
- 1Ц-А2 – 1 цепочка-ОН-анионитный фильтр второй ступени;
- 1Ц-БДВ – бак декарбонизированной воды;
- ФСД – фильтр смешанного действия;
- НХВ – насос химобессоленной воды;
- НДВ – насос декарбонизированной воды;
- ХОВ – химобессоленная вода;

- ВРХЛ – водно-радиохимическая лаборатория;
- БЧК – бак чистого конденсата;
- РЦ-1(2) – арматура на линии подачи ХОВ в реакторное отделение 1(2) очереди;
- ЛИ – ловушка ионитов;
- ХВ-1(2) – арматура на линии подачи ХОВ в турбинное отделение (БЗК 1(2) очереди);
- БСН СВО бл. 3 – бак собственных нужд спецводоочистки блока 3;
- АОУ – автономная обессоливающая установка;
- НБЗК – насосы бака запаса конденсата.

ние ионитных смол, часто необратимое [2]. Низкая стойкость ионитов обусловлена их углеводородным составом [3, 4].

Для предотвращения бактериального отравления ионитных смол авторами предложено перед регенерацией проводить дополнительную выдержку в течение 15-20 мин в 1,5 % растворе тетрабората натрия с последующей отмывкой водой. Ранее этот метод был обоснован лабораторными исследованиями. Применение данного метода в реальных условиях ЮУ АЭС показало его высокую эффективность. При этом не только значительно (на 20-25 % для катионитов и на 30-35 % для анионитов) повышался срок службы ионообменных смол, но и в 1,2-4,4 раза увеличивался срок эксплуатации металлоконструкций, сообщающихся с технической водой, что было связано с подавлением бактериальной флоры, вызывающей биологическую коррозию [2].

## Заключение

Таким образом, особенности водоподготовки при получении технической воды для Южно-Украинской АЭС связаны с высокой минерализацией исходной природной воды р. Южный Буг и пруда-охладителя. Это обуславливает необходимость применения трехступенчатой системы обессоливания воды, повышение расхода ионообменных смол и реагентов, используемых для регенерации фильтров. С целью снижения расхода этих реагентов и продления срока службы ионообменных смол предложено выдерживать их перед регенерацией в течение 15-20 мин в 1,5 % растворе тетрабората натрия с последующей отмывкой водой.



## Литература:

1. Кишневский В.А. Современные методы обработки воды в энергетике // Одесса: Изд-во Одесского государственного политехнического университета, 1999. 196 с.
2. Жданова Г.В. Биологическая коррозия конструкционных материалов предприятий атомной энергетики / Жданова Г.В., Ковальчук Ю.Л. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 3. С.36-40.
3. ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Методы определения статистической обменной емкости // М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. 6 с.
4. Овсянников А.И. Изменение электрокинетических свойств фильтрующих загрузок при очистке воды от дисперсных продуктов коррозии / Овсянников А.И., Шибков С.Н., Зотов А.С. // Межвуз. сб. науч. тр. Исследование по химии и применению радиоактивных веществ. Л.: Изд-во Ленинградского технологического института, 1986. С. 112-118.

G.V. Zhdanova, Yu.L. Kovalchuk, O.P. Poltarukha, Yu.V. Tolstenko

## WATER TREATMENT FEATURES AT TECHNICAL WATER MANUFACTURING FOR SOUTH UKRAINIAN ATOMIC POWER STATION

Features of water treatment at manufacturing of technical water for the South Ukrainian atomic power station are discussed. The high mineralization of initial natural water complicates the manufacturing of technical water of demanded characteristics. Decrease of the

dissolved substances concentration is reached by application of water desalting three-stage system, and increase in expenses of ion-exchange resin and the reagents used for regeneration of filters. For decrease in the expenses of these reagents and the prolongation of ion-exchange resin

service life it is offered to maintain them before regeneration within 15-20 minutes in 1.5 % water solution of sodium tetraborate.

**Key words:** water treatment, deionization, technical water in heat-power engineering

# ОЦЕНКА УСЛОВИЙ процесса биофильтрации сточных вод для глубокого удаления соединений **АЗОТА И ФОСФОРА**

**В статье представлены результаты комплексной очистки коммунально-бытового стока от соединений углерода, азота и фосфора в процессе биофильтрации. В ходе экспериментальных исследований были изучены закономерности биотрансформации соединений азота, а также оценена возможность протекания денитрификации и дефосфотации в аэрируемом секционированном реакторе с прикрепленной биомассой.**

## Введение

**В** современных условиях развитие технологий биологической очистки коммунально-бытовых стоков характеризуется поиском и созданием новых технологий удаления биогенных элементов [1-4]. Установлено, что удаление из сточных вод одного из основных биогенных элементов, например азота или фосфора, приводит к предотвращению процесса цветения воды в водоеме, куда сбрасываются эти сточные воды [4]. Однако перед очистными сооружениями ставятся задачи достижения установленных жестких норм на сброс в водоемы загрязняющих веществ, что предполагает организацию эффективной комплексной очистки сточных вод от углерода, азота и фосфора.

Традиционными процессами биотрансформации соединений азота на очистных сооружениях являются нитрификация и денитрификация. Нитрификация успешно протекает в биофильтрах благодаря иммобилизации медленно растущих и чувствительных к условиям среды нитрифицирующих микроорганизмов, а протекание денитрификации в биофильтре является возможным благодаря наличию анаэробных микрозон в структуре биопленки и реактора. Согласно литературным данным биологическая дефосфотация протекает при сочетании анаэробных и аэробных условий в биологических реакторах со взвешенной биомассой [4, 5].

**Т.В. Кирилина\***,  
аспирант кафедры  
промышленной  
биотехнологии  
Казанского  
государственного  
технологического  
университета

**А.С. Сироткин**,  
доктор технических  
наук, профессор,  
зав. кафедрой  
промышленной  
биотехнологии  
Казанского  
государственного  
технологического  
университета

**Л.И. Сейтвапова**,  
студент кафедры  
промышленной  
биотехнологии  
Казанского  
государственного  
технологического  
университета



Цель данной работы заключалась в оценке эффективности комплексного удаления соединений углерода, азота и фосфора в процессе биофильтрации коммунально-бытового стока.

Экспериментальные исследования предполагали решение следующих задач:

- ♦ организация процесса биофильтрации;
- ♦ оценка эффективности удаления органических веществ в процессе биофильтрации;
- ♦ анализ биотрансформации соединений азота в биофильтре;
- ♦ анализ протекания биологической дефосфотации сточной воды в реакторе с прикрепленной биомассой.

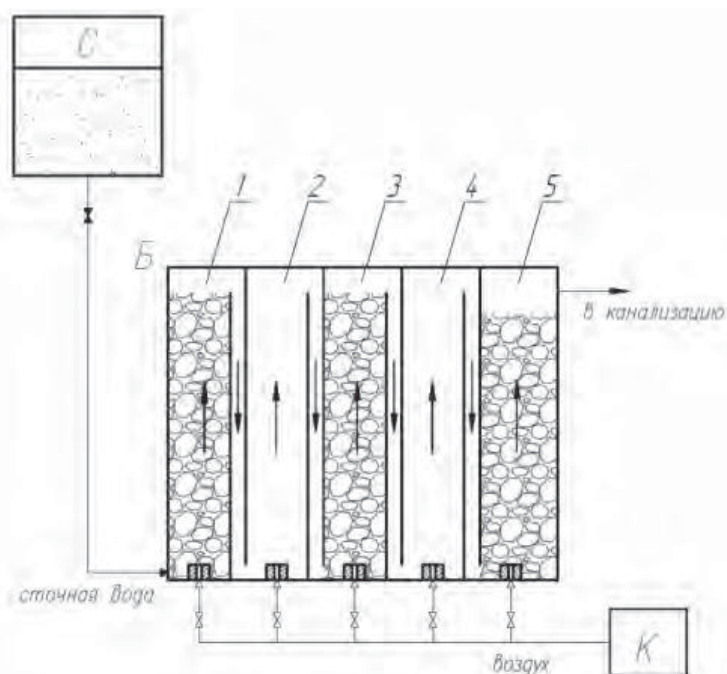
## Материалы и методы исследования

**И**сследования удаления биогенных элементов из сточных вод в процессе их биофильтрации проводились на модельной пилотной установке – секционированном биофильтре, разработанном, изготовленном и смонтированном ООО ПКФ «ВЭКО» (г. Казань) (рис. 1) [6].

\* Адрес для корреспонденции: tvkirilina@mail.ru

Первая, третья и пятая, финальная, секции биофильтра были заполнены фильтрующим материалом, в качестве которого выступал керамзит различных фракций с диаметром зерна от 5 до 20 мм. Вторая и четвертая секция биофильтра являлись промежуточными резервуарами, незаполненными фильтрующим материалом. Вода поступала снизу в 1-ю секцию и проходила все секции биофильтра последовательно. Помимо основной функции носителя закрепленной биомассы керамзит в финальной секции биофильтра выполнял функцию механического фильтра. Для инокуляции биофильтра и накопления биомассы на керамзите в систему подавалась сточная вода смешанного хозяйственно-бытового стока очистных сооружений канализации типового населенного пункта. По завершении пускового периода работы биофильтра на очистку поступал модельный раствор сточной воды, физико-химическая характеристика которого представлена в табл. 1 [7].

В процессе экспериментальных исследований гидравлическое время пребывания сточной воды в системе варьировалось в диапазоне от 6 до 7 ч. Выбор этого значения определялся ранее проведенными исследованиями, согласно которым наибольшая эффективность процесса очистки сточной воды по ХПК и аммонийному азоту соответствовала времени пребывания воды в системе, равном 6 ч [6].



**Рис. 1.** Экспериментальная биофильтрационная установка: Б – биофильтр; 1, 2, 3, 4 и 5 – секции биофильтра; С – емкость-сборник поступающих на очистку сточных вод; К – компрессор для аэрации.

**Чан Тхай Ха,**

студент кафедры  
промышленной  
биотехнологии  
Казанского  
государственного  
технологического  
университета

**Он Нгуен  
Хай Куинь,**

бакалавр кафедры  
промышленной  
биотехнологии  
Казанского  
государственного  
технологического  
университета

**Таблица 1**

Физико-химическая характеристика модельного раствора сточной воды, поступающего на биофильтрацию

Показатели	Количество
рН	6,1-7,3
Температура, °С	23-27
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	116-340
БПК, мг/дм <sup>3</sup>	73-250
аммонийный азот, мг/дм <sup>3</sup>	12,1-33,6
азот нитритов, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,2
азот нитратов, мг/дм <sup>3</sup>	Не обнаружено
фосфаты, мг/дм <sup>3</sup>	8,4-13,4

**Таблица 2**

Концентрация растворенного кислорода в секциях биофильтра при различных режимах аэрации

Место отбора проб (секция)	Концентрация растворенного кислорода, мг/дм <sup>3</sup>	
	аэрация всех секций биофильтра	уменьшение аэрации в 3-й секции биофильтра
1-я	0,1-1,8	
2-я	1,3-2,3	
3-я	3,2-3,4	2,3-2,4
4-я	3,4-3,5	2,9-3,2
5-я	3,4-3,6	

Длительность процесса непрерывной биофильтрации сточных вод в ходе исследований составляла более 100 сут. На протяжении 93 сут эксперимента аэрация секций биофильтра была неизменной, в последующие сутки подача кислорода в 3-ю секцию биофильтра была уменьшена (табл. 2).

Очевидно, что невысокое содержание растворенного кислорода в 1-й и 2-й секциях было связано с его активным потреблением микроорганизмами для окисления органических веществ сточной воды, а также с его ограниченной растворимостью в загрязненной воде, поступающей на очистку в биофильтр.

В процессе непрерывной биофильтрации сточных вод удаление биогенных элементов (углерода, азота и фосфора) оценивалось по следующим параметрам: концентрации органических веществ по показателям химического потребления кислорода (ХПК) и биологического потребления кислорода (БПК), концентрации аммонийного азота, азота нитритов, азота нитратов и фосфатов. В экспериментах использовались стандартные методы определения вышеуказанных показателей.



## Результаты и их обсуждение

Эффективность снижения органических веществ по ХПК независимо от изменения режимов аэрации достигала в среднем 96 %. Значения БПК очищенной воды составляли 0,2-0,6 мг/дм<sup>3</sup>. Согласно результатам эффективности снижения ХПК, более 84 % органических веществ удалялось уже в 1-й секции биофильтра. В результате активного развития биомассы поверхность загрузкиочного материала начальной секции биофильтра была подвержена наибольшему биообрастанию (рис. 2).

Динамика биотрансформации азота в процессе 100-суточной непрерывной биофильтрации сточной воды представлена на рис.3. По истечении 13-х сут от начала эксперимента эффективность удаления аммонийного азота в процессе биофильтрации достига-

### Ключевые слова:

биофильтрация,  
коммунально-  
бытовые сточные  
воды,  
биогенные элементы,  
нитрификация,  
биологическая  
дефосфотация

ла в среднем 97,2 %, а содержание азота нитритов и нитратов в очищенной воде не превышало 10 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3). В процессе очистки сточной воды наблюдалось постепенное накопление азота нитратов в процессе нитрификации: после 1-й секции – до 1,2 мг/дм<sup>3</sup>; после 3-й секции – до 6,7 мг/дм<sup>3</sup>; после 5-й секции – до 9,8 мг/дм<sup>3</sup>. Было выявлено, что на начальном этапе экспериментальных исследований нитриты и нитраты были обнаружены в воде после 3-й и 5-й секции биофильтра, однако по истечении 56 сут непрерывной биофильтрации – после 1-й и 3-й секций, соответственно. Данный факт определен значительным накоплением к 56 сут непрерывного эксперимента гетеротрофных микроорганизмов в 1-й секции реактора, более быстрым исчерпанием органического субстрата и, как следствие, смещением зон развития нитрифицирующего микробиоценоза в начальные секции биофильтра.

Кинетика концентрации различных форм азота в ходе эксперимента свидетельствует об ассимиляции аммонийного азота для клеточного роста, протекании нитрификации и, возможно, денитрификации. Возможность протекания денитрификации в условиях аэрируемого фильтра подтверждается ранее проведенными экспериментальными исследованиями периодического культивирования образцов биопленки из различных секций биофильтра в анаэробических условиях [6]. Кроме того, на завершающем этапе настоящих экспериментальных исследований была осуществлена рециркуляция части потока очищенной сточной воды в 1-ю секцию биофильтра. Объем рециркулирующего потока составлял 25 % от объема поступающей воды. Анализ кинетики нитратов свидетельствовал о снижении концентрации азота нитратов в воде в 1-й секции биофильтра с 1,5 мг/дм<sup>3</sup> до 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, что подтверждает протекание процесса денитрификации в начальной секции аэрируемого биофильтра. В процессе экспериментальных исследований наблюдалось снижение концентрации фосфатов в сточной воде (рис. 4).

На протяжении 93 сут эксперимента концентрация фосфатов имела тенденцию к снижению при прохождении сточной воды от секции к секции биофильтра. Эффективность удаления фосфатов в процессе биофильтрации отмечалась выше 27,4 %, но не превышала 82,1 %. При этом основной вклад в удаление фосфора вносил микробиоценоз 1-й секции, после прохождения которой концентрация фосфатов уменьшалась в среднем на 6,2 мг/дм<sup>3</sup>. Согласно литературным данным к фосфорнакапливающим микроорганизмам

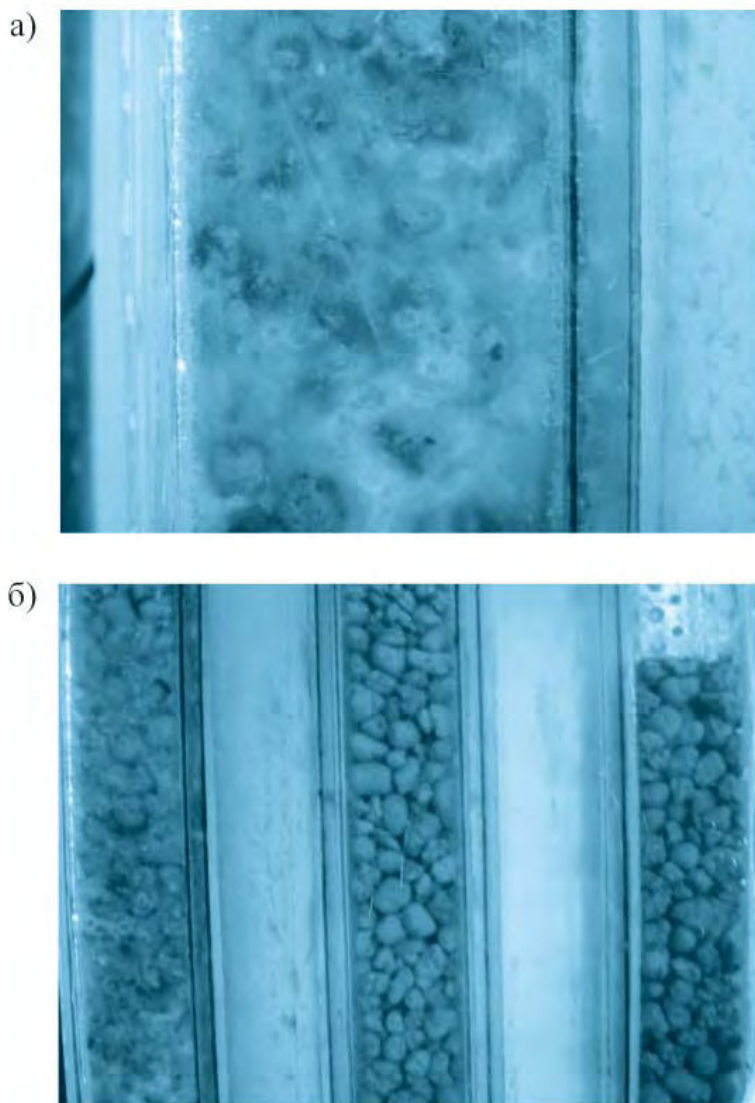
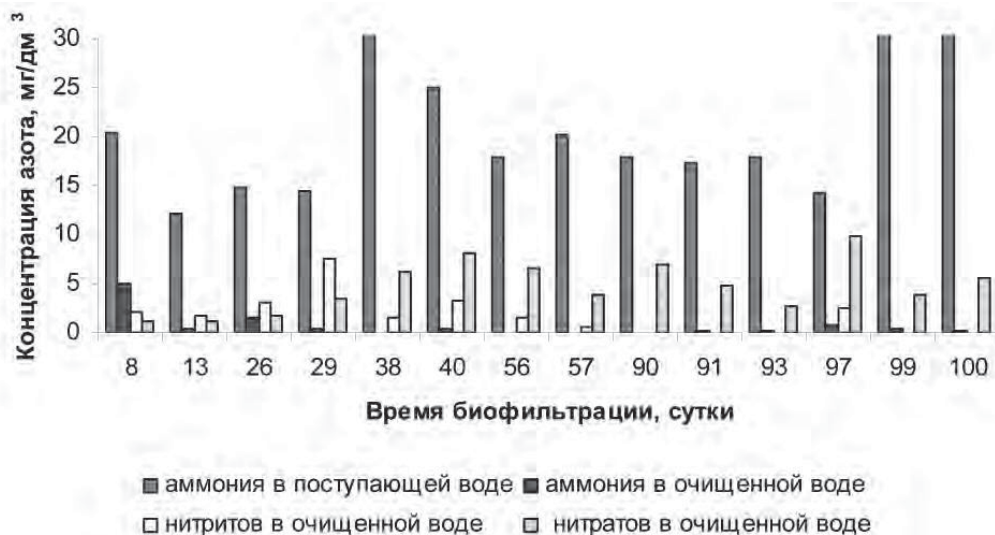


Рис. 2. Внешний вид биофильтра: а) биообрастание керамзита в 1-й секции; б) биообрастание керамзита в 1-й, 3-й и 5-й секциях биофильтра.



**Рис. 3.** Кинетика концентрации азота в процессе биофильтрации сточной воды.

относятся широко распространенные в составе микробных агрегатов очистных сооружений бактерии родов *Pseudomonas*, *Aerobacter*, *Beggiatoa*, *E.coli*, *Aeromonas*, *Zoogloea ramigera*, а также реже встречающиеся бактерии родов *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Moraxella*, *Mycobacterium* и многие другие. Кроме того, установлено, что нитрифицирующие бактерии также способны накапливать полифосфаты в составе метакроминовых гранул [4]. Поэтому следует предположить, что высокая биологическая активность гетеротрофных микроорганизмов, доступность органического субстрата, а также наличие в аэрируемой секции биофильтра аэробных и анаэробных микрозон вследствие неоднородности распределения концентраций кислорода в фильтрующем слое способствовали протеканию процесса биологической дефосфатации.

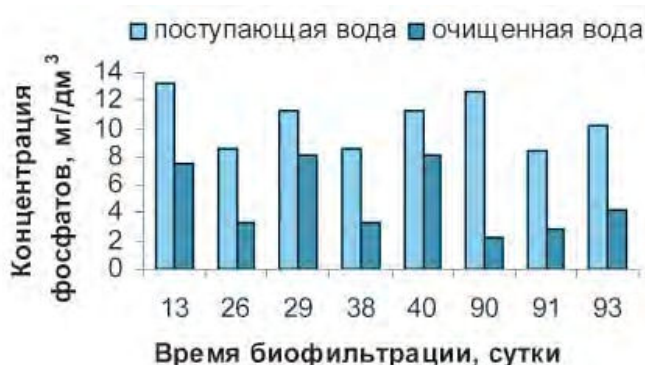
На основании описываемых различными авторами технологических схем дефосфатации в аэротенках предполагалось, что снижение концентрации кислорода в 3-й секции биофильтра приведет к образованию анаэробных микрозон в средней части реактора, создав тем самым условия для стрессирования биомассы в анаэробных условиях с последующим более эффективным поглощением фосфатов в финальной аэрируемой секции биофильтра [1-5]. В процессе экспериментальных исследований было выявлено, что снижение концентрации растворенного кислорода в 3-й секции биофильтра в среднем на 1 мг/дм<sup>3</sup> привело, как и ожидалось, к повышению концентрации фосфатов в 4-й секции биофильтра (рис. 5).

Однако последующего значимого снижения концентрации фосфатов в 5-й аэрируемой секции биофильтра не наблюдалось, что,

вероятно, связано с развитием на заключительных этапах биофильтрации главным образом нитрифицирующей, медленно растущей микрофлоры [8].

### Заключение

Оценка экспериментальных данных процесса очистки коммунально-бытового стока в секционированном биофильтре свидетельствует о высокой эффективности удаления соединений углерода, азота и фосфора. Эффективность очистки по ХПК –



**Рис. 4.** Кинетика концентрации фосфатов в процессе биофильтрации сточной воды.



**Рис. 5.** Кинетика концентрации фосфатов в процессе биофильтрации сточной воды при различных режимах аэрации.



до 98 %, по аммонийному азоту – до 99,9 %, по фосфатам – до 82,1 %.

На основании анализа полученных результатов следует сделать вывод о предпочтении аэробных условий биофильтрации без создания дополнительных анаэробных (аноксических) условий в отдельных секциях биофильтра, поскольку в объеме загрузки аэрируемого биофильтра граничат аэробные и анакисические зоны, которые создают возможность протекания разнообразных процессов, в том числе нитрификации, денитрификации и дефосфотации.

#### *Литература*

1. Баженов В.И. Проектирование современных комплексов биологической очистки сточных вод / В.И. Баженов, А.А. Денисов // Экология и промышленность России. 2009. № 2. С. 26-31.
2. Мишуков Б. Г. Удаление азота и фосфора на очистных сооружениях городской канализации / Б.Г. Мишуков, Е.А. Соловьева //

Приложение к журналу «Вода и экология. Проблемы и решения». СПб.: ЗАО «Водопроект-Гипрокоммунводоканал», 2004. 72 с.

3. Мишуков Б. Г. Технологии и схемы биологического удаления азота и фосфора из городских сточных вод / Б.Г. Мишуков, Е.А. Соловьева, М.П. Попов // Вода: технология. 2007. № 1. С. 15-20.

4. Жмур Н.С. Технологические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.

5. Хенце М. Очистка сточных вод: Пер. с англ./ Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-янсен Й., Арван Э. М.: Мир, 2004. 480 с.

6. Кирилина Т.В. Исследование сообществ азоттрансформирующих микроорганизмов в процессах биофильтрации сточных вод / Т.В. Кирилина, Л.И. Сейтбапова, А.С. Сироткин, Г.И. Шагинурова // Журнал Экологии и промышленной безопасности (Вестник Татарстанского отделения Российской Экологической Академии). Казань. 2009. № 3-4(43-44). С. 55-58.

7. Huber, S.G. Einfluß der Prozeßführung auf Menge und Zusammensetzung von Protein und Polysacchariden im Ablauf von Sequencing-Batch Reactoren // Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft Techn. Univer. München. 1999. Nr. 159. 129 S.

8. Кирилина Т.В. Анализ пространственного распределения микроорганизмов в биофильтре для удаления органических веществ и аммонийного азота / Т.В. Кирилина, Л.И. Сейтбапова, А.С. Сироткин, Г.И. Шагинурова // Материалы Московской международной научно-практической конференции. М.: ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. С. 71-72

T.V. Kirillina, A.S. Sirotkin, L.I. Seytbarova, Chan Tkhai Kha, On Nguen Khay Kuin'

## DOMESTIC WASTEWATER BIOFILTRATION FOR NITROGEN AND PHOSPHOR DEEP REMOVAL

Results of the biofiltration process for domestic wastewater purification from carbon, nitrogen and phosphorous compounds are discussed. During experimental studies nitrogen biotransformation regularities

have been investigated. Possibility of denitrification and dephosphorization processes in aerating section reactor with attached biomass has been estimated.

**Key words:** biofiltration, domestic wastewater, biogenic substances, nitrification, biological removal of phosphor

# УТИЛИЗАЦИЯ углеводородов, смол и асфальтенов нефтеокисляющими **МИКРООРГАНИЗМАМИ** КЕРЧЕНСКОГО ПРОЛИВА

**Исследована биodeградация углеводородов, смол и асфальтенов сырой нефти 14 штаммами нефтеокисляющих микроорганизмов, выделенных в 2007 г. на месте аварийного разлива нефтепродуктов в Керченском проливе Азовского моря. Показано, что все исследованные штаммы утилизируют смолы, содержащиеся в сырой нефти, а подавляющее их большинство деградирует также углеводороды и асфальтены.**

**По суммарной биodeградации сырой нефти лидируют штаммы *Achromobacter xylosoxidans* № 4, 5, 7 и *Acinetobacter calcoaceticus* № 6 и 13.**



## Введение

**О**кисление углеводородов микроорганизмами – ведущий фактор природного процесса деградации нефти [1, 2]. В состав сырых нефтей входят тысячи соединений различной химической природы [3-7], среди которых выделяют такие крупные группы веществ, как углеводороды, смолы и асфальтены. За прошедшие десятилетия изучения биodeградации нефти хорошо исследована утилизация линейных и разветвленных углеводородов (особенно с низкой и средней молекулярной массой), а также ароматических углеводородов с пятью и менее ароматическими кольцами в составе молекулы [8, 9]. Тем не менее, Хараяма с соавт. в 1999 г. отметил, что способность микроорганизмов к биodeградации смол и асфальтенов не изучена [10]. К сожалению, за прошедшее десятилетие наши знания по этому вопросу изменились незначительно.

Предметом проводимых исследований являлась утилизация углеводородов, смол и асфальтенов нефтеокисляющими микроорганизмами (14 штаммов), выделенными в 2007 г. на месте аварийных разливов нефтепродуктов в Керченском проливе, соединяющем Азовское и Черное моря [11]. Исследование нефтедеградирующей микрофлоры

**И.С. Сазыкин\***,  
научный сотрудник  
лаборатории  
промышленных  
микроорганизмов  
Научно-  
исследовательского  
института биологии  
Южного  
Федерального  
Университета

**М.А. Сазыкина**,  
кандидат  
биологических наук,  
доцент,  
зав. лабораторией  
промышленных  
микроорганизмов  
Научно-  
исследовательского  
института биологии  
Южного  
Федерального  
Университета

Керченского пролива представляет особый интерес в связи с интенсивным судоходством, и, как следствие, достаточно сильным антропогенным загрязнением нефтепродуктами, даже в отсутствие аварийных ситуаций.

Основной задачей работы являлось определение, какие именно группы компонентов нефти и в какой степени подвергаются биodeградации изучаемыми штаммами нефтеокисляющих микроорганизмов.

## Материалы и методы исследования

**И**нкубация нефтедеградирующих микроорганизмов в среде, содержащей нефть. Культуры нефтеокисляющих микроорганизмов выращивали на среде Ворошиловой и Диановой следующего состава:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 1,0 г/л;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 1,0 г/л;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,0 г/л;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 г/л;  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0,02 г/л; насыщенный раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 200 мкл/л [12].

В качестве единственного источника углерода в данную среду добавляли 2 % сырой нефти

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

(сырая нефть Октябрьского месторождения Ростовской области, богатая тяжелыми фракциями, скважина № 41, пласт XXII). Также в состав среды (в количестве 1 мл на 1 л среды) добавлялся раствор микроэлементов по Федорову:

$\text{H}_3\text{BO}_3$  – 5,0 г/л;  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  – 5,0 г/л;  
 $\text{KI}$  – 5,0 г/л;  $\text{NaBr}$  – 5,0 г/л;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 г/л;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – 0,3 г/л [12].

Нефтеокисляющие микроорганизмы выращивали в конических колбах объемом 50 мл с 15 мл минеральной среды Ворошиловой и Диановой с 2 % (300 мкл) сырой нефти в шейкере-инкубаторе Biosan ES-20 (Biosan, Литва) в течение 7 сут при температуре 30 °С и скорости вращения платформы 220 об/мин. Контролем служили незасеянные (стерильные) колбы со средой Ворошиловой и Диановой с добавлением такого же количества нефти, инкубированные аналогичным образом.

*Количественное определение пофракционной биodeградации компонентов нефти спектрофотометрическим и флуориметрическим методом*

Разделение нефти на углеводороды, смолы и асфальтены проводилось методом тонкослойной хроматографии [13-17]. После хроматографирования в системе растворителей гексан : четыреххлористый углерод : уксусная кислота зоны углеводородов, смол и асфальтенов счищались с пластинок и элюировались четыреххлористым углеродом (углеводороды) и хлороформом (смолы и асфальтены).

Спектры возбуждения и люминесценции полученных растворов имели максимумы:

**В.А. Чистяков**,  
кандидат биологических наук, зав. лабораторией экспериментального мутагенеза Научно-исследовательского института биологии Южного Федерального Университета

**А.А. Кленкин**,  
доктор химических наук, доцент, зав. лабораторией аналитического контроля водных экосистем ФГУП «АзНИИРХ»

**Л.Ф. Павленко**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитического контроля водных экосистем ФГУП «АзНИИРХ»

◆ углеводороды –  $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм,  $\lambda_{\text{люм}} = 440$  нм;  
◆ смолы –  $\lambda_{\text{возб}} = 410$  нм,  $\lambda_{\text{люм}} = 490$  нм;  
◆ асфальтены –  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм,  $\lambda_{\text{люм}} = 500$  нм.  
Из полученных фракций углеводородов, смол и асфальтенов готовились растворы с известной концентрацией, которые затем использовались для построения градуировочных графиков.

Измерение оптических характеристик растворов с различными концентрациями углеводородов, смол и асфальтенов, полученных путем последовательного разбавления исходных растворов, проводилось на ИК-спектрофотометре IR-270 (Hitachi), УФ-спектрофотометре UV-2450 (Shimadzu), спектрофлуориметрах RF-510 и RF-5301PC (Shimadzu). Опытные образцы нефти также разделяли при помощи тонкослойной хроматографии, счищали с пластинок и элюировали, как описано выше. Количество углеводородов, смол и асфальтенов в образцах нефти, инкубированных с нефтедеградирующими микроорганизмами, определяли по интенсивности оптических характеристик их элюатов. Все эксперименты проводились в 3 повторениях.

## Результаты и их обсуждение

Концентрации углеводородов, смол и асфальтенов, обнаруженные в культуральной жидкости после биodeградации нефти различными микроорганизмами, приведены в табл. 1.

Изменение их концентраций представлено в табл. 2.

Обнаружено разнонаправленное изменение концентраций углеводородов и асфальтенов в ходе экспериментов с различными штам-



**Таблица 1**

Концентрации (мг/мл) углеводов, смол и асфальтенов в культуральной среде после воздействия различных штаммов микроорганизмов в течение 7 сут.

Штамм		Содержание отдельных компонентов нефти, мг/мл			Σ нефтяных компонентов, мг/мл
№	Видовое название	углеводороды	смолы	асфальтены	
	Контроль*	11,23 ± 0,16	1,75 ± 0,07	0,39 ± 0,04	13,35 ± 0,19
1.	<i>Exiguobacterium undae</i>	11,08 ± 0,17	1,18 ± 0,00	0,57 ± 0,01	12,83 ± 0,18
2.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>	11,30 ± 0,24	1,18 ± 0,02	0,60 ± 0,03	13,08 ± 0,24
3.	<i>Kocuria rosea</i>	11,35 ± 0,14	1,18 ± 0,00	0,59 ± 0,04	13,12 ± 0,13
4.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>	9,58 ± 0,31	1,11 ± 0,03	0,35 ± 0,01	11,04 ± 0,33
5.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>	9,64 ± 0,27	1,13 ± 0,03	0,36 ± 0,01	11,12 ± 0,30
6.	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	10,15 ± 0,74	1,14 ± 0,02	0,51 ± 0,11	11,81 ± 0,86
7.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>	9,77 ± 0,21	1,11 ± 0,02	0,36 ± 0,02	11,24 ± 0,23
8.	<i>Kocuria rosea</i>	10,88 ± 0,32	1,47 ± 0,03	0,37 ± 0,01	12,7 ± 0,31
9.	<i>Pseudomonas anguilliseptica</i>	10,39 ± 0,59	1,32 ± 0,18	0,37 ± 0,01	12,09 ± 0,76
10.	<i>Shewanella putrefaciens</i>	11,17 ± 0,17	1,18 ± 0,16	0,32 ± 0,21	12,78 ± 0,33
11.	<i>Pseudomonas anguilliseptica</i>	11,47 ± 0,25	1,17 ± 0,02	0,32 ± 0,01	12,95 ± 0,26
12.	<i>Micrococcus luteus</i>	11,5 ± 0,15	1,18 ± 0,03	0,33 ± 0,01	13,02 ± 0,17
13.	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	9,35 ± 0,24	1,45 ± 0,22	0,33 ± 0,01	11,13 ± 0,32
14.	<i>Kocuria rhizophila</i>	11,15 ± 0,48	1,17 ± 0,04	0,35 ± 0,02	12,67 ± 0,52

\* Питательная среда Ворошиловой и Диановой с нефтью, инкубированная без микроорганизмов.

**Таблица 2**

Изменение концентраций компонентов нефти в ходе экспериментов с различными штаммами микроорганизмов, %.

Штамм		Углеводороды	Смолы	Асфальтены	Σ нефтяных компонентов
№	Видовое название				
1.	<i>Exiguobacterium undae</i>	>1,3*	>32,7	<46,6	>3,9
2.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>	<0,7	>32,7	<55,2	>2,0
3.	<i>Kocuria rosea</i>	<1,1	>32,7	<53,4	>1,7
4.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>	>14,7	>36,9	>8,6	>17,3
5.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>	>14,1	>35,7	>6,9	>16,7
6.	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	>9,6	>35,0	<32,8	>11,5
7.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>	>12,9	>36,9	>6,9	>15,8
8.	<i>Kocuria rosea</i>	>3,1	>16,3	>3,4	>4,7
9.	<i>Pseudomonas anguilliseptica</i>	>7,4	>24,7	>3,4	>9,4
10.	<i>Shewanella putrefaciens</i>	>0,5	>32,7	>17,2	>4,2
11.	<i>Pseudomonas anguilliseptica</i>	<2,1	>33,5	>17,2	>2,9
12.	<i>Micrococcus luteus</i>	<2,5	>32,7	>13,8	>2,4
13.	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	>16,7	>17,1	>15,5	>16,6
14.	<i>Kocuria rhizophila</i>	>0,7	>33,5	>8,6	>5,1

\* Снижение концентрации обозначено знаком >, повышение – знаком <. Курсивом выделено увеличение количества группы компонентов нефти в процессе инкубации с микроорганизмами.

мами (табл. 2). Для смол, независимо от штамма, отмечено падение их концентраций. Для асфальтенов при инкубации с большинством штаммов (за исключением штаммов № 1, 2, 3 и 6) также отмечено уменьшение концентраций, при этом инкубация со штаммами № 1, 2, 3 и 6 приводила к значительному (до 55 % у штамма № 2) росту количества асфальтенов.

Содержание углеводов в процессе инкубации с десятью штаммами из четырнадцати исследованных снижалось, причем в некоторых случаях весьма заметно (штаммы № 4, 5, 7 и 13). В присутствии штаммов № 2, 3, 11 и 12 количество углеводов незначительно возрастало.

Рост количества асфальтенов и углеводов может быть связан с отщеплением алифатических заместителей у молекул смол, а рост количества асфальтенов — с последующей конденсацией полиароматических ядер смол в процессе их окисления. Определенный вклад, по всей видимости, могут вносить также собственные процессы биосинтеза микроорганизмов и трансформация остальных компонентов нефти.

Содержание отдельных компонентов в нефти из разных месторождений может варьировать в очень широких пределах [3-7]. Углеводы обычно составляют основную долю в массе нефти — 70–95 %. Содержание смолисто-асфальтеновых компонентов может достигать более 40 %. С увеличением плотности нефтей доля смолистых компонентов возрастает. К смолисто-асфальтеновым веществам относятся высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти, в состав которых одновременно входят угле-

**Ключевые слова:**  
нефтеоокисляющие  
микроорганизмы,  
углеводороды,  
смолы,  
асфальтены,  
биодegradация

род, водород, кислород, сера, а часто азот и металлы. Деление на смолы и асфальтены проводят весьма условно по ряду признаков: молекулярной массе, элементному составу и степени насыщенности.

Элементный состав асфальтенов близок к элементному составу смол, но отличается более высоким содержанием углерода и кислорода. Среднее отношение углерода к водороду у смол порядка 8:1, а у асфальтенов — 12:1 [18].

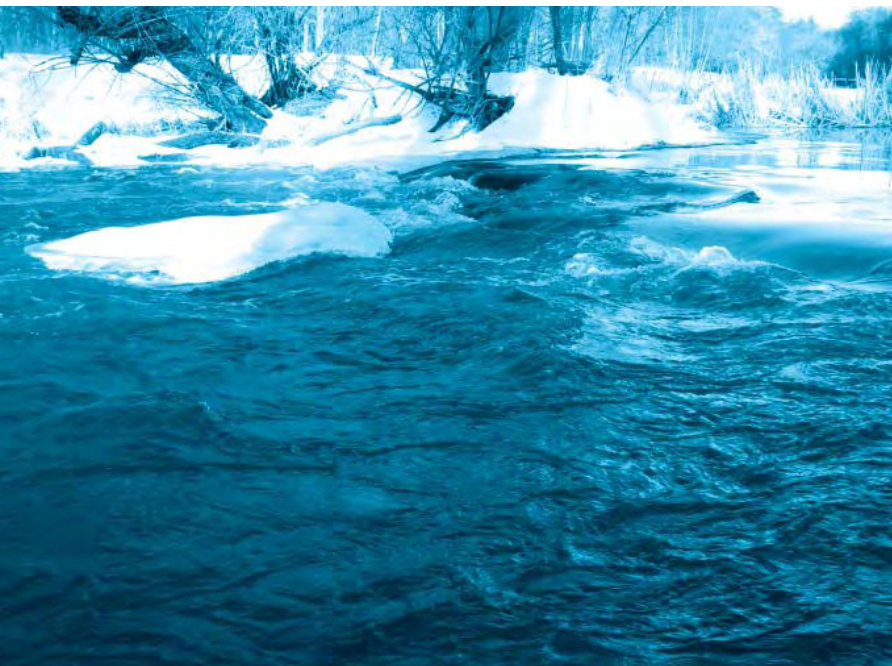
Молекулярные массы смол колеблются от 500 до 2000, составляя, в основном, 600-1000, асфальтенов — от 1000 до 10000, причем большая часть их имеет молекулярную массу от 5000 до 10000 [19].

Кроме этого, асфальтены отличаются от смол меньшим содержанием водорода и, соответственно, большим содержанием углерода и гетероатомов. Без гетероатомов общую формулу для смол и асфальтенов можно представить в виде  $C_nH_{2n-x}$ , где значения  $x$  для смол колеблются в пределах от 10 до 34, а для асфальтенов могут достигать 100-120 [5].

В результате исследования биодegradации фракций нефти исследуемыми штаммами нефтеоокисляющих микроорганизмов были определены наиболее активные деструкторы углеводов (штаммы *Achromobacter xylosoxidans* № 4, 5, 7 и *Acinetobacter calcoaceticus* № 13), смол (штаммы *Achromobacter xylosoxidans* № 4, 5, 7 и *Acinetobacter calcoaceticus* № 6) и асфальтенов (штаммы *Shewanella putrefaciens* № 10, *Pseudomonas anguilliseptica* № 11, *Micrococcus luteus* № 12 и *Acinetobacter calcoaceticus* № 13). По суммарной биодegradации сырой нефти лидировали штаммы *Achromobacter xylosoxidans* № 4, 5, 7 и *Acinetobacter calcoaceticus* № 6 и 13, каждый из которых утилизировал более 10 % нефти во время инкубации в течение 7 сут.

В целом, в результате анализа фракционной биодegradации нефти становится очевидной заметная утилизация микроорганизмами смол (молекулярная масса 600-1000) и асфальтенов (молекулярная масса 1000-10000).

Данные по количественной утилизации нефти, полученные нами, согласуются с данными по нефтеоокисляющей активности микроорганизмов из районов с высоким уровнем антропогенной нагрузки, таких как прибрежные воды Норвегии [20], эстуарии Темзы [21] и Сены [22]. К сожалению, в перечисленных работах речь идет лишь об утилизации алканов с длиной цепочки до 32-36 атомов углерода и 3-5 кольцевых ПАУ и не рассматривается биодegradация таких тяжелых фракций, как смолы и асфальтены. При



этом ассимиляция алканов достигает 41-99 %, нафталина – 43-99 % и 4-5 кольцевых ПАУ – 32-82% в течение 3-10 недель, а наиболее активный метаболизм углеводов наблюдается у микроорганизмов, выделенных из Северного моря [20].

Несколько особняком стоят данные Шкидченко и Аринбасарова по деградации нефти микроорганизмами, выделенными из загрязненных нефтью грунтов побережья Каспийского моря в окрестностях Баку [23]. По данным исследователей, эти микроорганизмы метаболизировали до 24-32 % как легких, так и тяжелых фракций нефти в течение 6 сут, что характеризует их как крайне активных деструкторов. Эти данные поддерживают методологию поиска наиболее активных штаммов нефтедеградирующих микроорганизмов для применения в биоремедиационных технологиях в местах, подверженных постоянному загрязнению различными нефтепродуктами, к которым можно отнести и Керченский пролив Азовского моря.

## Заключение

**П**оказано, что все исследованные штаммы нефтеокисляющих микроорганизмов утилизируют смолы, содержащиеся в сырой нефти. Подавляющее большинство штаммов утилизирует также углеводороды и асфальтены, у остальных незначительный рост количества углеводородов и заметное увеличение количества асфальтенов в процессе инкубации могут быть связаны с биodeградацией смол. Путем сравнения экспериментальных данных с литературными подтверждена стратегия поиска и отбора нефтедеградирующих микроорганизмов для применения в биоремедиации в местах, подвергающихся постоянному загрязнению нефтью и нефтепродуктами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (проект по аналитической ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)», грант № 2.1.1/5232).*

## Литература

1. Atlas R.M. Bioremediation of petroleum pollutants: diversity and environmental aspects of hydrocarbon biodegradation / R.M. Atlas, C.E. Cerniglia // BioScience. 1995. V. 45. P. 332-338.



2. Миронов О.Г. Нефтеокисляющие микроорганизмы в море. Киев, 1971. 335 с.
3. Кормак Д. Борьба с загрязнением нефтью и химическими веществами. – Москва: Транспорт, 1989. 367 с.
4. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. Л: Гидрометеоздат, 1988. 528 с.
5. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1969. 281 с.
6. Вассоевич Н.Б. Происхождение нефти // Вестник МГУ, серия Геология, 1975. № 6. С. 3-23.
7. Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. М.: ВНИРО, 1997. 349 с.
8. Van Hamme J.D. Recent Advances in Petroleum Microbiology / J.D. Van Hamme, A. Singh, O.P. Ward // Microbiol. Mol. Biol. Rev. 2003, V. 67. № 4. P. 503–549.
9. Lafortune I. Bacterial diversity of a consortium degrading high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in a two-liquid phase biosystem / I. Lafortune, P. Juteau, E. Dÿziel, F. Lÿpine, R. Beaudet, R. Villemur // Microb. Ecol. 2009. V. 57. № 3. P. 455-468.
10. Harayama S. Petroleum biodegradation in marine environments / S. Harayama, H. Kishira, Y. Kasai, K. Shutsubo // J. Mol. Microbiol. Biotechnol. 1999. V. 1. № 1. P. 63-70.
11. Керченская авария: последствия для водных экосистем. Авторский коллектив / под ред. И.Г. Корпаковой, С.А.Агапова. Ростов н/Д: ФГУП АЗНИИРХ, 2008. 229 с.
12. Родина А.Г. Методы водной микробиологии. М.: Наука, 1965. 363 с.
13. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных и питьевых вод // Регистра-



ционный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1.31.2005.

14. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресноводных и морских водоёмов // Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1.31.2005.01512.

15. Кленкин А.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем / А.А. Кленкин, Л.Ф. Павленко, З.А. Темердашев // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 2. С. 31–35.

16. Павленко Л.Ф. Смолистые компоненты нефти в природных водах / Л.Ф. Павленко, А.Д. Семенов, А.Г. Страдомская, Л.Н. Лопатина // Гидрохим. мат.-лы, 1978. Т. 74. С. 18–23.

17. Павленко Л. Ф. Определение нефтепродуктов в природных водах. Автореф. дис... канд. хим. наук. Ростов н/Д.: ГХИ, 1982. 28 с.

18. Сергиенко С.Р. Обзор структур нефтяных смол и асфальтенов в различных русских нефтях // Нефтехимия. 1977. Т.17. № 6. С. 809- 819.

19. Witherspoon P.A. The asphaltic components of petroleum / P.A. Witherspoon, R.S. Winniford // Chapt. 6, Fundamental aspects

of petroleum geochemistry. Amsterdam, 1967. 200 p.

20. Brakstad O.G. Biotransformation and dissolution of petroleum hydrocarbons in natural flowing seawater at low temperature / O.G. Brakstad, K. Bonaunet, T. Nordtug, O. Johansen // Biodegradation. 2004. V. 15. № 5. P. 337-346.

21. McKew B.A. Determining the identity and roles of oil-metabolizing marine bacteria from the Thames estuary, UK / B.A. McKew, F. Coulon, A.M. Osborn, K.N. Timmis, T.J. McGenity // Environ. Microbiol. 2007 V. 9. № 1. P. 165-176.

22. Niepceon M. Both Cycloclasticus spp. and Pseudomonas spp. as PAH-degrading bacteria in the Seine estuary (France) / M. Niepceon., F. Portet-Koltalo, C. Merlin, A. Motelay-Massei, S. Barray, J. Bodilis // FEMS Microbiol. Ecol. 2010. V. 71. № 1. P. 137-147.

23. Шкидченко А.Н., Аринбасаров М.У. Изучение нефтедеструктивной активности микрофлоры прибрежной зоны Каспийского моря // Прикл. биохим. и микробиол. 2002. Т. 38. №5. С. 509-512.



I. S. Sazykin, M.A. Sazykina, V.A. Chistyakov, A.A. Klenkin, L.F. Pavlenko

## HYDROCARBON RESIN AND ASPHALTEN UTILIZATION BY PETROLEUM-DEGRADING MICROORGANISMS TAKEN FROM KERCH STRAIT

Hydrocarbon resin and raw petroleum asphalten biodegradation by 14 strains of petroleum-degrading microorganisms has been investigated. The microorganisms were separated out of Kerch Strait (Sea of Azov) in the very

place of accidental oil spill in 2007. All investigated strains were proved to utilize resins in raw petroleum, the majority of them degrading hydrocarbons and asphaltens. *Achromobacter xylooxidans* strain № 4, 5, 7 and *Acinetobacter*

*calcoaceticus* strain № 6, 13 are the leading ones in petroleum-degrading process.

**Key words:** petroleum-degrading microorganisms, hydrocarbons, resins, asphaltens, biodegradation

# ОБЗОР ПАТЕНТОВ

Номер: **RU 2402484**

Дата выдачи: **27.10.2010**

Название:

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ**

АВТОРЫ: К. Б. Хоанг, О.Н. Темкин,  
В.С. Тимофеев, Э.Р. Валитова,  
Е.А. Бухарева, Е.М. Быкова,  
Г.Н. Ворожцов, О.Л. Калия,  
Н.А. Кузнецова

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ:

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр "Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей"» (ФГУП "ГНЦ "НИОПИК"),  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии» им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

Изобретение относится к сорбционным технологиям и может быть использовано для получения углеродных адсорбентов, применяемых для водоочистки технологических стоков предприятий химической и фармацевтической промышленности а также для очистки питьевой воды. Активированный уголь (АУ) с бактерицидными свойствами получают путем сушки исходного угля при 230-280°C в воздушной атмосфере, пропитки раствором нитрата серебра с концентрацией 0,08-0,10 мас.%, при 60°C с последующей сушкой при 90-140°C при скорости подъема температуры 8-20°C/мин, и последующего охлаждения. Предложенный способ обеспечивает получение АУ с бактерицидными свойствами, высокой адсорбционной способностью при очистке от органических и хлорорганических соединений, а также высокой механической прочностью по истиранию.

Номер: **2398740**

Дата выдачи: **10.09.2010**

Название:

**СЕКЦИЯ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ  
И СИСТЕМА ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВОДЫ  
УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ЕЕ ОСНОВЕ**

АВТОРЫ: Н.Н. Кудрявцев, С.В. Костюченко,  
М.Е. Кузьменко, В.И. Жуков

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ:

Закрытое акционерное общество  
«Лаборатория импульсной техники»  
(ЗАО НПО «ЛИТ»)

Группа изобретений относится к обеззараживанию воды в канале и может использоваться в области водоочистки. Секция УФ-излучения является основным элементом формирования системы обеззараживания и включает опоры, модуль, состоящий из нижнего и верхнего оснований, между которыми вертикально установлены УФ-лампы в защитных чехлах, прозрачных для УФ-излучения. Канал по ширине перекрывают перегородки, установленные между боковыми стойками до и после модуля. Модуль закреплен на опорах в подвешенном состоянии. Нижний край перегородки находится ниже верхней границы зоны излучения ламп или совпадает с ней. Система для обработки воды УФ-излучением включает открытый канал, содержащий поток обрабатываемой воды, в котором поперек направления потока установлены модули и перегородки. По ширине канала установлены опоры, составляющие в совокупности с модулями и перегородками секции УФ-излучения, размещенные вдоль канала в произвольном порядке. Технический результат состоит в упрощении и удобстве монтажа, эксплуатации и сервисного обслуживания при обеспечении санитарно-эпидемиологической безопасности процесса обеззараживания.



Номер: **2397150**

Дата выдачи: **20.08.2010**

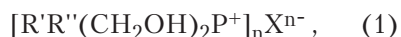
Название:

**ОБРАБОТКА ИЛА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ВОДООЧИСТКЕ**

АВТОРЫ: С. Эдмундс, П.Д. Гилберт,  
Р.Э. Тэлбот

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ: РОДИА ЮКей ЛТД

Изобретение относится к способам обработки ила, образующегося при водоочистке. Для осуществления способа проводят (а) добавление в ил эффективного количества фосфорсодержащего соединения, выбранного из органических фосфониевых соединений; и (б) удержание фосфорсодержащего соединения в контакте с илом в течение времени, достаточного для получения окончательного обработанного ила, в котором общее снижение патогенных организмов соответствует логарифмическому ( $\log$ ) уменьшению вдвое или более по сравнению с количеством патогенных организмов, присутствующих в необработанном иле. Фосфониевое соединение является солью тетраакис (гидроксиорган) фосфония или соединением, отвечающим формуле:



где  $n$  – валентность  $X$ ;  $R'$  и  $R''$  могут быть идентичными или различными, выбраны из алкильной, гидроксилалкильной, алкенильной или арильной группы, а  $X$  является анионом и выбран из группы, образованной хлоридом, сульфатом, ацетатом, оксалатом и бромидом. Количество фосфорсодержащего соединения, добавляемого в ил на этапе (а) способа, может достигать 10000 мг/л или примерно до 30% от веса сухого экстракта. При этом патогенные организмы, присутствующие в иле, относятся к группе, образованной бактериями, вирусами, простейшими и гельминтами. Изобретение обеспечивает уменьшение содержания патогенных организмов в очищенном обрабатываемом иле.

Номер: **2406669**

Дата выдачи: **20.12.2010**

Название: **НАСАДКА-ФИЛЬТР ДЛЯ ДООЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ**

АВТОРЫ: А.Н. Романов

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ:

А.Н. Романов, Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН)

Изобретение относится к насадке-фильтру на пластиковую бутылку для доочистки питьевой воды, которая может быть использована в пищевой промышленности, медицине, фармакологии. Насадка содержит трубку с расположенными внутри нее фильтрами. Трубка выполнена из прозрачного или непрозрачного материала, нержавеющей, не вносящего в воду дополнительных загрязнений, длиной от 2-3 до 10-12 см, при этом нижний конец трубки имеет внутреннюю винтовую резьбу, выполненную с возможностью навинчивания на нее крышки от пластиковой бутылки. Фильтры выполнены из минеральных и/или волокнистых фильтровальных материалов искусственного или естественного происхождения и/или различных материалов для обеззараживания питьевой воды. Изобретение позволяет осуществлять водоподготовку и доочистку питьевой воды непосредственно перед ее употреблением.

Номер: **2400295**

Дата выдачи: **27.09.2010**

Название: **СПОСОБ ОБРАБОТКИ ЖИДКОСТЕЙ ГАЗАМИ**

АВТОРЫ: Ю.М. Аверина, А.П. Александрин,  
О.В. Кабанов, Е.А. Комягин,  
В.Н. Мынин, В.В. Петров,  
А.Л. Скопин, Д.Г. Терпугов,  
Г.В. Терпугов

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ:

В.Н. Мынин, Г.В. Терпугов, В.В. Петров

Изобретение относится к способу обработки жидкостей газами и может быть использовано в промышленности для газификации и аэрации технологических жидкостей, водоподготовки, обработки стоков. Способ обработки жидкостей газами включает подачу жидкости в гидравлическую систему, пропускание газа через пористые элементы, последующее смешение жидкости и газа и отвод смеси жидкости и газа в гидравлическую систему. Пористые элементы имеют пористость мембранного слоя 42-48% с размером пор свыше 0,01 мкм. В жидкость перед смешением ее с газом и/или после

смешения добавляют реагент или реагенты. Пористые элементы устанавливают в трубопроводе гидравлической системы и/или в емкости гидравлической системы, причем давление газа и жидкости в каждом последующем элементе поддерживают выше, чем в предыдущем, а жидкость и газ в пористых элементах направляют противотоком. Изобретение позволяет осуществлять комплексную физико-химическую обработку жидкости с использованием реагентов при одновременном улучшении условий насыщения жидкости газом.

Номер: **2399591**

Дата выдачи: **20.09.2010**

Название:

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОАГУЛЯНТА ТИТАНОВОГО ДЛЯ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД И СПОСОБ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОАГУЛЯНТА ТИТАНОВОГО ДЛЯ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**

АВТОРЫ: В.В. Муляк, В.П. Родак, Г.М. Исаев  
ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ:

Закрытое акционерное общество «СИТТЕК»

Изобретения относятся к технологии очистки природных вод в процессе водоподготовки и очистки сточных вод от токсичных соединений. Способ получения коагулянта титанового включает получение флотационного концентрата из титаносодержащей руды лейкоксен, его прокаливание до получения концентрата с содержанием диоксида титана не менее 50% и диоксида кремния не более 25%. Смесь на основе концентрата, кокса и лигносульфонатов в соотношении 4:1,3:1 брикетируют и хлорируют при температуре не менее 600°C. После очистки полученную смесь подвергают синтезу, включающему гидролиз хлоридов титана и кремния в воде, и затем введение гидроксида алюминия. Полученную пастообразную массу коагулянта после отделения жидкой фазы прогревают до 102°C и высушивают при температуре не выше 135°C. Высушенную твердую фазу измельчают до получения коагулянта в форме порошка. Способ использования коагулянта включает добавление в очищаемую воду 10-50% водной суспензии коагулянта титанового в количестве не менее 5 мг/л в пересчете на порошкообразный коагулянт. Изобретения обеспечивают получение высококачественной питьевой воды в реальных условиях со стабильными обеззараживающими свойствами длительного действия.

Номер: **2397955**

Дата выдачи: **27.08.2010**

Название:

**СТАКАН ДЛЯ ДООЧИСТКИ И СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ**

АВТОРЫ: А.Н. Романов

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ: А.Н. Романов,  
Институт водных и экологических проблем  
Сибирского отделения Российской  
академии наук (ИВЭП СО РАН)

Изобретение относится к методам водоподготовки, доочистки и структурирования водопроводной, природной, искусственной воды, используемой в качестве питьевой, и может быть использовано в пищевой, фармацевтической промышленности, медицине. Данное устройство может быть использовано как в домашних условиях, для очистки воды из городского водопровода, так и в экстремальных, походных условиях или аварийных ситуациях. Стакан по первому варианту состоит из двух емкостей, вставленных одна в другую, скрепленных сверху, с прорезями для питья. Дно внутренней емкости выполнено из сетчатой пластины. Между стенками емкостей расположен фильтрующий материал. Стакан по второму варианту выполнен из цельной гофрированной трубы. Верхняя часть трубы загнута внутрь стакана, образуя его внутреннюю стенку, со вставным днищем из сетчатой пластины. В широких местах внутренней стенки размещены дополнительные фильтры. В узких местах внешней стенки размещены магниты. Пространство между стенками заполнено фильтрующим материалом. Технический результат состоит в обеспечении водоподготовки и доочистки питьевой воды непосредственно перед ее употреблением, что способствует снижению вероятности попадания в организм человека вред-



ных веществ, а также повышению полезности воды за счет ее структурирования.

Номер: **2395465**

Дата выдачи: **27.07.2010**

Название:

### **ПОЛИГОН ПЕРЕРАБОТКИ ИЛОВОГО ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД**

АВТОРЫ: Ф.В. Кармазинов, Ф.И. Лобанов,  
М.Д. Пробирский,

Ж.Л. Григорьева, А.К. Баутинов

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ: Ф.И. Лобанов

**И**зобретение относится к области разделения суспензий и может быть использовано при утилизации илового осадка сточных вод в углехимической, пищевой, химической промышленности, при очистке сточных вод индустрии строительных материалов, а также сточных вод коммунального хозяйства при разделении суспензии на жидкую и твердую фазы. Сущность изобретения заключается в том, что полигон содержит последовательно установленные иловый накопитель, земснаряд, промежуточный накопитель, систему дозирования реагентов и систему обезвоживания осадка в геотрубах, причем выход системы обезвоживания по фильтрату подключен к иловому накопителю и к промежуточному накопителю, а также посредством системы водоподготовки к системе дозирования реагентов. Технический результат состоит в упрощении процесса переработки илового осадка с одновременным упрощением технологической цепочки переработки илового осадка.

Номер: **2394777**

Дата выдачи: **20.07.2010**

### **СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ОЗОНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА**

АВТОРЫ: Т.И. Изаак, Г.М. Мокроусов,  
А.В. Шабалина

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ:

Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

**И**зобретение относится к очистке воды от органических загрязнителей посредством их полного окисления с образованием углекислого газа и воды. Способ может применяться для водоподготовки и/или очистки стоков различных производств и направлен на защиту окружающей среды и здоровья

человека. Для осуществления очистки воды от органических загрязнителей проводят окисление озоном из подаваемой озono-воздушной смеси в присутствии твердого катализатора. В качестве катализатора используют пористые медные блоки. Катализатор представляет собой высокопористый ячеистый материал меди. Содержание катализатора и озона составляет 1-10 г/л и 0,01-0,03 г/л соответственно. Процесс очистки ведут при скорости подаваемого потока озono-воздушной смеси 0,5-2 л/мин в течение 5-20 минут при комнатной температуре. Способ обеспечивает высокий процент разрушения органического загрязнителя за меньшее время, чем в известных способах, а также снижение затрат за счет исключения дополнительной стадии фильтрации.

Номер: **2406556**

Дата выдачи: **20.12.2010**

### **ПАКЕТ ТОНКОСЛОЙНОГО ОТСТОЙНИКА**

АВТОРЫ: Е.В. Левин

ПАТЕНТОДЕРЖАТЕЛЬ: Е.В. Левин

**И**зобретение относится к области разделения жидких неоднородных систем и может быть использовано в различных отраслях промышленности, жилищно-коммунальном хозяйстве, в частности при очистке сточных вод от взвешенных веществ. Пакет тонкослойного отстойника включает пластинчатые элементы, выполненные в виде желобов с наклонными боковыми стенками. Желоба образуют сотовую пространственную разборную структуру. Каждый желоб выполнен в виде трубы, имеющей поперечное сечение в виде квадрата, ромба или треугольника. На двух смежных углах снаружи трубы с поперечным сечением в виде квадрата или ромба образованы выступы, а на двух противоположных им углах снаружи трубы выполнены углубления. На двух смежных углах снаружи трубы в виде треугольника образованы выступы, на третьем углу трубы снаружи выполнено углубление и на грани трубы между выступом и углублением выполнено углубление. Внутреннее поперечное сечение углублений выполнено соответствующим поперечному сечению указанных выступов. Выступы и углубления имеют шарообразную или многогранную форму, например четырехгранную форму. Технический результат: расширение возможности использования отстойника в устройствах с различной шириной желобов.



# Сравнение ЭФФЕКТИВНОСТИ алюмосодержащих коагулянтов для ОЧИСТКИ ВОДЫ от взвешенных и растворенных **ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Часть 1: коагуляционная очистка мутных малоцветных вод

**Изучена эффективность применения алюмосодержащих коагулянтов разных марок для очистки почвосодержащей воды. Показано, что для очистки воды эффективны средне- и высокоосновные оксихлориды алюминия. Установлен линейный характер зависимости дозы коагулянта от содержания взвешенных веществ в исходной воде.**

## Введение

**Ш**ирокий ассортимент предлагаемых различными фирмами неорганических коагулянтов, часто имеющих одну и ту же химическую основу, определяет необходимость выбора эффективного реагента. Обычно основным показателем для выбора коагулянта является цена товарного продукта. Однако немаловажное значение имеют такие показатели, как концентрация основного вещества в коагулянте, химические и коагулирующие свойства реагента, необходимость применения дополнительных реагентов для интенсификации процесса, условия растворения, дозирования, состав и концентрация удаляемых примесей и т.д.

В этой связи представляет интерес сравнение коагулирующих свойств ряда широко рекламируемых отечественных алюмосодержащих коагулянтов для очистки воды от таких широко распространенных загрязнений, как взвешенные минеральные и органические вещества, растворенные органические анионные вещества (гумусовые кислоты, красители и др.).

В данной работе проведено сравнение эффективности применения различных коагулянтов для очистки почвосодержащих модельных вод, имитатов сточных вод, которые могут образовываться при мойке сахарной свеклы, картофеля и др. овощей на предприятиях по их переработке [1], а также

**Л.В. Гандурина\***,  
доктор технических наук, старший научный сотрудник  
ОАО «НИИ ВОДГЕО»

**Т.А. Будыкина**,  
доктор технических наук, доцент,  
профессор кафедры «Охрана труда и окружающей среды»  
«Юго-западного государственного университета»  
(г. Курск)



природных вод. В процессе исследований было изучено влияние на степень очистки воды вида и дозы коагулянта, содержания взвешенных веществ в исходной воде.

## Материалы и методы исследования

**В** работе были использованы известные стандартные методики исследований и анализа [2, 3], позволяющие получить достоверные и воспроизводимые результаты и легко их реализовывать на очистных сооружениях коагуляционной очистки воды.

Были использованы неорганические алюмосодержащие коагулянты с разным химическим составом и содержанием основного вещества: сернокислый алюминий (СА), полиоксихлориды алюминия (ПОХА) марки АКВА-АУРАТ<sub>гм</sub> 18, 30, оксихлориды алюминия производства фирмы «Сибресурс»,

\* Адрес для корреспонденции: [gand2@yandex.ru](mailto:gand2@yandex.ru)

титановый коагулянт. Характеристики исследованных видов коагулянтов представлены в *табл. 1*.

Для сравнения и интенсификации очистки воды коагулянтами применяли катионный флокулянт Зетаг 8186 [4].

Все коагулянты хорошо растворяются или разводятся в воде, за исключением титанового коагулянта, который в воде полностью не растворяется и представляет собой суспензию белого цвета с кислой реакцией среды. Величина pH раствора титанового коагулянта с концентрацией 5 % по товарному продукту составляет 3,01. В работе применялись 0,1-1,0 % растворы коагулянтов по оксиду алюминия. Титановый коагулянт применялся в виде 0,1-5 % суспензии по товарному продукту.

Дозы коагулянта варьировались в интервале, охватывающем предполагаемую оптимальную дозу, при которой достигалась минимальная остаточная мутность очищенной воды. Дозы реагентов выражались в мг/л по активной части (оксиду алюминия). Доза титанового коагулянта выражались в мг/л по товарному продукту.

Коагуляцию воды проводили в стаканах объемом 0,5 л на лабораторной установке пробного коагулирования «Капля», позволяющей варьировать режим перемешивания в

**Ключевые слова:**

очистка воды,  
коагулянты,  
взвешенные вещества

интервале от 10 до 200 об/мин. Эксперименты по очистке воды коагулянтами проводили по схеме: смешение, хлопьеобразование, отстаивание. Смешение осуществляли в течение 1 мин при скорости 150 об/мин, хлопьеобразование – в течение 5 мин при скорости 50 об/мин, отстаивание – в течение 5-10 мин., что обеспечивало гидравлическую крупность выделяемых скоагулированных загрязнений не менее 0,1 мм/с.

Модельные воды готовились на водопроводной воде, имеющей pH 7,0-7,2, щелочность 2,9-3,1 мг-экв/л, с добавлением требуемых количеств почвы Курской области. Высокомутную почвосодержащую воду с содержанием взвешенных веществ около 10 г/л готовили диспергированием 300 г почвы в 1,5 л водопроводной воды и отстаиванием в течение 0,5 ч. В отстоянной воде содержание взвешенных веществ составляло примерно 10 г/л. Почвосодержащую воду с концентрацией 900 мг/л и менее готовили разбавлением воды с концентрацией 10 г/л в 10 и более раз. Полученные почвосодержащие воды представляли собой кинетически устойчивые суспензии с гидравлической крупностью взвеси менее 0,017 мм/с.

Из реальных почвосодержащих вод коагуляционной очистке подвергались озерная и речная вода с низкой цветностью и мутнос-

**Таблица 1**

Характеристики исследованных коагулянтов

Наименование	Внешний вид, формула	Концентрация, % по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al/Cl	Плотность, ρ, кг/м <sup>3</sup>	pH	Fe, %
<b>Коагулянты ЗАО «СИБРЕСУРС» ТУ 2152-001-59254368-2002</b>						
Оксихлорид алюминия низкоосновный	Жидкость мутная, серого цвета Al <sub>2</sub> (OH) <sub>n</sub> Cl <sub>6-n</sub> , где n=4-5	20,73	1,21	1,353	2,83	0,32
Оксихлорид алюминия среднеосновный		20,55	1,55	1,324	3,38	0,28
Оксихлорид алюминия высокоосновный		20,8	1,73	1,312	3,68	3,68
Оксихлорид алюминия «ЛЮКС»	Прозрачная бесцветная жидкость Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl,	Нет данных	Нет данных	1,03-1,1	4-5	Нет данных
<b>Коагулянты ОАО «АУРАТ» (ТУ 6-09-05-1546-96)</b>						
АКВА-АУРАТФ	Прозрачная желтоватая жидкость	17,0 ±		1,36 ±	1,0 ±	-
АКВА-АУРАТФ	Желтый порошок	30,0 ±		-	-	-
<b>Коагулянт титановый ОАО «Ярегская нефтетитановая компания» (ЗАО СИТТЕК)</b>						
Коагулянт титановый* ТУ262212-001-45527070-2006	Слегка желтоватый белый порошок	85% (по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + 10% (по TiO <sub>2</sub> ) + 3% нераств. осадок	-	-	-	0,006 (по оксиду)

\*Коагулянт титановый является композицией на основе соединений титана, состоящий из оксидов, гидроксидов, сульфатов и оксигидросульфатов титана и алюминия (КТ-1). Выпускается также в виде пасты (КТ-2)



**Таблица 2**

Характеристики исследованных модельных и реальных природных вод

Вид воды	Основной загрязнитель и его содержание, мг/л	Мутность (взв. вещества), мг/л	Цветность, град	рН (щелочность, мг-экв/л)	Внешний вид
Почвосодержащая модельная вода	Почва Курской области	(100-10000)	–	7,05-7,2 (2,9-3,1)	Мутная серая
Природная озерная вода (озеро Красное, Курская область)	Минеральная взвесь	160	72	6,97 (5,7)	Мутная, серая
Природная речная вода (река Кур)	Минеральная взвесь	36	29,7	7,3 (4,9)	Мало-мутная, светло-серая

тью. Исследуемые модельные и природные воды имели характеристики, представленные в *табл. 2*.

Природные воды р. Кур и озера Красное (г. Железногорск, Курская обл., с. Макарово) содержат минеральную взвесь и относятся к малоцветным водам. Определяемая цветность фильтрованных проб через фильтр «синяя лента» (*табл. 2*), очевидно, является завышенной, поскольку в воде содержится высокодисперсная взвесь, которая не задерживается фильтром при определении цветности. Визуально фильтрованные пробы бесцветны и опалесцируют в проходящем свете.

**Результаты и их обсуждение**

**Р**езультаты очистки почвосодержащих мутных вод с концентрацией взвешенных веществ почвы 900 мг/л в зависимости от вида коагулянта и дозы представлены на *рис. 1-3*.

Как следует из *рис. 1* и *2*, минимальная мутность очищенной воды менее 20 мг/л достигается при использовании сильноосновных оксихлоридов алюминия марок «ЛЮКС» и «ОХА высокоосновный (ОХА-В)» ОАО «Сибресурс», а также среднеосновного коагулянта Аква-Аурат-30 (АА 30) при дозе 12,5 мг/л. Эффект очистки по мутности составляет 89,3-97,8 %.

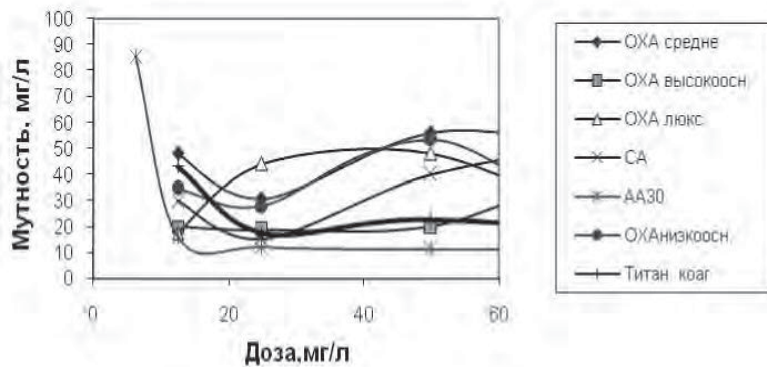
Низко- и среднеосновный оксихлорид алюминия ОАО «Сибресурс» требуется в больших дозах (25 мг/л), чем высокоосновный. При этом мутность очищенной воды возрастает и составляет 27-30 мг/л.

Сульфат алюминия при той же оптимальной дозе в 25 мг/л, что и низко- и среднеосновный оксихлорид алюминия, снижают мутность до более низкой величины – 15-17,4 мг/л.

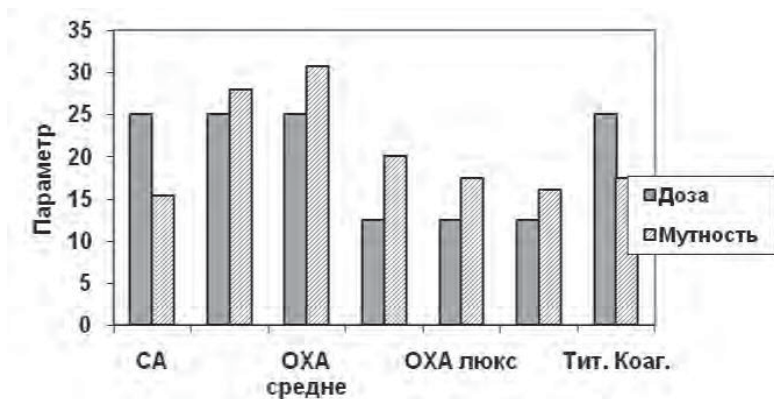
Титановый коагулянт в дозе 25 мг/л по товарному продукту обеспечивает такое же

снижение мутности (17,4 мг/л), что и СА, но расход товарного СА в 6 раз выше.

Таким образом, из алюмосодержащих коагулянтов только высокоосновные оксихлориды алюминия марок ОХА-В, «ЛЮКС» и среднеосновный АА 30, а также Титановый коагулянт обеспечивают максимальное снижение мутности почвосодержащей воды при минимальной дозе коагулянта по оксиду алюминия. При этом наименьшее снижение рН очищенной воды наблюдается при использовании ОХА-В, «ЛЮКС» и Титанового коагулянта (*рис. 3*).

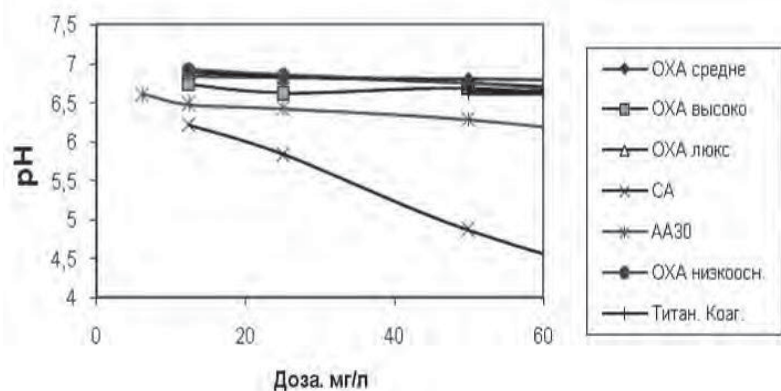


**Рис. 1.** Зависимость мутности почвосодержащей отсеянной суспензии от дозы коагулянта. М исх = 900 мг/л.

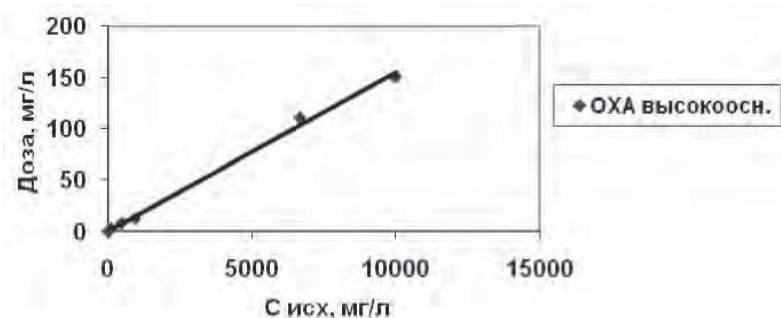


**Рис. 2.** Зависимость мутности отсеянной почвосодержащей суспензии и дозы коагулянта от его вида. С исх = 900 мг/л.





**Рис. 3.** Зависимость величины рН почвосодержащей отстоянной суспензии от дозы коагулянта. М исх = 900 мг/л.

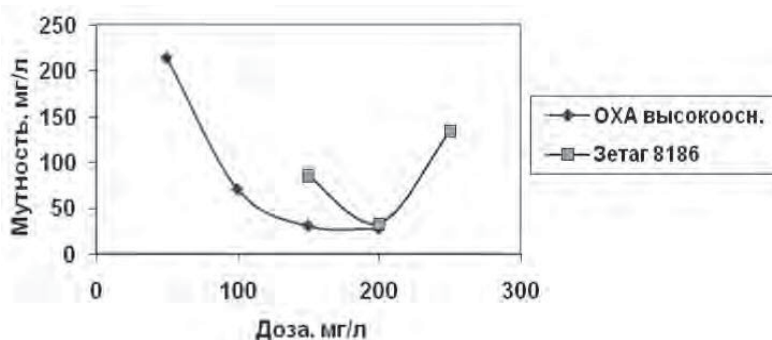


**Рис. 4.** Зависимость дозы коагулянта для очистки почвосодержащей суспензии от ее исходной концентрации.

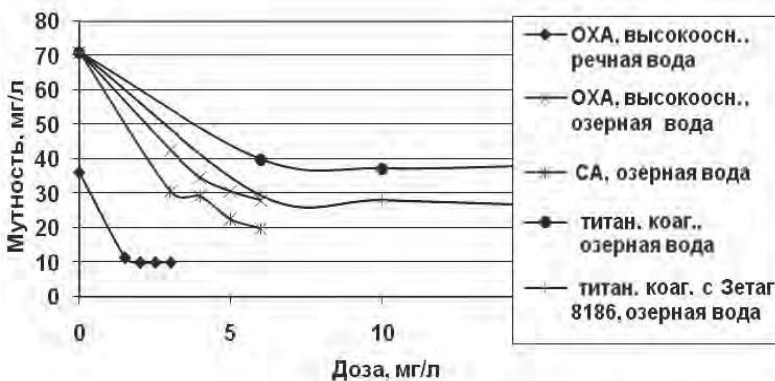
По объему образующегося осадка оксихлориды алюминия мало отличаются друг от друга. При их применении образуется более рыхлый, аморфный и объемный осадок, чем при использовании титанового коагулянта, что, очевидно, обусловлено влиянием нерастворимых оксидов, присутствующих в Титановом коагулянте.

Результаты исследования влияния содержания взвешенных веществ в исходной почвосодержащей воде, представленные на рис. 4, показали, что с увеличением мутности исходной воды доза коагулянта возрастает линейно в интервале концентраций от 100 мг/л до 10 г/л.

Для очистки высококонцентрированной модельной воды с концентрацией почвы 10 г/л для сравнения с коагулянтами был использован катионный флокулянт Зетаг 8186, поскольку известно, что катионные флокулянты применяются для очистки концентрированных суспензий и осадков [4]. Результаты (рис. 5) показали, что для получения очищенной воды с концентрацией взвешенных веществ 28-33 мг/л доза флокулянта составила 200 мг/л, в то время как доза ОХА-В составила 150 мг/л по оксиду алюминия или в пересчете на товарный продукт 720 мг/л.



**Рис. 5.** Зависимость мутности отстоянной почвосодержащей воды от дозы реагента при исходной концентрации взвеси 10 г/л.



**Рис. 6.** Зависимость мутности воды реки Кур и озера Коасное после коагуляции и отстаивания (10 мин) от дозы коагулянтов. Доза Зетаг 8186 – 1,25 мг/л.

При этом образуется четко выраженная граница – осветленная вода-осадок, по скорости снижения которой было определена гидравлическая крупность образующихся хлопьев, которая составила при применении Зетаг 8186 0,83 мм/с, что в 5 раз выше, чем при использовании коагулянта ОХА-В.

Для коагуляции взвешенных веществ природных вод р. Кур и озера Красное (г. Железногорск, Курская обл., с. Макарово) использовали коагулянты, показавшие высокую коагулирующую активность при очистке почвосодержащей модельной воды. К ним относятся ОХА-В и Титановый коагулянт. Для сравнения применяли СА. Результаты представлены на рис. 6.

Как следует из представленных данных, максимальное снижение мутности воды р. Кур до 10 мг/л достигается при дозе ОХА-В, равной 2-3 мг/л. При дозе 3 мг/л ОХА-В, СА и Титанового коагулянта остаточная мутность очищенной воды практически одинакова. Для коагуляции взвешенных веществ высоко мутной озерной воды требуются более высокие дозы коагулянтов (6 мг/л), чем при очистке речной воды. По эффективности снижения мутности в озерной воде в порядке возрастания коагулянта располагаются в ряд: Титановый коагулянт < ОХА-В < СА.

Однако остаточная мутность очищенной воды выше, чем при очистке речной воды. Так, при применении СА мутность озерной воды снижается до 20 мг/л, в то время как при коагуляционной очистки речной воды – до 10 мг/л. Применение катионного флокулянта Зетаг 8186 при дозе 1,25 мг/л совместно с титановым коагулянтом сопровождается дополнительным снижением мутности. Большая эффективность СА по сравнению с ОХА-В, очевидно, является результатом высокой щелочности исходной озерной воды, оптимальные условия коагуляции которой создаются при применении более кислого коагулянта – СА.



этом дозы оксихлоридов и сульфатов алюминия в пересчете на товарный продукт, как правило, выше доз Титанового коагулянта при одинаковом эффекте очистки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – докторов наук (МД-563.2010.8).*

## Заключение

**Д**ля очистки модельных и реальных вод от минеральных взвешенных веществ более высокой коагулирующей активностью обладают высокоосновные и среднеосновные оксихлориды алюминия в более широком интервале доз, чем другие коагулянты. Доза коагулянта линейно возрастает с увеличением содержания взвеси в исходной воде.

Катионные флокулянты ускоряют процесс осветления воды отстаиванием.

Титановый коагулянт сравним по эффективности извлечения загрязнений с оксихлоридами и сульфатом алюминия при очистке мутных вод от взвешенных веществ. При

## Литература

1. Панченко Л.И. Применение гидроксосолей алюминия для очистки транспортно-моечных вод сахарных заводов / Л.И. Панченко, И.М. Соломенцева, Н.Г. Герасименко, А.К. Запольский, В.С. Самойленко, Ю.В. Раскин, А.И. Сорокин // Химия и технология воды. 1988. Т. 10. № 4. С. 350 -353.
2. ГОСТ 3351-84. Вода Питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.
3. Гетманцев С.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В. Гетманцев, И.А. Нечаев, Л.В. Гандурина // М.: АСВ, 2008. 272 с.
4. Аксенов В.И.. Водное хозяйство промышленных предприятий / Аксенов В.И., Гандурина Л.В., Керин А.С. и др. // Флокулянты: Справочное издание: Книга 6. Под редакцией Аксенова В.И. – М.: Теплотехник, 2010. 256 с.



L.V. Gandurina, T.A. Budykina

# ALUMINIUM COAGULANTS AS AGENTS FOR WATER PURIFICATION FROM SUSPENDED AND DISSOLVED SUBSTANCES. Part 1. COAGULATION PURIFICATION OF MUDDY WATERS

**A**pplication of aluminium coagulants of different types for soil containing water purification has been examined. Middle- and high-basic aluminium oxychlorides

appeared to be effective for water purification. Correlation between coagulant dose and amount of suspended substances was shown to have linear character.

**Key words:** water purification, coagulants, suspended substances

# НОВЫЙ ТИП ДИАГРАММ распределения растворимых и нерастворимых форм алюминия В НАТУРАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

**Присутствие алюминия в природных водных системах представляет особый интерес, поскольку различные формы Al различаются по токсичности. В данной работе проанализированы формы Al в природной воде в равновесии с гиббситом. Представлен новый тип диаграмм, которые количественно описывают распределение форм Al в гетерогенных водных системах. Новый тип диаграмм может быть использован для интерпретации данных в рамках программ по мониторингу качества вод.**

## Введение

**Х**имические формы нахождения алюминия в кислых натуральных водах весьма многообразны, поскольку  $Al^{3+}$  образует комплексы с  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$  и органическими соединениями. Здесь могут также содержаться следовые количества фосфатных комплексов и полиядерных частиц Al. Известно, что различные химические формы алюминия обладают различной степенью токсичности на живые организмы в природных водах [1-8]. Следовательно, определение только общей концентрации иона алюминия имеет низкое практическое значение. К тому же алюминий может играть токсическую роль в ряде болезней человека [3, 5].

Идеальным способом была бы идентификация и количественное определение химических форм алюминия *in situ*, без влияния на химические равновесия в системе. Однако это практически невыполнимо. В настоящее время существуют два общих способа выполнения данной задачи: (1) экспериментальное определение отдельных химических форм по их реакциям с определенными реагентами с известными физическими и химическими свойствами; (2) расчет их распределения на основе термодинамического

анализа и измерения общих или равновесных концентраций металла и наиболее важных лигандов. Химическое моделирование представляет собой уникальный метод для предсказания и понимания поведения алюминия в водных системах. Тем не менее, большинство компьютерных моделей включают в себя только неорганические моноядерные химические формы алюминия, пренебрегая образованием полиядерных и органических частиц алюминия [2]. В помощь исследователям равновесия и спецификация отдельных химических форм алюминия изображаются в виде различных диаграмм, в основном диаграмм распределения или преобладания [4, 7, 9]. Отметим также, что природные воды находятся в равновесии с минералами, как, например, гиббсит, которые контролируют концентрацию алюминия в определенных пределах в зависимости от их устойчивости в данных условиях. Следовательно, необходимо рассматривать натуральные воды не отдельно, как монофазные системы, а обязательно совместно с твердыми фазами. Иными словами, природные воды в равновесии с минералами являются, по сути, гетерогенными системами.

Цель настоящей работы состояла в термодинамическом анализе и графическом изображении распределения различных химических форм алюминия как в насыщенном водном растворе, так и в твердой фазе. Изначально сделаем несколько допущений, аналогичных [2].

1. Изучаемые системы находятся в устойчивом состоянии химического равновесия, т.е. кинетические факторы, изменяющиеся со временем, исключены.

## И. Повар\*,

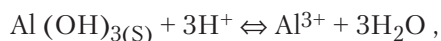
доктор химических наук,  
заведующий лабораторией  
Института химии  
АН Республики  
Молдова

## В. Русу,

доктор химических наук, главный  
научный сотрудник  
Института химии  
АН Республики  
Молдова

\* Адрес для корреспонденции: ipovar@yahoo.ca

2. Натуральные воды являются разбавленными растворами с низкой ионной силой.  
 3. Натуральная вода находится в равновесии с минеральной фазой гиббсит таким образом, что равновесная концентрация иона алюминия  $[Al^{3+}]$  может быть оценена как функция рН, используя следующую взаимосвязь:



$$[Al^{3+}] = K_S [H^+]^3$$

где  $K_S$  – константа равновесия (произведение растворимости).

4. Равновесные реакции с участием Fe и Mn не включены в модель по ряду причин (большая часть этих металлов может присутствовать в виде мономерных частиц, либо как коллоидные оксиды, принимающие участие в сложных окислительно-восстановительных реакциях; их химический состав в кислых водах остается до сих пор неопределенным из-за отсутствия количественной информации относительно взаимодействия между формами Fe и Mn).

5. Органические вещества в природных водах присутствуют в виде трехосновных кислот, в то время как обнаружены две химические формы алюминий – органическое вещество.

6. Не учитывается адсорбция анионов ( $F^-$  и  $SO_4^{2-}$ ).

7. Al-фосфатные комплексы можно представить в виде  $AlH_2PO_4^{2+}$ , а Al-силикатными комплексами можно пренебречь.

Графическое изображение сложных химических равновесий обладает большой информативностью и компактностью. Техника построения диаграмм, указывающих области выпадения твердых фаз, подробно рассмотрена автором [4]. Однако такие диаграммы имеют преимущественно качественный характер и мало пригодны для количественных оценок. В данной работе для графического изображения равновесий в природных водах, содержащих минеральную фазу гиббсит, предлагается новый тип диаграмм. Их построение основано на уравнениях материального баланса (МБ) в рамках метода остаточных концентраций (ОК) [10] и термодинамическом определении границ устойчивости твердой фазы [11-14]. Системы, состоящие из жидкой и твердой фаз, в которых протекает одновременно ряд химических реакций, будем называть гетерогенными, а построенные здесь диаграммы, соответственно, диаграммами гетерогенных химических равновесий (ДГХР). Такие диаграммы внешне похожи на диаграммы распределения

для гомогенных (однофазных) систем [9], однако принцип их построения коренным образом отличается от последних.

## Материалы и методы исследования

Помимо процесса растворения гиббсита,



$$K_S = [Al^{3+}][H^+]^{-3} \quad (1)$$

рассмотрим набор возможных равновесий в системе «минеральная фаза – натуральная вода», представленный в *табл. 1*.

**Таблица 1**

Константы равновесия и значения энтальпий  $\Delta H$  [2]

Уравнения реакций	$\log K$	$\Delta H$ , кал·моль <sup>-1</sup>	Символ
$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$	-4,99	11900	$K_1$
$Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10,00	22000	$K_2$
$Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23,00	44060	$K_4$
$Al(OH)_3(S) + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	9,35	-22800	$K_S$
$Al^{3+} + F^- = AlF^{2+}$	7,02	1100	$K_{f1}$
$Al^{3+} + 2F^- = AlF_2^+$	12,76	2000	$K_{f2}$
$Al^{3+} + 3F^- = AlF_3$	17,03	2500	$K_{f3}$
$Al^{3+} + 4F^- = AlF_4^-$	19,73	2200	$K_{f4}$
$Al^{3+} + 5F^- = AlF_5^{2-}$	20,92	1800	$K_{f5}$
$Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$	3,01	2150	$K_{S1}$
$Al^{3+} + 2SO_4^{2-} = Al(SO_4)_2^-$	4,90	2840	$K_{S2}$
$Al^{3+} + Org^{3-} = AlOrg$	8,39	-1	$K_{O1}$
$Al^{3+} + H^+ + Org^{3-} = AlHOrg^+$	13,09	-	$K_{O2}$
$Org^{3-} + H^+ = HOrg^{2-}$	6,83	-	$K_{g1}$
$Org^{3-} + 2H^+ = H_2Org^-$	12,73	-	$K_{g2}$
$Org^{3-} + 3H^+ = H_3Org$	14,49	-	$K_{g3}$
$H^+ + F^- = HF$	3,17	3460	$K_{HF}$
$H_2O = H^+ + OH^-$	-14,00	13340	$K_W$
$2Al^{3+} + 2H_2O = Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-6,3	-	$K_{P1}$
$3Al^{3+} + 4H_2O = Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-12,1	-	$K_{P2}$
$Al^{3+} + H_2PO_4^- = AlH_2PO_4^{2+}$	3,1	-	$K_{PO4}$
$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	12,0	-	$K_{PO4,1}$
$PO_4^{3-} + 2H^+ = H_2PO_4^-$	19,21	-	$K_{PO4,2}$
$PO_4^{3-} + 3H^+ = H_3PO_4$	21,36	-	$K_{PO4,3}$
$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	10,33	3617	$K_{C1}$
$O_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3$	16,68	5864	$K_{C2}$

Знак «-» указывает на отсутствие экспериментальных данных.

Условия МБ в данной системе могут быть сформулированы на основе метода ОК, уравнения (4)–(10) [10, 15]. Для удобства записи зарядов частиц были опущены. Величины  $C_i^0$  и  $C_i^r$  в уравнениях (4)–(9) представляют собой, соответственно, аналитические и остаточные концентрации компонента  $i$  в рассматриваемой гетерогенной системе [10]. В уравнении (10) через  $C_H^0$  обозначен избыток ионов  $H^+$  по отношению к гидроксил-ионам в двухфазной смеси  $C_H^0 = -C_{OH}^0$  [10]. Из стехиометрического состава гиббсита  $Al(OH)_3(S)$  следует соотношение:

$$3 = \Delta C_{OH} / \Delta C_{Al} \quad (2)$$

Кроме того, в рамках метода ОК справедливы соотношения:  $\Delta C_{OH} = -\Delta C_H$  и  $C_{OH}^r = -C_H^r$ . С учетом данных соотношений, уравнение (10), имеет вид:

$$C_H^0 = -3\Delta C_{Al} + C_H^r \quad (3)$$

Равновесная концентрация иона алюминия  $[Al^{3+}]$  определяется из константы равновесия  $K_S$  (1). С учетом уравнений закона действующих масс (ЗДМ) и соотношения (2) из уравнений условий МБ (4)–(7) и (9) при заданном значении рН получаем систему из пяти уравнений с пятью неизвестными,  $[F]$ ,  $[Org]$ ,  $[SO_4]$ ,  $[PO_4]$  и  $\Delta C_{Al}$  (уравнения 11–15), которая легко решается известными численными методами:

При помощи вышерассмотренных комбинированных уравнений ЗДМ и МБ можно рассчитать диаграммы распределения иона алюминия в твердой фазе и комплексных частиц в жидкой фазе (водном растворе), то есть диаграммы ДГХР.

Введем следующие уравнения для расчета парциальных мольных долей частиц  $\gamma_i$  в гетерогенной системе, где протекают одновременно реакции, представленные в табл. 1:

$$C_{Al}^0 = C_{Al}^r + \Delta C_{Al} = \sum_{i=1} \sum_{j=0} i [Al_i(OH)_j] + \sum_{j=1} [AlF_j] + [AlSO_4] + [Al(SO_4)_2] + [AlOrg] + [AlHOrg] + [AlH_2PO_4] + \Delta C_{Al} \quad (4)$$

$$C_F^0 = [F] + [HF] + \sum_{j=1} j [AlF_j] \quad (5)$$

$$C_{SO_4}^0 = [SO_4] + [AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2] \quad (6)$$

$$C_{Org}^0 = \sum_{m=0} [H_mOrg] + [AlHOrg] + [AlOrg] \quad (7)$$

$$C_{CO_3}^0 = [CO_3] + [HCO_3] + [H_2CO_3] \quad (8)$$

$$C_{PO_4}^0 = \sum_{l=0} [H_lPO_4] + [AlH_2PO_4] \quad (9)$$

$$C_H^0 = C_H^r + \Delta C_H = [H] - [OH] - \sum_{i=1} \sum_{j=1} j [Al_i(OH)_j] + [AlHOrg] + 2[AlH_2PO_4] + [HF] + \sum_{m=1} m [H_mOrg] + \Delta C_H + [HCO_3] + 2[H_2CO_3] + \sum_{j=1} j [H_lPO_4] \quad (10)$$

$$C_{Al}^0 = K_S \sum_{i=1} \sum_{j=0} i K_{ij} [H]^{3i-j} + K_S [H]^3 \sum_{j=1} K_{f,j} [F]^j + K_S K_{S1} [H]^3 [SO_4] + K_S [H]^3 K_{S2} [SO_4]^2 + K_S K_{O1} [H]^3 [Org] + K_S K_{O2} [H]^4 [Org] + K_S K_{PO_4} [H]^5 [PO_4] + \Delta C_{Al} \quad (11)$$

$$C_F^0 = [F] + K_{HF} [H][F] + K_S [H]^3 \sum_{j=1} j K_{f,j} [F]^j \quad (12)$$

$$C_{SO_4}^0 = [SO_4] + K_S [H]^3 K_{S1} [SO_4] + 2K_S [H]^3 K_{S1} [SO_4]^2 \quad (13)$$

$$C_{Org}^0 = [Org] + [Org] \sum_{m=1} K_{g,m} [H]^m + [Org] K_S [H]^3 K_{O1} + [Org] K_S K_{O2} [H]^4 \quad (14)$$

$$C_{PO_4}^0 = [PO_4] + [PO_4] \sum_{l=1} K_l [H]^l + [PO_4] K_S K_{PO_4} [H]^5 \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \gamma_S &= \frac{\Delta C_{Al}}{C_{Al}^0}, \gamma_{tot} = \frac{C_{Al}^r}{C_{Al}^0}, \gamma_{Al} = \frac{[Al]}{C_{Al}^0}, \\ \gamma_{ij} &= \frac{i [Al_i(OH)_j]}{C_{Al}^0}, \gamma_{f,j} = \frac{[AlF_j]}{C_{Al}^0}, \\ \gamma_{O1} &= \frac{[AlOrg]}{C_{Al}^0}, \gamma_{O2} = \frac{[AlHOrg]}{C_{Al}^0}, \\ \gamma_{S1} &= \frac{[AlSO_4]}{C_{Al}^0}, \gamma_{S2} = \frac{[Al(SO_4)_2]}{C_{Al}^0}, \\ \gamma_{PO_4} &= \frac{[AlH_2PO_4]}{C_{Al}^0} \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь подстрочный индекс "tot" обозначает сумму мольных долей всех растворимых частиц. Если сравнить уравнения (16) с уравнениями (3) и (9), можно убедиться в справедливости уравнения:

$$\gamma_S + \gamma_{tot} = \gamma_S + \gamma_{Al} + \sum_{i=1} \sum_{j=1} \gamma_{ij} + \sum_{j=1} \gamma_{f,j} + \gamma_{O1} + \gamma_{O2} + \gamma_{S1} + \gamma_{S2} + \gamma_{PO_4} \quad (17)$$

По внешнему виду ДГХР похожи на диаграммы распределения частиц в гомогенном растворе. Последние обычно строят в координатах  $\gamma_i$  (рН), поскольку в отсутствие полядерных комплексов мольные доли частиц  $\gamma_i$  в водном растворе (как правило, обозначаемые в литературе через  $f$  или  $\alpha$ ) являются функциями только от рН раствора и не зависят от исходных концентраций компонентов. В случае гетерогенных равновесий мольные доли частиц зависят также от исходного состава смеси и, при заданном

значении рН, являются функциями пяти переменных

$$\gamma_i = f(C_{Al}^0, C_F^0, C_{SO_4}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0).$$

В данном случае диаграммы целесообразно строить в координатах  $(\gamma_i, pH)$ , фиксируя значения всех остальных переменных.

Процедура построения ДГХР включает следующие необходимые этапы:

1) Термодинамический расчет области устойчивости гиббсита. Для этого значения определяются изменения энергии Гиббса сложного процесса, в котором протекают одновременно реакции, представленные в табл. 1, по уравнению [11–14]:

$$\Delta G_{tot} = -RT \ln \frac{C_{Al}^r}{C_{Al}^0} = -RT \ln \gamma_{tot} \quad (18)$$

$$\Delta G_{tot} = -RT \ln(1 - \gamma_S)$$

Твердая фаза  $Al(OH)_3(s)$  устойчива при  $\Delta G_{tot} > 0$ . Условие  $\Delta G_{tot} = 0$  соответствует началу его растворения (осаждения).

2) Рассчитываются мольные доли  $\gamma_i$  всех химических форм, содержащих ион алюминия по уравнениям (16) в определенной в предыдущем этапе области устойчивости гиббсита.

3) Для полноты картины вне этой области, т.е. для гомогенного водного раствора, мольные доли рассчитываются по обычным уравнениям для построения диаграмм распределения [9]. В этом случае значения  $\gamma$  не будут зависеть от исходных концентраций взятых компонентов в условиях образования только мономерных комплексных частиц.

Заметим, что при помощи мольной доли твердой фазы  $\gamma_S$  для заданной исходной концентрации иона алюминия  $C_{Al}^0$  можно рассчитать количество образующейся твердой фазы:

$$\Delta C_{Al} = \gamma_S C_{Al}^0 \quad (19)$$

## Результаты и их обсуждение

Общеизвестно, что рН насыщенного раствора является один из важнейших факторов (*master variable*), влияющим на распределение малорастворимого гидроксида алюминия, а также его неорганических и органических форм. На рис. 1–3 приведены результаты расчета зависимости изменения энергии Гиббса от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббсит при различных концентрациях отдельных компонентов исследуемых природных вод. Диаграммы  $\Delta G_{tot}$  (рН) позволяют легко определить

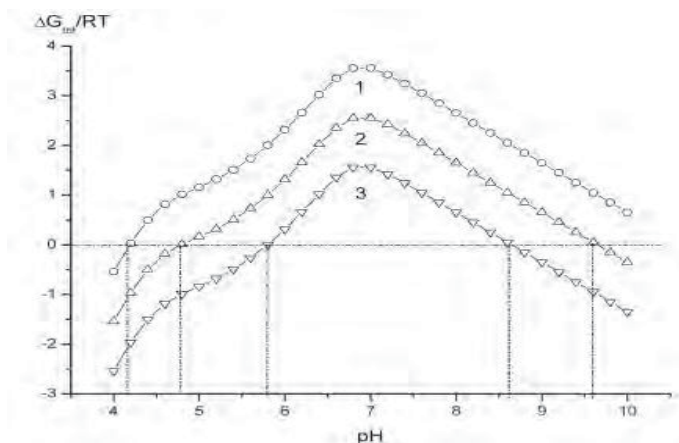


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{Al}^0: 1 - 1 \cdot 10^{-3}, 2 - 1 \cdot 10^{-4}, 3 - 1 \cdot 10^{-5}$ .

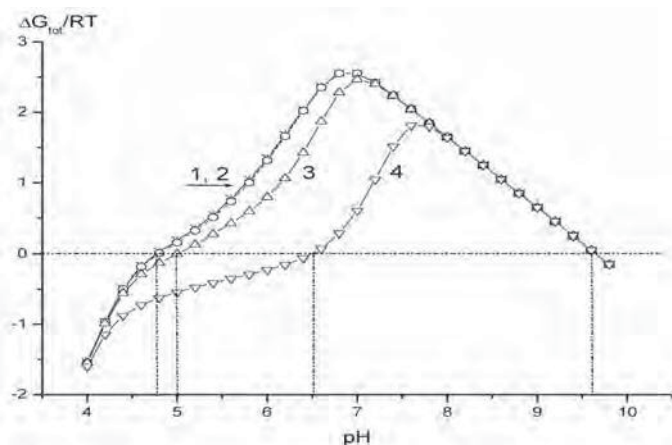


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0: 1 - 5 \cdot 10^{-7}, 2 - 5 \cdot 10^{-6}, 3 - 5 \cdot 10^{-5}, 4 - 5 \cdot 10^{-4}$ .

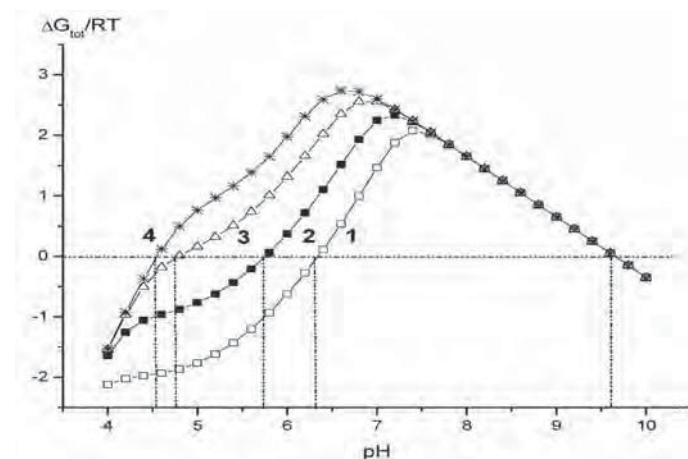


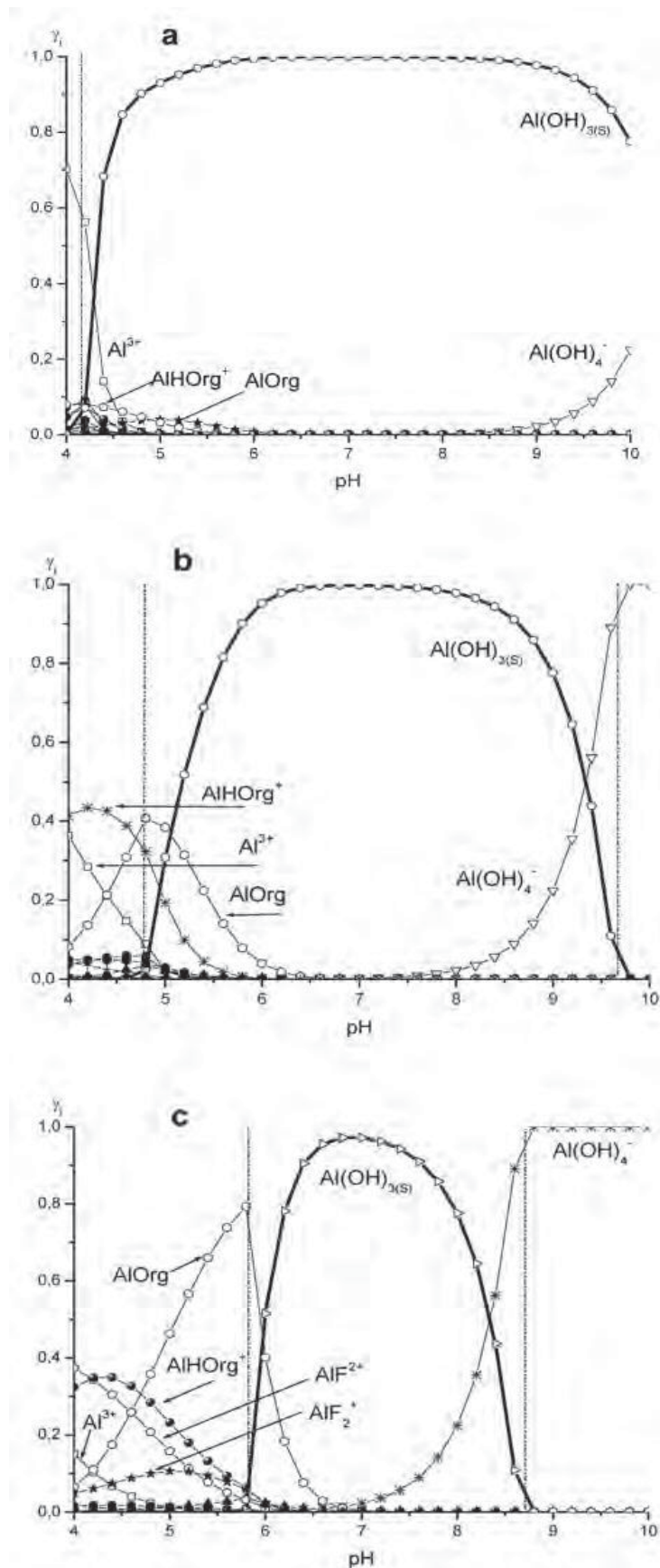
Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Al}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{Org}^0: 1 - 1 \cdot 10^{-2}, 2 - 1 \cdot 10^{-3}, 3 - 1 \cdot 10^{-4}, 4 - 1 \cdot 10^{-5}$ .

области устойчивости гиббсита. Анализ данных, представленных на *рис. 1*, показывает, что с увеличением общей (аналитической) концентрации алюминия  $C_{Al}^0$  область термодинамической устойчивости гиббсита значительно сужается.

Большое влияние на растворимость гиббсита оказывает также присутствие значительных количеств неорганического лиганда, фторид-иона  $F^-$  (*рис. 2*), а также органического лиганда  $Org^{3-}$  (*рис. 3*).

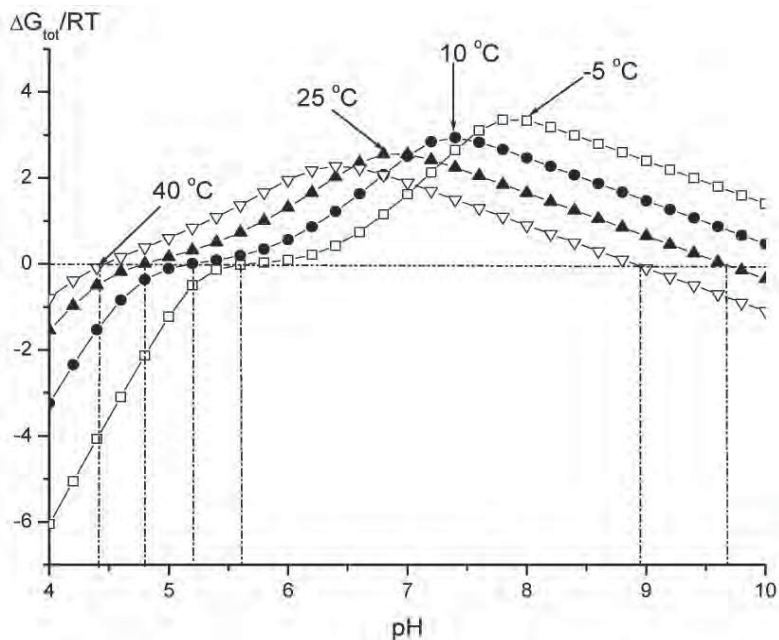
ДГХР для исследуемой системы при различных концентрациях иона алюминия изображены на *рис. 4*.

Такие диаграммы наглядно отражают распределение различных химических форм алюминия как в твердой фазе, так и в насыщенном растворе. Видно, что при значении pH растворения-образования твердой фазы молярные доли растворимых форм алюминия изменяются довольно резко. Для рассматриваемых общих концентраций алюминия  $C_{Al}^0$  в кислой и нейтральной средах равновесные концентрации мономерных и полиядерных гидроксокомплексов алюминия малы (*рис. 4a-4c*). Доля свободного иона алюминия растет с увеличением  $C_{Al}^0$  в сужающейся области значений pH насыщенного раствора. С возрастанием аналитической концентрации иона алюминия сужается область существования анионного гидроксокомплекса  $Al(OH)_4^-$ , который становится преобладающей формой в гетерогенной системе в слабощелочных и щелочных средах. Для значений  $C_{Al}^0 < 1 \cdot 10^{-3}$  М в кислых и слабокислых средах из растворимых форм преобладают  $AlOrg$  и  $AlHOrg^+$ . При концентрации  $C_{Al}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> ощутимый вклад вносят фторидные комплексы алюминия  $AlF_2^{2+}$  и  $AlF_2^+$ . Отметим, что приведенные здесь диаграммы значительно отличаются от диаграмм [2], поскольку авторы цитируемой работы рассматривали распределение неорганических и



**Рис. 4.** Диаграмма гетерогенных химических равновесий в зависимости от pH в системе насыщенный водный раствор – гиббит. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):

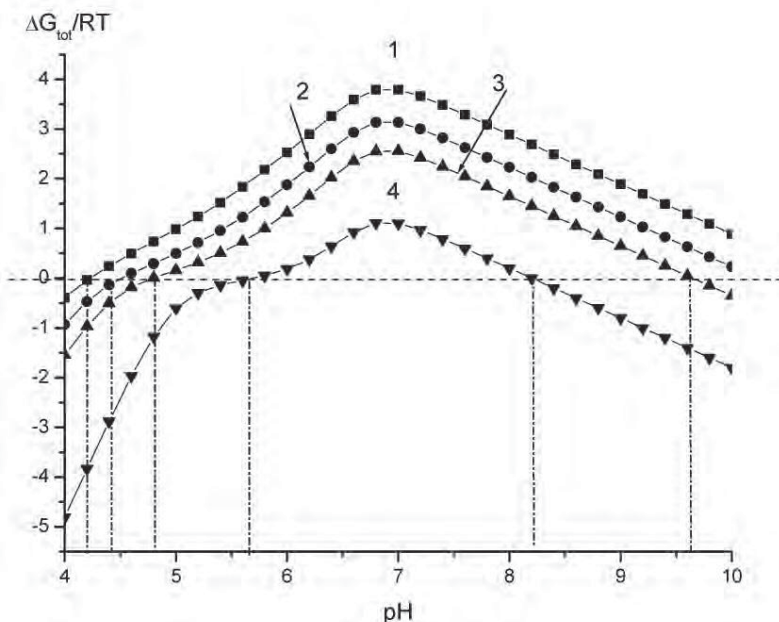
$C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{Al}^0$  : а–  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  
 б –  $1 \cdot 10^{-4}$ , в –  $1 \cdot 10^{-5}$ .



**Рис. 5.** Кривые зависимости изменения энергии Гиббса от pH в системе насыщенный водный раствор – гиббсит при различных температурах. Состав гетерогенной смеси (моль/дм<sup>3</sup>):

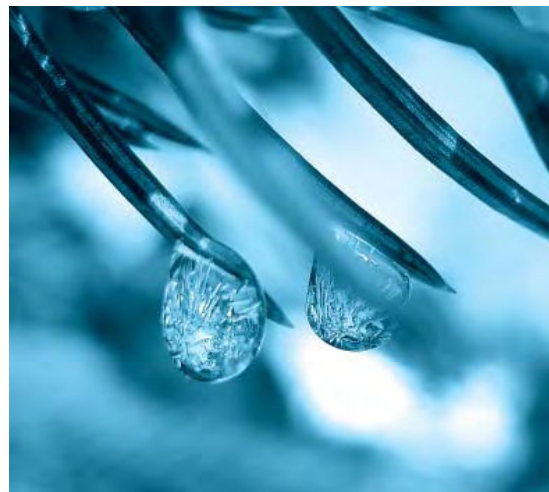
$$C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$$

органических форм только в водном растворе. Наши расчеты показывают, что комплексы алюминия с сульфат-ионом и фосфот-ионом в исследованных природных водах образуются в крайне незначительных количествах. Этот вывод согласуется с заключением авторов [2].



**Рис. 6.** Кривые зависимости изменения энергии Гиббса от pH в системе насыщенный водный раствор – гиббсит для разных значений  $\log K_S$ : 8,11 (1), 8,77 (2), 9,35 (3) и 10,80 (4). Состав исследуемой гетерогенной системы (моль/дм<sup>3</sup>):

$$C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$$



Нами был также проанализировано влияние температуры на значения изменения энергии Гиббса. Результаты расчетов изображены на рис. 5.

Константы равновесия для различных температур были оценены на основании уравнения Van't Hoff:

$$\log K_2 = \log K_1 + (1/T_1 - 1/T_2) \Delta H / 2,303R$$

Соответствующие значения энтальпий  $\Delta H$  представлены в табл. 1. Значение  $T_1$  было выбрано равным 298=25 °С. Мы допустили, что температура незначительно влияет на значения  $\Delta H$  внутри исследованного интервала температур. Анализ кривых показывает, что величина  $\Delta G_{tot}$  с понижением температуры уменьшается в кислых средах и увеличивается в щелочной области pH, при этом область максимальных значений  $\Delta G_{tot}$ , т.е. область максимальной устойчивости твердой фазы, смещается в сторону более высоких значений pH.

Одной из основных задач, связанной с расчетами химических равновесий, является корректный выбор констант равновесия, т.е. их достоверность и точность, от которых полностью зависят конечные результаты. В качестве примера рассмотрим влияние точности значений констант равновесия  $K_S$  на диаграммы  $\Delta G_{tot}$  (pH). В литературе известен ряд значений данной константы для различных модификаций гиббсита – синтетический гиббсит 8,11, природный гиббсит 8,77, монокристаллический гиббсит 9,35 и аморфная гидроокись алюминия 10,80 [2, 16]. Из рис. 6 видно, что выбор константы равновесия, в данном случае для реакции (1), имеет значительное влияние на термодинамическую устойчивость гиббсита.

С увеличением значения  $\log K_S$  область значений pH термодинамической устойчивости твердой фазы значительно сужается с одновременным уменьшением значения  $\Delta G_{tot}$ .



## Заклучение

Для графического изображения сложных химических равновесий в гетерогенной системе насыщенный водный раствор-гипсбит представлен новый тип диаграмм, основанный на термодинамическом анализе устойчивости природного минерала совместно с оригинальной записью условий МБ. В использованных условиях МБ фигурируют в явном виде все химические формы, присутствующие в водной и твердой фазах. Было учтено образование в насыщенном растворе как неорганических, так и органических мономерных и полимерных форм. Изучено влияние основных факторов влияющих на распределение и концентрации растворимых и нерастворимых частиц алюминия в водных системах.

## Литература

1. Achilli M. Aluminium speciation in aqueous solutions / Achilli M., Ciceri G. and Ferraroli R. // Water, Air, and Soil Poll. 1991. V. 57-58. P. 139-148.
2. Bi S. P. Investigation of the factors influencing aluminium speciation in natural water equilibria with the mineral phase gibbsite // Analyst, 1995, V. 120. P. 2033-2039.
3. Driscoll C. T. Aluminium in acidic surface waters: chemistry, transport, and effects // Environm. Health Pers. 1985. V. 63. P. 93-104.
4. Kragten Y. Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solutions. –New York: Halsted Press, 1978.
5. Kvech S. Solubility control on aluminium in drinking water at relatively low and high pH / Kvech S., Edwards M. // Water Res., 2002. V. 36, P. 4356-4368.
6. Schecher W. D. An evaluation of uncertainty associated with aluminium equilibrium calculations / Schecher W. D., Driscoll C. T. // Water Resour. Res., 1987. V. 23. P. 525-534.

## Ключевые слова:

гипсбит,  
диаграммы  
распределения,  
термодинамическая  
устойчивость

7. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry. - New York: Wiley-Interscience, 1981.
8. Sullivan T. J. Modeling the concentration of aluminium in surface waters / Sullivan T. J., Cosby B.J. // Water, Air, and Soil Poll. 1998. V. 105. P. 643-659.
9. Butler J. N., Cogley D. R. Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations. –New York: Wiley, John and Sons, 1998.
10. Повар И.Г. Буферные свойства малорастворимых гидроксидов и кислот в насыщенном водном растворе // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41, № 7. С. 1167-1172.
11. Фиштик И.Ф. Учет побочных реакций при расчете термодинамических функций процесса образования растворения осадков солей. /Фиштик И.Ф., Повар И.Г.//Журнал общей химии. 1987. Т. 57, вып. 1, С. 31- 38.
12. Фиштик И.Ф. Термодинамика сложных химических равновесий в системе осадков соли водный раствор. Учет образования полимерных частиц. /Фиштик И.Ф., Повар И.Г., Ватаман И.И.// Журнал общей химии. 1987. Т. 57, вып. 4. С. 736 -742.
13. Повар И.Г. Термодинамический расчет pH минимальной растворимости малорастворимых оксидов и гидроксидов в условиях полимерного гидролиза иона металла. // Укр. хим. журнал. 1994. Т. 60, № 5/6. С. 371- 375.
14. Povar I. Potentiometric determination of solubility products of poorly soluble hydroxides and acids // J. Anal. Chem. 1998. V. 53, P. 1113 – 1119.
15. Повар И.Г. Буферные свойства гетерогенных водно-солевых систем по отношению к компонентам малорастворимого осадка// Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. С. 1772-1776.
16. Bi S. P. A practical application of Driscoll's equation for predicting the acid-neutralizing capacity in acidic natural waters equilibria with the mineral phase gibbsite / Bi S. P., An S. Q. and Liu F.// Environ. Int. 2001. V. 26. P. 327-333.

I. Povar, V.Rusu

# DIAGRAMS OF SOLUBLE AND INSOLUBLE ALUMINIUM FORMS DISTRIBUTION IN NATURAL HETEROGENEOUS WATER SYSTEMS

Aluminium forms possessing different toxicity, so aluminium presence in natural water systems is nowadays of a very big interest. In this research aluminium forms keeping in balance with gibbsite

have been analyzed. New diagram type quantitatively describing aluminium distribution in heterogeneous water systems has been represented. With the use of new diagrams of this type water quality

monitoring data can be interpreted in a new way.

**Key words:** gibbsite, diagram of distribution, thermodynamic stability

# СТРУКТУРА ЖИДКОЙ ВОДЫ. НОВЫЙ ПОДХОД

**Предложены новые критерии образования молекулами воды водородных связей. В образовании водородной связи может принимать участие только одна гидроксильная группа молекулы воды. При связывании протона второй гидроксильной группы и образовании водородной связи в молекуле воды должно произойти перераспределение электронной плотности и в результате должна разрушиться водородная связь у первого гидроксила. Именно наличием несвязанных «свободных» гидроксильных групп можно объяснить причину очень высокой растворяющей способности воды по отношению к другим веществам. Поэтому молекула воды может одновременно участвовать не более чем в двух водородных связях. Только в случае наличия в воде ионов может быть образовано три водородных связи. Исходя из предложенных критериев с помощью квантово-химических расчетов показано, что в жидкой воде при нормальном атмосферном давлении и при температуре от 0 °С до 100 °С возможно существование только трех видов ассоциатов: гексамеры, тетрамеры и тримеры. Взаимными переходами между ними, происходящими при изменении температуры, объясняются аномальные свойства воды.**

## Введение

**Р**еальная структура жидкой воды, т.е. расположение ее молекул друг относительно друга в пространстве, несмотря на столетие непрерывных исследований и многочисленность предложенных гипотез, до сих пор остается непознанной.

Вода – это единственная жидкость, которая в соответствии с общепринятыми представлениями о химическом строении вещества не должна быть жидкостью при обычных условиях [1]. Ее очень близкие и при этом значительно более «тяжелые» аналоги –  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  при комнатной температуре являются газами. То, что вода при 0-100 °С является жидкостью – это аномалия. Только введение представления о водородных связях, в которых могут участвовать молекулы воды, смогло объяснить данное явление [2, 3].

Но целый ряд других, не менее важных и давно установленных для воды фактов до

**Д.Д. Гриншпан\***,  
доктор химических наук, профессор  
Учреждение  
Белорусского государственного университета  
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ),  
зав. лаб. растворов целлюлозы и продуктов их переработки



настоящего времени даже гипотетически не объяснен. Например, почему плотность воды с понижением температуры от 4 °С до 0 °С не растет, а падает? Почему плавление льда при атмосферном давлении приводит не к увеличению, а к уменьшению объема (на 9 %)? Почему при нагревании воды до 37 °С ее удельная теплоемкость в отличие от других веществ не растет, а снижается? Почему с увеличением давления при температуре ниже 30 °С вязкость воды не увеличивается, а уменьшается? Почему при одной и той же температуре система вода-вещество, например, в случае сверхконцентрированного раствора гидроксида натрия  $NaOH:H_2O$  (1:2 мол.) является жидкостью, а в другом – при значительно большем избытке воды – твердым веществом (кристаллогидрат  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (1:10 мол.)?) Сегодня, несмотря на существование огромного количества физических методов исследования, для изучения структуры воды применима лишь очень малая доля этих методов, а именно ИК, КР и ПМР-спектроскопия, атомно-силовая (АСМ) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ),

\* Адрес для корреспонденции: [grinshpan@bsu.by](mailto:grinshpan@bsu.by)

имеющих, к сожалению, ограниченные исследовательские возможности.

Поэтому в последнее время для решения тех же задач все чаще применяют квантово-химические методы исследования [4-7]. На сегодняшний день существует множество примеров расчетов, посвященных структуре воды. Как правило, в них подчеркивается возможность образования водных кластеров с огромным количеством «трехмерносвязанной» воды, что, на наш взгляд, не может соответствовать реальному положению вещей, так как вода является отличным растворителем для очень многих ионогенных, полярных и даже неполярных веществ, что невозможно ожидать от воды, превращенной в «сшитый полимер». Ведь образование «трехмерных» водородных связей, приписываемых воде абсолютным большинством исследователей, должно приводить только к резкому снижению активности ее молекул и превращению ее в «нерастворитель».

Существующие многочисленные гипотезы, пытающиеся объяснить наблюдаемые аномалии воды, к сожалению, противоречат не только друг другу, но и конкретным экспериментальным данным. Например, общепринятая гипотеза об ажурном строении воды, когда в полостях каркасных структур размещаются свободные молекулы воды, не подтверждается ИК и КР спектрами жидкой воды. В этих спектрах полностью отсутствуют полосы поглощения ( $> 3650 \text{ см}^{-1}$ ), что однозначно указывает на отсутствие в системе свободных молекул воды. Также ничего общего с реальностью, по нашему мнению, не имеют структуры, где предусматривается

**А.В. Потоцкий,**

студент  
химического  
факультета БГУ

**А.Н. Гончар,**

младший научный  
сотрудник НИИ  
ФХП БГУ,  
магистрант  
каф. химии ВМС БГУ

одновременное упорядочение огромного количества молекул воды. Квантово-химические расчеты упорядоченных структур, состоящих из десятков, сотен и даже тысяч молекул воды типа додекаэдров, икосаэдров и т.п., по нашему мнению, не имеют физического смысла. Мы считаем, что статистическая вероятность образования упорядоченных структур даже с шестью молекулами воды при постоянном тепловом движении чрезвычайно мала и может быть реализована только при температурах, близких к  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . На сегодня нет и экспериментальных подтверждений наличия в жидкой воде льдоподобных тетраэдров. Они были зафиксированы лишь в твердой фазе. Естественно возникает вопрос, почему они должны сохраняться при переходе в жидкую фазу? Ведь до сих пор неизвестен ни один случай сохранения кристаллической решетки вещества при его растворении и образовании истинных растворов.

Для справки: еще в 1984 г. в статье [8] Г.Г. Маленкова были просуммированы практически все представления о строении жидкой воды, имеющиеся на тот момент времени. С тех пор получено очень много новых фактов, но принципиальных изменений в представлениях о строении жидкой воды до сих пор не произошло (см. статью [9] того же автора). По-прежнему считается, что в воде молекулы связаны водородными связями, образующими непрерывную трехмерную сетку. Такой взгляд на воду впервые был предложен Берналом и Фаулером еще в 1933 г [10, 11]. К сожалению, эта, как и существовавшая до нее гидродная модель, не может



объяснить известные аномалии воды – немонотонные зависимости многих свойств от температуры (объем, плотность, теплоемкость, сжимаемость) и от давления (вязкость, коэффициент диффузии) и т.п. Попытка модернизировать эту гипотезу путем внесения в модель элемента двухструктурности – представления о том, что в воде сосуществуют более плотная (кварцеподобная) и менее плотная (тридимитоподобная) структуры – также не дала положительных результатов. Предложенный О.Я. Самойловым [12] вариант наличия в воде двух «микрофаз», в соответствии с которым в воде сохраняется льдоподобная сетка водородных связей и ее полости частично заполнены мономерными молекулами, не подтвердился реальным экспериментом. По данным ИК и КР спектроскопии таких молекул в интервале температур от 0 до 100 °С нет.

В случае воды нужно научиться, имея списки координат атомов, полученных в численном эксперименте, определять, какие молекулы соединены водородными связями. До сих пор не существует единого мнения, как это делать. В работах по моделированию воды до нашей работы использовали три типа критериев: геометрический, энергетический и динамический. При использовании геометрического критерия предполагается, что между молекулами существует водородная связь, если расстояние между атомами кислорода  $R_{OO}$  и/или расстояние между атомом кислорода одной молекулы и атомом водорода другой молекулы  $R_{OH}$  меньше некоторых критических значений  $R_{OO}^{max}$  и  $R_{OH}^{max}$ . Энергетический критерий предполагает, что молекулы соединены водородной связью, если парная энергия взаимодействия ниже пороговой величины  $E^{max}$ . Есть еще и динамический критерий, который дает ответ на вопрос о периоде времени, в течение которого для данной пары молекул выполняется геометрический критерий водородной связи. По нашему мнению, этих критериев оценки образования водородной связи (или необра-



**Ключевые слова:**

структура жидкой воды, физико-химические свойства воды, водные ассоциаты, квантово-химическая модель воды

зования) недостаточно и поэтому мы ввели свои дополнительные критерии оценки возможности реализации тех или иных водных структур и предложили ряд совершенно новых требований по их отбору [13, 14]. Для подтверждения высказанных гипотез и получения корректных результатов на всех стадиях эксперимента данные своих расчетов мы сопоставляли с реально установленными для воды экспериментальными величинами.

Сначала нами были рассчитаны возможные структуры водных ассоциатов  $(H_2O)_n$ , отличающихся количеством и порядком расположения молекул воды ( $n = 1-8$ , табл. 1). Для оптимизации геометрии и расчета полной энергии водных кластеров использовался «супермолекулярный» подход с применением программы *HyperChem 8.0 Professional* и HF/6-31G(d,p) уровня теории [15].

При проведении расчетов был использован метод Хартри-Фока (HF) и базисный набор 6-31G с добавлением поляризационных функций р-типа к атомам водорода и функций d-типа к атомам элементов второго периода, который свидетельствовал, что:

- ◆ каждая внутренняя атомная орбиталь описывается одной базисной функцией – контрактированной гауссовской функцией (*contracted gauss function* (CGF)), построенной из шести примитивных гауссовских функций;
- ◆ каждая валентная атомная орбиталь описывается двумя базисными функциями –  $\phi'$  (внутренней) и  $\phi''$  (внешней). Первая  $\phi'$  – CGF, построенная из трех примитивных гауссовских функций, вторая  $\phi''$  – CGF, построенная из одной примитивной гауссовской функции.

Основные приближения, используемые в квантово-химических пакетах программ при решении уравнения Шрёдингера:

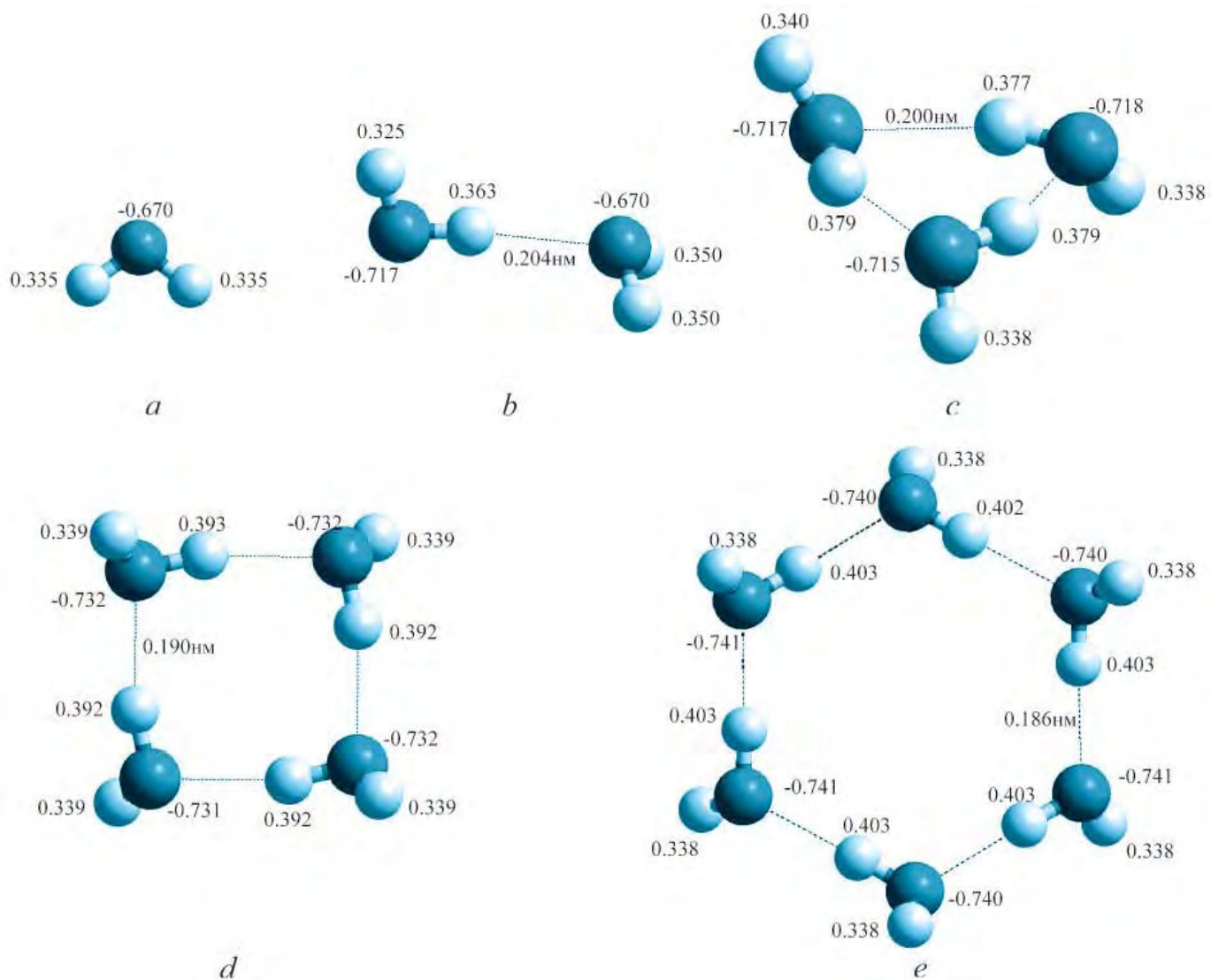
- ◆ приближение Борна-Оппенгеймера;
- ◆ приближение невзаимодействующих электронов;
- ◆ приближение линейной комбинации атомных орбиталей и пр.

Для каждой структуры были получены данные о длине водородных связей, зарядах на атомах и величинах полной энергии.

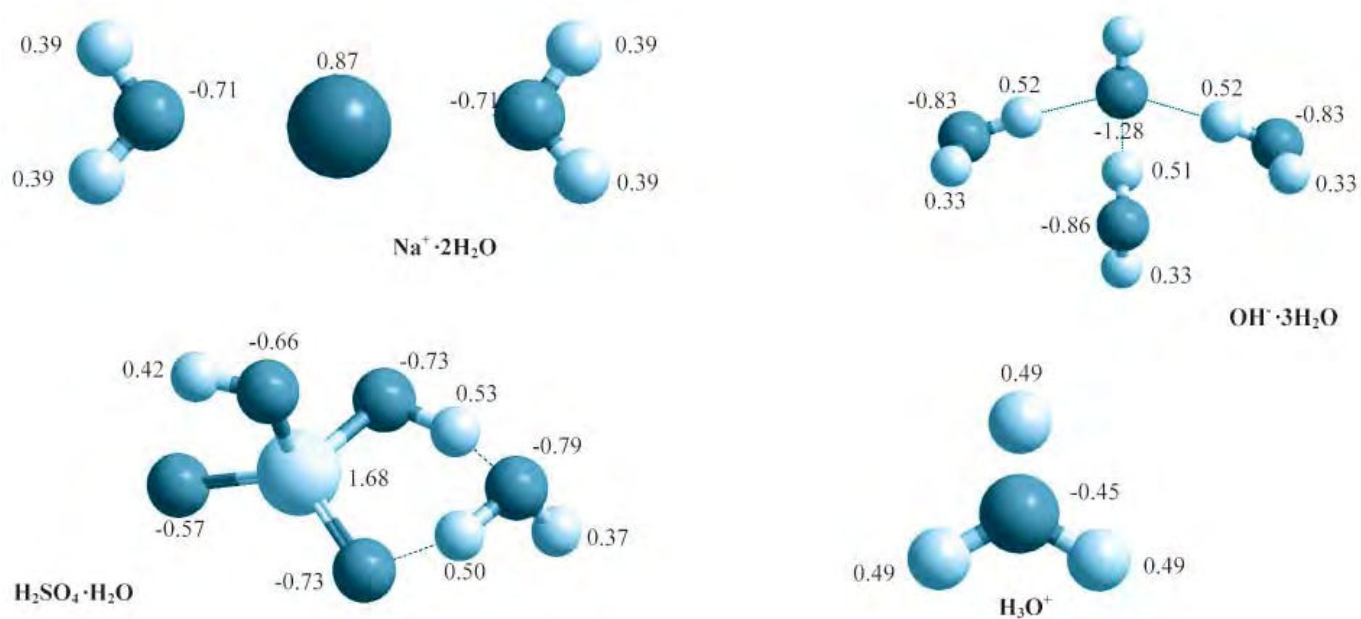
Расчет энергии, приходящейся на одну молекулу воды, проводили по формуле:

$$E_n = E(H_2O)_n/n$$

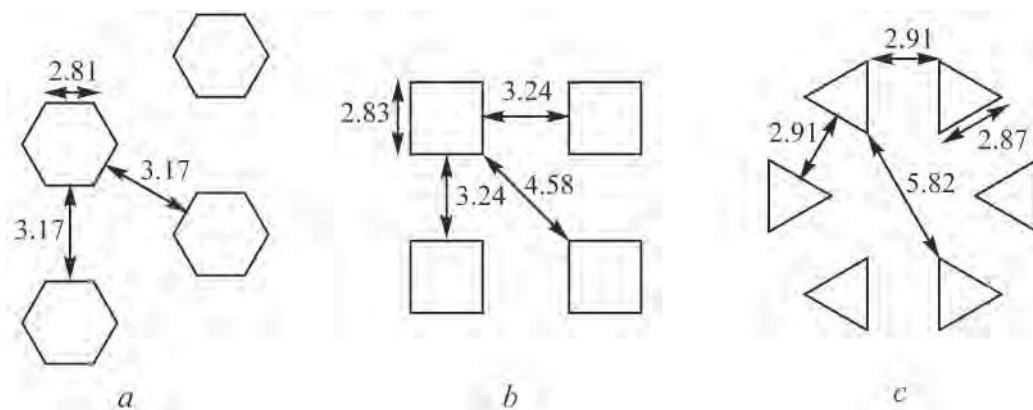
где  $n$  – число молекул воды в ассоциате,  $E(H_2O)_n$  – полная энергия ассоциата (табл. 1). Из всех исследованных нами структур (всего их было рассчитано более 20) наиболее вероятными как с точки зрения известных экспе-



**Рис. 1.** Наиболее вероятные структуры водных ассоциатов в газовой фазе (а – мономер; b – димер) и в жидкой фазе (с – тример; d – тетрамер; e – гексамер).



**Рис. 2.** Гидраты ионов и молекул.



**Рис. 3.** Модели наиболее вероятных упаковок молекул воды а) при 0 °С; б) при 4 °С; в) при 4–100 °С.

риментальных данных, так и с точки зрения расчета полной энергии в газовой фазе ( $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) являются мономеры и димеры воды, а в жидкой фазе в интервале температур от 100 до 0 °С – три циклические структуры – тримеры, тетрамеры и гексамеры, содержащие 3, 4 и 6 молекул воды соответственно. Для всех этих структур нами были определены их геометрические характеристики и энергии связей, а также возможные варианты их упаковки в объеме жидкости (рис. 1-3, табл. 1).

При объяснении полученных результатов мы исходили из следующих признаков образования водородных связей:

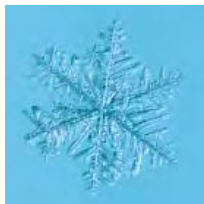
1. Образование водородной связи имеет место только тогда, когда при взаимодействии двух и более молекул воды на атомах водорода и кислорода молекул воды происходит закономерное изменение электронной плотности. Это изменение должно происходить таким образом, чтобы положительный заряд на атоме водорода, непосредственно участвующего в образовании водородной

**Таблица 1**

Ab initio расчеты водных ассоциатов  $(\text{H}_2\text{O})_n$

Кол-во мол., n	$E(\text{H}_2\text{O})_n$ , кДж/моль	$E(\text{H}_2\text{O})$ , кДж/моль	Структура	Кол-во мол., n	$E(\text{H}_2\text{O})_n$ , кДж/моль	$E(\text{H}_2\text{O})$ , кДж/моль	Структура
1	-199 599,98	-199 599,98		5	-998 157,88	-199 631,58	
2	-399 223,18	-199 611,59		6	-1 197 794,81	-199 632,47	
3	-598 871,61	-199 623,87		7	-1 397 424,62	-199 632,09	
4	-798 521,50	-199 630,38		8	-1 597 058,41	-199 632,30	

связи с атомом кислорода, всегда должен быть больше по величине, чем заряд у отдаленного «свободного» атома водорода той же молекулы. Это требование полностью соответствует общепринятому условию образования водородной связи.



2. В отличие от существующих на сегодняшний день представлений об образовании в воде трехмерной сетки водородных связей мы считаем, что это невозможно, так как при одновременном участии обоих гидроксильных групп одной молекулы в водородных связях не будет выполняться вышеназванное условие образования водородной связи. Поэтому второй «свободный» атом водорода не может участвовать в образовании водородной связи, так как при этом будет нарушено постулированное в первом пункте перераспределение электронной плотности. Если вероятность участия второго атома водорода в водородной связи по каким-либо причинам будет больше, чем первого, то это должно привести к разрыву водородной связи у первого атома. Поэтому нереально образование сложных структур с многочисленными водородными связями (тетраэдров, додекаэдров, икосаэдров, различных «этажерок» и т.д.), так как при их «строительстве» одновременно должны разрушаться ранее образовавшиеся водородные связи. Исходя из данного постулата, все остальные рассчитанные нами структуры, включая линейные образования зигзагообразной формы, пентамеры в виде тетраэдра или замкнутого цикла, гептамеры, октамеры и т.п. должны быть исключены из реально существующих в жидкой воде, так как не удовлетворяют выше названным требованиям – они имеют либо меньшую энергию образования, либо для них не соблюдается основное из названных выше условий образования водородных связей, когда одна из гидроксильных групп должна быть обязательно «свободной» и при этом, как и в «связанной» группе, должна иметь положительный заряд на атоме водорода больший, чем в мономерной молекуле воды.

3. По нашему мнению, одна молекула воды может участвовать в образовании только двух водородных связей (одна через атом кислорода, другая через атом водорода). Исключение возможно только для молекул воды, в которых есть структурирующие их ионы. Здесь большая вероятность возникновения трех водородных связей (двух связей через атом кислорода и одной через атом водорода). Такие ассоциаты могут существовать в растворах электролитов, ионы которых разрушают водородные связи между молекулами воды и ориентируют их на себя с помощью электростатических сил.

Например, при введении в систему катионов щелочных металлов происходит разрушение водородных связей между молекулами воды и выравнивание зарядов на атомах водорода, что является четким критерием прекращения существования водородной связи между молекулами воды (рис. 2). По-видимому, это происходит и при образовании твердых кристаллогидратов.

На основе анализа изменения величины энергии, приходящейся на одну молекулу воды, подтверждается известное мнение о том, что присоединение к иону каждой последующей молекулы воды становится все менее выгодным процессом. Энергия процесса в целом закономерно уменьшается. Компьютерное моделирование процесса гидратации протона подтвердило и другое известное мнение о том, что протон связывает молекулу воды, образуя ион гидроксония, в котором все три протона равноценны как по величине заряда, так и по длине связи. В случае введения в воду анионов, например  $\text{OH}^-$ , происходит увеличение степени смещения электронной плотности от «свободного протона» к «связанному». Аналогичные расчеты также показывают, что между молекулой воды и, например, сульфатной группой образуются очень сильные межмолекулярные взаимодействия. Это позволяет объяснить существование сверхпрочно связанных молекул воды в серной кислоте и невозможность их отрыва от кислоты при дистилляции.

4. Учитывая, что у воды есть несколько особых температур:  $0^\circ$ ,  $4^\circ$ ,  $37^\circ$  и  $100^\circ\text{C}$ , при которых наблюдаются либо экстремумы в изменении тех или иных физико-химических свойств, либо значительное отклонение этих свойств (температуры кипения, плотности, теплоемкости, вязкости и др.) от их закономерного изменения в ряду аналогов, например, халькогенидов, то логично было предположить, что все экспериментально фиксируемые для воды аномальные свойства обусловлены различием в зависимостях от температуры физических характеристик у кластеров, отличающихся друг от друга количеством участвующих в их образовании молекул воды.

Исходя из экспериментальных фактов и предложенных выше критериев, из рассмотрения возможных для жидкой воды структур надо исключить мономеры и димеры, так как они могут образовываться при нормальном атмосферном давлении только при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , когда вода переходит в газообразное состояние. Они могут быть и при более низких температурах, но в особых условиях, например, в составе твердых кристаллогидратов или в растворах электроли-

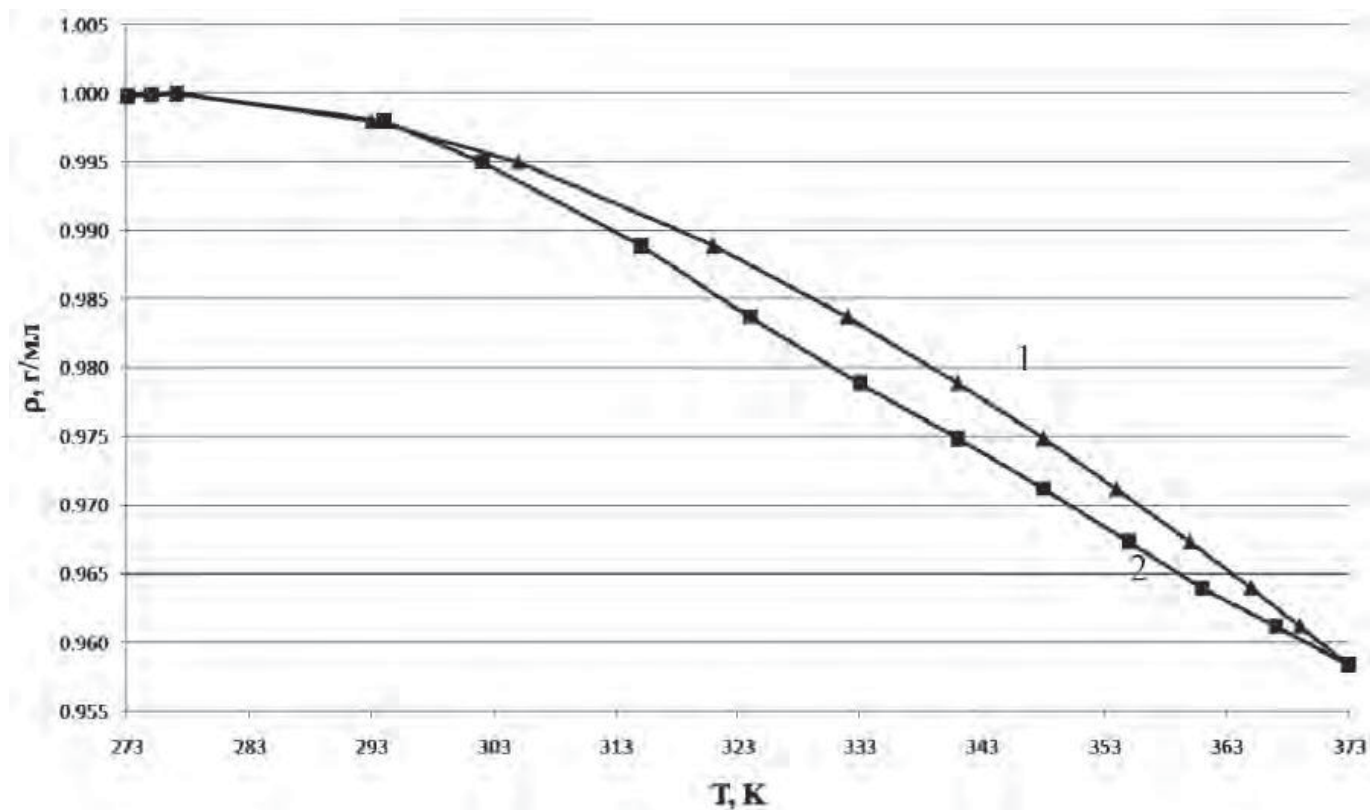
тов, ионы которых взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды друг с другом. По нашему мнению, при  $0^{\circ}\text{C}$  наиболее вероятными являются гексамеры. При их расположении, как указано на *рис. 3а*, может быть обеспечена плотность воды, равная экспериментально определенной –  $0,99984\text{ г/см}^3$ . При нагревании до  $4^{\circ}\text{C}$  гексамеры превращаются в тетрамеры, которые упакованы более плотно и поэтому вода имеет при  $4^{\circ}\text{C}$  максимальную плотность –  $1,00000\text{ г/см}^3$ , а при  $100^{\circ}\text{C}$  в жидкой воде присутствуют только тримеры, упакованные так, как это показано на *рис. 3с*. Плотность воды при этом составляет  $0,95837\text{ г/см}^3$ , что соответствует табличным данным.



Логично также предположить, что при промежуточных температурах в диапазоне от  $0$  до  $100^{\circ}\text{C}$  жидкая вода представляет собой либо смесь гексамеров с тетрамерами, либо смесь тетрамеров с тримерами. Вполне реально допустить, что гексамеры могут существовать только в интервале от  $0$  до  $4^{\circ}\text{C}$ , поскольку вероятность образования таких больших молекулярных ассоциатов с увеличением температуры должна резко уменьшаться. Поэтому можно предположить, что в интервале от  $0$  до  $4^{\circ}\text{C}$  происходит переход гексамеров в тетрамеры, а в интервале от  $4$  до  $100^{\circ}\text{C}$  – переход тетрамеров в тримеры. Именно присутствием в воде

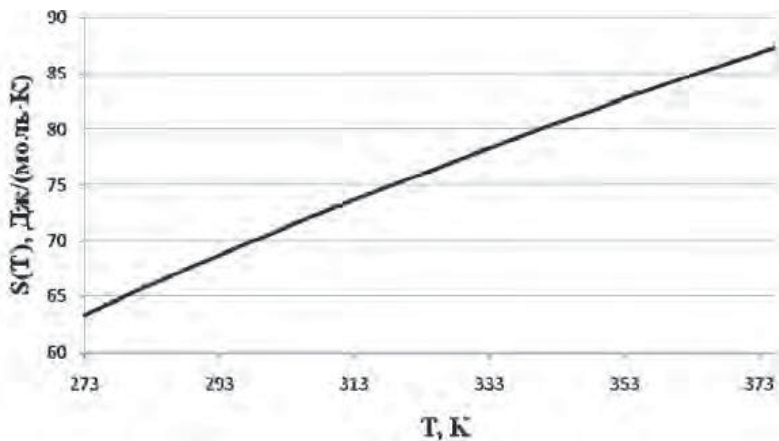
различных структур и их температурными переходами из одной в другую можно объяснить наличие у воды экстремальной зависимости удельной теплоемкости от температуры (до  $37^{\circ}\text{C}$ ). Экстремальная зависимость – это когда одновременно протекают два процесса: 1) переход тетрамеров в тримеры, имеющих, по-видимому, меньшую удельную теплоемкость, чем тетрамеры; 2) закономерное увеличение для любых структур удельной теплоемкости с повышением температуры. Это можно подтвердить следующим расчетом.

Зная экспериментальное значение плотности воды при конкретной температуре, можно определить объемную долю каждого из водных ассоциатов при той же температуре. Критерием правильности определения параметров являются близкие значения расчетной плотности и экспериментальной. Исходя из этой зависимости и предположения, что при  $100^{\circ}\text{C}$  в жидкой воде существуют только тримеры, при  $4^{\circ}\text{C}$  – тетрамеры, а при  $0^{\circ}\text{C}$  – гексамеры нами были определены объемные доли различных структур в интервале температур от  $0$  до  $100^{\circ}\text{C}$ . Затем на основании найденного соотношения была построена кривая зависимости плотности воды от температуры. Как видно из графика (*рис. 4*), наши данные хорошо согласуются с экспериментальными.



**Рис. 4.** Графики зависимости плотности воды от температуры: 1 – экспериментальный, 2 – расчетный.





**Рис. 5.** График зависимости энтропии жидкой воды от температуры.

Исходя из значений энтропии (рис. 5) при определенных температурах, можно определить термодинамическую вероятность существования ассоциатов по закону Больцмана

$$S = k \cdot \ln W$$

откуда

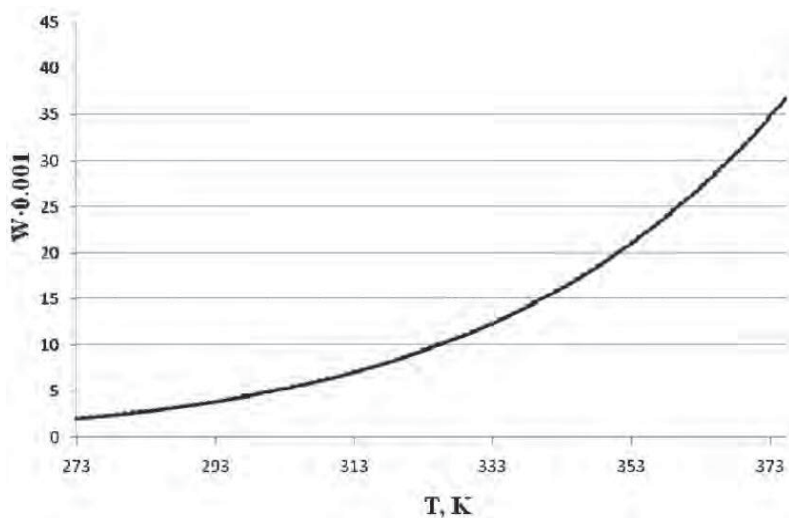
$$W = e^{\frac{S}{k}}$$

Для того, чтобы свободно оперировать величиной  $W$ , следует выразить энтропию не на 1 моль вещества, а на одну молекулу воды, тогда:

$$W = e^{\frac{S}{k \cdot N_a}}$$

График зависимости термодинамической вероятности существования системы от температуры представлен на рис. 6.

Предложенная модель позволяет рассчитать плотность для каждой структуры воды как объемно-аддитивное свойство. Средняя



**Рис. 6.** График зависимости термодинамической вероятности существования ассоциатов от температуры.

плотность смесей нескольких структурных упаковок может быть вычислена по правилу смешения, исходя из объемных долей водных молекулярных ассоциатов. Результаты, полученные в ходе проведения компьютерного моделирования, позволили установить расстояния между молекулами воды в водных ассоциатах. Кристаллоструктурный подход к расчету плотности упаковок молекул воды дал возможность определить параметры элементарной ячейки, а именно расстояния между молекулами внутри слоя и межслоевое расстояние. Для этого была использована зависимость плотности упаковки от объема соответствующей элементарной кристаллохимической ячейки.

Плотность вещества была рассчитана по известной формуле:

$$\rho = \frac{n \cdot M}{N_a \cdot V_{\text{эл.яч.}}}$$

где  $n$  – количество молекул воды в элементарной ячейке,  $M$  – молекулярная масса воды,  $N_a$  – число Авогадро,  $V_{\text{эл.яч.}}$  – объем элементарной ячейки.

Параметры упаковок водных ассоциатов, рассчитанные исходя из кристаллохимических представлений, приведены на рис. 3. Отметим, что данные результаты по расчету плотности полностью согласуются с соответствующими квантово-химическими расчетами (см. рис. 4).

Введение новых критериев оценки возможности или невозможности образования водородных связей, основанные на квантово-химических расчетах и их сопоставлении с известными экспериментальными данными, позволит в ближайшем будущем объяснить различную растворимость близких по химическому строению неорганических соединений, оценить величину степени их диссоциации на ионы или на ионные пары, рассчитать коэффициенты активности, определить растворяющую способность воды по отношению к веществам различной химической природы. Например, такое вещество, как бензол, может быть растворено в заметных количествах в воде только при повышенных температурах, когда появляются тримеры, т.к. в случае других кластеров воды вследствие их более плотной упаковки свободного пространства для бензола практически нет. В то же время неорганические ионы, особенно малых размеров, могут легко помещаться не только снаружи, но и внутри самих кластеров, например, в гексамерах. Поэтому и растворимость электролитов в воде значительно выше, чем бензола.

## Литература

1. Синюков В.В. Вода известная и неизвестная. М.: Знание, 1987. 176 с.
2. Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. NY: Oxford University Press, 1997. 320 p.
3. Эпштейн Л.М. Многоликая водородная связь / Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина // Природа, 2003. № 6. С. 127-133.
4. Maheshwary, N. et al. Structure and Stability of Water Clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 8-20: An Ab Initio Investigation. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105, P. 10525-10537.
5. Anick D.J. Zero Point Energy of Polyhedral Water Clusters // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109, P. 5596-5601.
6. Xenides D. et al. Hydrogen bonding in liquid water: An ab initio QM/MM MD simulation study // J. Mol. Liq. 2006. V. 123. P. 61-67.
7. Su J.T. et al. Accurate Energies and Structures for Large Water Clusters Using the X3LYP Hybrid Density Functional // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 10518-10526.
8. Маленков Г.Г. Структура воды // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 41-76.
9. Маленков Г. Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. С. 5-35.
10. Bernal J.D. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to



Hydrogen and Hydroxyl Ions / Bernal J.D., Fowler, R.H. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 515-548.

11. Бернал Дж. Структура воды ионных растворов / Бернал Дж., Фаулер Р. // Успехи физических наук, 1934. Т. 14. Вып. 5. С. 586-644
12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с
13. Гриншпан, Д.Д. Новое о структуре и методах очистки жидкой воды / Д.Д. Гриншпан // Вода, изменение климата и здоровье человека: Тезисы докладов Междунар. молодежн. форума, Минск, 25-26 ноября 2009 г./ Белорус. гос. ун-т; составители М.Г. Иванец, А.Н. Трифонова, И.М. Кимленко. Минск: Рэйплац, 2009. С. 11-16
14. Гриншпан, Д.Д. Компьютерное моделирование водных ассоциатов / Д.Д. Гриншпан, А.В. Потоцкий // Вода, изменение климата и здоровье человека: Тезисы докладов Междунар. молодежн. форума, Минск, 25-26 ноября 2009 г./ Белорус. гос. ун-т; составители М.Г. Иванец, А.Н. Трифонова, И.М. Кимленко. Минск: Рэйплац, 2009. С. 64-66
15. HyperChem program package Professional 8.0; Hypercube, Inc: Gainesville (FL, USA).



D.D. Grinshpan, A.V. Polotskiy, A.N. Gonchar

## LIQUID WATER STRUCTURE. NEW APPROACH

New criteria for hydrogen bonding have been suggested. Only one hydroxyl group can take part in the process of hydrogen bonding. When proton being linked with the 2nd hydroxyl group electron density redistribution takes place, with decomposition of hydrogen bond of the 1st hydroxyl. Water possesses high solvent capacity due to free

hydroxyl group presence. As a result water molecule can simultaneously participate not more than in 2 hydrogen bonds. Only if ions are in the water 3 hydrogen bonds can be obtained. Only three types of clusters (hexamers, tetramers, trimers) exist in liquid water under standard atmosphere pressure and temperature ranging from 0 °C – 100 °C.

Intramolecular transitions as a result of temperature ranging account for unique water's physical and chemical properties.

**Key words:** liquid water structure, water's physical and chemical properties, water clusters, quantum model for water



# Ионохроматографическое определение некоторых ТОКСИЧНЫХ АНИОНОВ в воде централизованных СИСТЕМ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

**Для ионохроматографического анализа вод централизованных систем питьевого водоснабжения и природных вод на содержание токсичных ионов  $F^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  и  $HPO_4^{2-}$  предлагается использовать жидкостный хроматограф LC-20 AD SP. Рекомендуемая методика характеризуется высокой избирательностью, широким диапазоном определяемых содержаний аналитов, низкими пределами обнаружения. Относительная погрешность не превышает 10 %.**

## Введение

**И**онная хроматография (ИХ) является современным методом анализа всех типов вод [1-3]. Этот метод характеризуется отсутствием сложной пробоподготовки, экспрессностью и большим разнообразием определяемых ионов. В случае питьевой воды имеются проблемы, связанные с недостаточной чувствительностью применяемых методик и влиянием матричных компонентов.

Согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 [4] предельно-допустимые концентрации (мг/л) анионов в воде централизованных систем источников водоснабжения составляют: 1,2-1,5 (для  $F^-$ ); 0,2 ( $Br^-$ ); 0,2 ( $ClO_2^-$ ); 3 ( $NO_2^-$ ); 45 ( $NO_3^-$ ); 3,5 ( $PO_4^{3-}$ ); 350 ( $Cl^-$ ); 500 ( $SO_4^{2-}$ ).

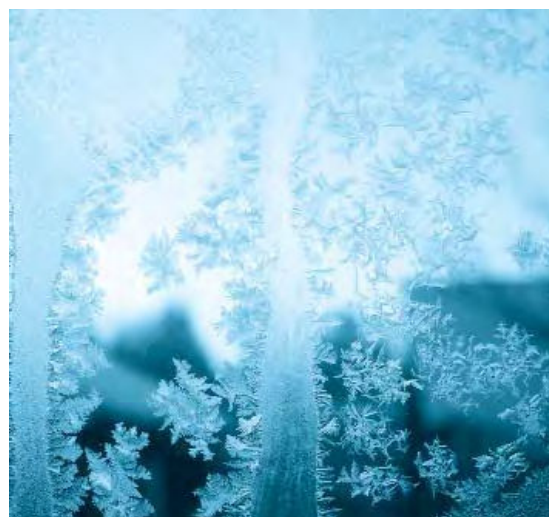
В настоящее время действует ГОСТ Р52181-2003 [5], который рекомендует использовать метод ИХ для определения в питьевых водах неорганических анионов  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  – от 0,5 до 50,  $PO_4^{3-}$  – от 0,5 до 20,  $F^-$  от 0,3 до 20 мг/л. Допускается определение больших содержаний анионов разбавле-

**Е.В. Елипашева\***,

кандидат  
химических наук,  
ассистент кафедры  
аналитической химии  
химического  
факультета ННГУ  
им. Н.И. Лобачевского

**Т.В. Максимова,**

студент химического  
факультета ННГУ  
им. Н.И. Лобачевского



нием анализируемой пробы. Однако при этом нарушается естественный баланс миграционных форм тех или иных элементов, связанных в природные комплексы [6,7]. Поэтому желательно, чтобы ионохроматографическая методика характеризовалась не только достаточной чувствительностью, но и обеспечивала определение искомым ионов в широком диапазоне концентраций без дополнительной пробоподготовки (ультрафильтрации, разбавления, дистилляции, сорбции, экстракции). В указанном выше перечне ионов (методика ГОСТ) отсутствуют токсичные бромиды, а также хлорит-ионы, которые образуются при обеззараживании питьевой воды хлором, диоксидом хлора и гипохлоритом натрия [8-10]. Требования по хлориту (0,2) существенно «жестче» по сравнению с ПДК для  $ClO_4^-$  (5) и  $ClO_3^-$  (20 мг/л).

\* Адрес для корреспонденции: Shlena@bk.ru

Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» разработан природоохранный нормативный документ (ПНД Ф 14.2:4.176-2000) [11], в котором изложена «методика выполнения измерений анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов, бромидов, йодидов) в питьевых и природных водах методом ионной хроматографии» (границы погрешностей: 10-30 %). Этой же организацией предлагается ионохроматографическая методика (НДП 10.1:2:4.67-2000) определения хлоритов и хлоратов в питьевых, природных и сточных водах с погрешностью 20-45 %. В перечисленных рекомендациях предусматривается использование для каждой группы анионов специально разработанной хроматографической системы.

В отечественной литературе, в отличие от зарубежной [12-13], отсутствует описание унифицированной ионохроматографической методики анализа питьевых вод на содержание примесных ( $F^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) и матричных ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) ионов за один хроматографический цикл (универсальная колонка, элюент, детектор), что позволило бы увеличить точность и экспрессность определений.

Целью настоящего исследования являлось повышение избирательности, снижение пределов обнаружения и расширение диапазона определяемых концентраций некоторых токсичных анионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и природных вод методом ИХ с использованием современной аппаратной базы.

## Материалы и методы исследования

Применяли жидкостный хроматограф LC-20 AD SP фирмы Shimadzu, снабженный проточным дегазатором, колоночным термостатом, мембранной системой подавления фонового сигнала, кондуктометрическим и матричным фотодиодным детекторами с низким уровнем шумов.

Компьютерное обеспечение позволяет автоматически проводить базовую линию, измерять времена удерживания и площади хроматографических сигналов. Представляется возможным на основе базы данных идентифицировать пики, проводить статистический анализ результатов множества определений и осуществлять поиск оптимальных условий разделения аналитов.

Разделяющая колонка IC SI-90 4E (250×4 мм) содержала анионит с привитыми группами четвертичного аммониевого основания; матрица ионита — на основе геля поливинилового спирта. Элюентом являлся раствор

**П.Н. Куликов,**  
аспирант кафедры  
аналитической химии  
химического  
факультета ННГУ  
им. Н.И. Лобачевского

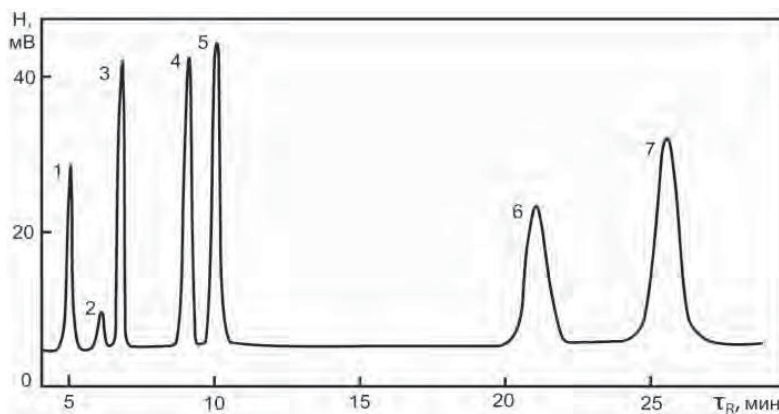
**Г.М. Сергеев,**  
доктор химических  
наук, доцент,  
профессор кафедры  
аналитической химии  
химического  
факультета ННГУ  
им. Н.И. Лобачевского

1 mM  $Na_2CO_3$ / 4 mM  $NaHCO_3$ ; скорость потока 1 мл/мин. Температура колонки и кондуктометрического детектора 40 °С. Объем анализируемой пробы, вводимой с помощью петли-дозатора, 20 мкл.

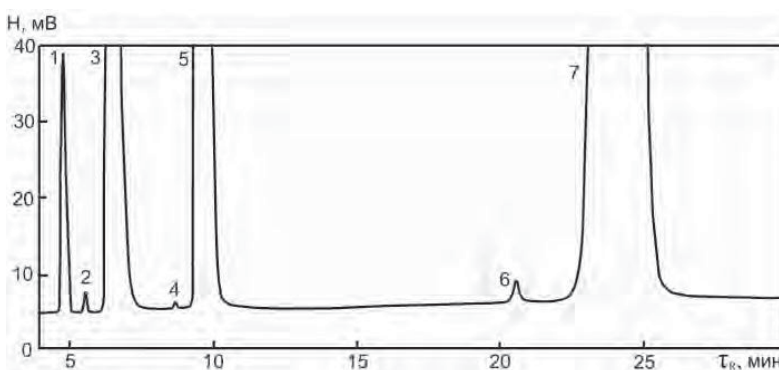
Используемые реактивы имели квалификацию х.ч. или ос.ч. Применяли свежеполученную деионизованную воду с удельной электропроводностью менее 50 мкС/м, в которой содержание искомых ионов меньше пределов обнаружения. Концентрацию анионов в рабочих стандартных растворах изменяли в пределах: 0,01-5 ( $F^-$ ,  $ClO_2^-$ ); 0,005-5 ( $Br^-$ ); 0,05-10 ( $HPO_4^{2-}$ ); 0,2-50 ( $NO_3^-$ ); 0,1-100 ( $Cl^-$ ); 0,1-200 ( $SO_4^{2-}$ ).

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены хроматограммы стандартного раствора, содержащего смесь анионов  $F^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , и воды централизованных систем питьевого водоснабжения (Канавинский район г. Нижнего Новгорода).



**Рис. 1.** Хроматограмма стандартного раствора, содержащего смесь анионов. 1 –  $F^-$  (0,23); 2 –  $ClO_2^-$  (0,13); 3 –  $Cl^-$  (1,3); 4 –  $Br^-$  (1,5); 5 –  $NO_3^-$  (1,1); 6 –  $HPO_4^{2-}$  (9,5); 7 –  $SO_4^{2-}$  (3,0 мг/л).



**Рис. 2.** Хроматограмма анионного состава воды централизованных систем питьевого водоснабжения (Канавинский район г. Нижнего Новгорода)  
1 –  $F^-$  (0,34); 2 –  $ClO_2^-$  (0,09); 3 –  $Cl^-$  (21); 4 –  $Br^-$  (0,03); 5 –  $NO_3^-$  (8); 6 –  $HPO_4^{2-}$  (0,18); 7 –  $SO_4^{2-}$  (66 мг/л).

**Таблица 1**

Диапазоны определяемых содержаний и пределы обнаружения анионов ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Анион	Диапазон концентраций, мг/л		Предел обнаружения	
	Полученные данные	Методика ГОСТ*	Относит., мг/л	Абсолютн., г
F <sup>-</sup>	0,05 – 5	0,3 – 20	0,01	2·10 <sup>-10</sup>
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,05 – 1	-	0,01	2·10 <sup>-10</sup>
Br <sup>-</sup>	0,01 – 1	-	0,005	1·10 <sup>-10</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,5 – 50	0,5 – 20	0,3	6·10 <sup>-9</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,1 – 5	0,5 – 50	0,06	1·10 <sup>-9</sup>
Cl <sup>-</sup>	0,5 – 100	0,5 – 50	0,1	2·10 <sup>-9</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5 – 200	0,5 – 50	0,2	4·10 <sup>-9</sup>

\* ГОСТ Р 52181-2003

Из приведенных хроматограмм следует, что сигналы от слабоудерживаемых фторид- и хлорит-ионов достаточно хорошо сформированы в виде узких хроматографических зон, которые не перекрываются (фактор разрешения  $R_s$  равен 1,8). Для пары бромид-нитрат величина  $R_s$  также близка к двум.

Диапазон определяемых содержаний и пределы обнаружения анионов приведены в *табл. 1*.

Предел обнаружения ( $C_{\text{мин.}}, 3S$  – критерий) и нижнюю границу определяемых содержаний ( $C_n, S_r = 0,33$ ) рассчитывали по формулам [14]. Следует отметить, что для высокотоксичных Br<sup>-</sup> и ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> – ионов (ПДК 0,2 мг/л) пределы обнаружения (0,005–0,01 мг/л) находятся на уровне лучших известных результатов [12]. По сравнению с методикой ГОСТ [5] расширены верхние и нижние границы рабочих диапазонов

**Таблица 2**

Содержание некоторых токсичных анионов (средние значение, мг/л) в воде централизованных систем питьевого водоснабжения различных районов г. Нижнего Новгорода (март – апрель 2010 г.) ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Анионы	F <sup>-</sup>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Советский	0,30 ± 0,05	< 0,01	0,04 ± 0,01	14,2 ± 0,5	< 0,06
Приокский	0,35 ± 0,06	< 0,01	0,04 ± 0,01	17,7 ± 0,7	< 0,06
Ленинский	0,45 ± 0,08	< 0,01	< 0,005	11,0 ± 0,4	< 0,06
Автозаводский	0,43 ± 0,08	< 0,01	< 0,005	13,7 ± 0,5	< 0,06
Канавинский	0,34 ± 0,05	0,09 ± 0,03	0,03 ± 0,01	8,0 ± 0,4	0,18 ± 0,02
Нижегородский	0,35 ± 0,07	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,03	14,2 ± 0,5	0,10 ± 0,01
Московский	0,11 ± 0,03	0,08 ± 0,03	< 0,005	3,6 ± 0,4	< 0,06
Сормовский	0,20 ± 0,03	< 0,01	0,04 ± 0,01	2,8 ± 0,3	< 0,06

определяемых концентраций. Относительные погрешности в указанных интервальных значениях составляют 5–10 %, что в 2–3 раза меньше величин, приведенных в действующих нормативных документах.

Данные по содержанию некоторых токсичных анионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения различных районов г. Нижнего Новгорода приведены в *табл. 2*.

Анализировали не менее 3-х проб воды еженедельно на протяжении марта-апреля 2010 г. из различных источников водоснабжения, где в качестве дезинфектантов используются хлор, гипохлорит натрия, а на некоторых станциях водоподготовки – дополнительно озонирование и ультрафиолет.

Хлорит-ионы обнаружены в воде трех районов города, их содержание не превышает ПДК. Зависимость концентрации хлоритов от способа обеззараживания питьевой воды нами не выявлена. По-видимому, незначительная концентрация ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>-ионов отмечена в тех разводящих сетях, где в весенний период были увеличены дозы хлорирующих агентов.

Для сравнения в *табл. 3* представлено содержание примесных токсичных и матричных ионов в некоторых питьевых подземных источниках Нижегородской области и воды централизованных систем питьевого водоснабжения г. Нижнего Новгорода (отбор воды из рек Волга и Ока).

Известно [7], что если ограничиться неорганическими анионами, то природный фактор определяет качество вод по содержанию фторидов и сульфатов, смешанный фактор с приоритетом техногенного – по хлоридам, бромидам, нитратам и фосфатам. Техноген-

**Таблица 3**

Содержание примесных токсичных и матричных ионов в некоторых питьевых подземных источниках Нижегородской области и воде централизованных систем питьевого водоснабжения г. Нижнего Новгорода (март – апрель 2010 г.) (n = 5; P = 0,95)

Анионы	Содержание (среднее значение, мг/л)		
	Подземные источники *	Вода централизованных систем питьевого водоснабжения (первичный источник)	
		Р. Волга	Р. Ока
F <sup>-</sup>	1,0 ± 0,3	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,2
Br <sup>-</sup>	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< 0,3	3 ± 1	13 ± 3
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Cl <sup>-</sup>	5 ± 1	10 ± 3	40 ± 10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20 ± 10	65 ± 15	95 ± 20

\* Артезианские скважины г. Бор, г. Балахна, п.г.т. Красные Баки

ный фактор определяет качество вод, в том числе, по хлориту.

Концентрации бромид-ионов в исследованных нами подземных источниках и образцах воды, взятых из рек Волга и Ока как до очистки, так и после водоподготовки в пределах погрешности анализа не отличаются. Как и следовало ожидать [7], в подземных водах содержание фторидов, по сравнению с поверхностными водами, выше, что обусловлено особенностями геохимических равновесий – фторсодержащие породы содержат свободные фторид-ионы в относительно замкнутом водоносном горизонте, «насыщенном минералами».

Антропогенные загрязнения характерны в большей степени для р. Оки – концентрация нитратов и хлоридов в 4 раза выше по сравнению с таковой в р. Волга. Процессы водоподготовки не оказывают существенного влияния на содержание этих ионов.

Практически не изменилась концентрация сульфатов после обработки воды сульфатом алюминия (используемого в качестве коагулянта), в случае отбора воды из р. Волги – от (40 ± 10) до (65 ± 15) мг/л, из р. Оки – от (60 ± 15) до (95 ± 20) мг/л.

Необходимо отметить главное – в указанный период наблюдений все контролируемые нами параметры качества вод централизованных систем питьевого водоснабжения удовлетворяют требованиям соответствующих нормативных документов.

Для доказательства правильности выполненных измерений использовали способ добавок, сравнивая результаты с данными,

полученными методом абсолютной градуировки (табл. 4).

Такое сравнение свидетельствует об отсутствии значимой по сравнению со случайной систематической погрешности.

Таким образом, рекомендуемая методика отличается широким диапазоном определяемых содержаний фторид, хлорит, бромид, нитрат, гидрофосфат, хлорид и сульфат-ионов. По сравнению с методикой ГОСТ в перечень аналитов включены Br<sup>-</sup> и ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> – ионы. Достигнуты низкие абсолютные пределы обнаружения анионов (1·10<sup>-10</sup> – 6·10<sup>-9</sup> г) и высокая избирательность анализа питьевых и природных вод. Относительная погрешность меньше нормативной и не превышает 10 %.

## Заключение

С использованием жидкостного хроматографа LC-20 AD SP выполнен анализ анионного состава вод централизованных систем питьевого водоснабжения г. Нижнего Новгорода и некоторых природных вод (токсичные: F<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

**Таблица 4**

Проверка правильности анализа вод на содержание (мг/л) некоторых анионов методом добавок (n = 5; P = 0,95)

Фторид-ионы				
Район г. Н. Новгорода	Найдено C <sub>x</sub>	Добавлено C <sub>доб.</sub>	Определена сумма C <sub>общ.</sub>	Разность C <sub>доб. = C<sub>общ.</sub> - C<sub>x</sub></sub>
Сормовский	0,20 ± 0,03	0,3	(0,52 ± 0,05)	(0,32 ± 0,04)
		0,5	(0,69 ± 0,06)	(0,49 ± 0,05)
		0,7	(0,9 ± 0,07)	(0,70 ± 0,07)
Хлорит-ионы				
Нижегородский	0,05 ± 0,02	0,06	(0,12 ± 0,02)	(0,07 ± 0,02)
		0,08	(0,14 ± 0,03)	(0,09 ± 0,03)
		0,10	(0,15 ± 0,04)	(0,10 ± 0,03)
Бромид-ионы				
Советский	0,04 ± 0,01	0,05	(0,08 ± 0,02)	(0,04 ± 0,01)
		0,07	(0,12 ± 0,02)	(0,08 ± 0,02)
		0,09	(0,14 ± 0,03)	(0,10 ± 0,03)
Нитрат-ионы				
Ленинский	11 ± 0,4	10	(20 ± 1)	(9,0 ± 0,3)
		20	(31 ± 1)	(20 ± 1)
		30	(42 ± 2)	(31 ± 1)
Гидрофосфат-ионы				
Канавинский	0,18 ± 0,02	0,2	(0,39 ± 0,05)	(0,21 ± 0,04)
		0,4	(0,57 ± 0,06)	(0,39 ± 0,05)
		0,6	(0,80 ± 0,08)	(0,62 ± 0,07)



и матричные:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  – ионы). Методика характеризуется низкими пределами обнаружения анионов ( $1 \cdot 10^{-10}$  –  $6 \cdot 10^{-9}$  г в объеме аликвоты 20 мкл), высокой избирательностью ( $R_s \geq 1,8-2,0$ ) и небольшой погрешностью ( $\leq 10$  отн. %).

Установлено, что в период наблюдений (март- апрель 2010 г.) контролируемые параметры качества вод удовлетворяют требованиям соответствующих нормативных документов.

### Литература

1. Шпигун О.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод /Шпигун О.А., Золотов Ю.А. // М.: Изд-во МГУ, 1990. 198 с.
2. Richardson S.D. Water analysis: emerging contaminants and current issues // Anal. Chem. 2007. V. 79, № 12. P. 4295-4324.
3. Пирогов А.В. Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии / А.В. Пирогов, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 6. С. 31-40.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.
5. ГОСТ Р 52181-2003. Вода питьевая: Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Изд-во стандартов, 2004. 10 с.
6. Поляков Е.В. Современные методы определения физико-химического состояния микрокомпонентов в природных водах / Е.В. Поляков, Ю.В. Егоров // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 11. С. 1103-1114.

### Ключевые слова:

ионная  
хроматография,  
токсичные анионы

7. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. //М.: Наука, 2004. 677 с.
8. Korn C. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment / Korn C., Andrews R.C., Escobar M.D. // Water Res. 2002. V. 36, N 1. P. 330-342.
9. Мокиенко А.В. Хлориты в питьевой воде (обзор литературы и результатов собственных исследований) / А.В. Мокиенко, И.Ф. Петренко А.И. Гоженко // Питьевая вода. 2004. № 6. С. 17-22.
10. Obolensky A. Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database / Obolensky A., Singer P.C. // Environ. Sci. and Technol. 2005. V. 39. N 8. P. 2719-2730.
11. Государственный контроль качества воды. Справочник технического комитета по стандартизации. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 776 с.
12. Michalski R. Ion chromatography as reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2006. V. 36. № 2. P. 107-127.
13. Haddad P. R. Recent developments and emerging directions in ion chromatography / Haddad P. R., Nesterenko P.N., Buchberger W. // J. Chromatography A. 2008. V. 1184. N 1-2. P. 456-473.
14. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.



E.V. Elipasheva, T.V. Maksimova, P.N. Kulikov, G.M. Sergeev

## ION CHROMATOGRAPHY DETECTION OF SOME TOXIC ANIONS IN POTABLE WATER SYSTEMS AND NATURAL WATERS

Liquid chromatograph LC-20 AD SP has been suggested for ion chromatography detection of  $\text{F}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  toxic anions in potable and natural waters. High

selectivity, wide range of analytes, low threshold of detectability are basic for this method. Relative error is less than 10%.

**Key words:** ion chromatography, toxic anions

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА обесцвечивания СТОЧНЫХ ВОД ПРИ КОАГУЛЯЦИОННОЙ обработке и окислении **ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА**

**Вода является одним из основных природных ресурсов, широко используемых в технологических процессах различных отраслей промышленности, однако ее нерациональное использование и несовершенство технологии очистки сточных вод уже в настоящее время привели к полному или частичному уничтожению ряда природных объектов. На сегодняшний день целлюлозно-бумажная промышленность отличается интенсивным использованием пресной воды. В работе проведена сравнительная оценка обесцвечивания лигниносодержащих сточных вод коагуляционной обработкой и окислением перекисью водорода. Установлено, что эффективность коагуляционного обесцвечивания на 20% выше, чем окисление окрашенных веществ перекисью водорода. Кроме того, в результате коагуляционной обработки решается вопрос нейтрализации щелочных сточных вод.**

## **Введение**

**С**точные воды целлюлозно-бумажных предприятий (ЦБП) имеют сложный состав, который варьируется в зависимости от вида используемой древесины, технологии производства и степени очистки. В составе сточных вод обнаруживается значительное количество углеводов, лигнина, смолистых и нейтральных веществ, нелетучих фенолов, а также взвешенные и минеральные вещества. Большинство этих компонентов находятся в стоках в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации, что может негативно сказываться на качестве вод естественных водоемов и тем самым наносить существенный ущерб водным экосистемам [1,2]. При производстве сульфатной целлюлозы одним из главных источников загрязнения водоемов являются

**О.И. Дзювина\***,  
кандидат технических наук,  
зав. кафедрой технических дисциплин филиала Российского государственного профессионально-педагогического университета в г. Кемерово



сточные воды ступени щелочения отбелного цеха, обуславливающие до 85 – 90% цветность общего стока завода. Количество сбрасываемых сточных вод в отрасли составляет от 93 до 95% от количества потребляемой свежей воды.

Установлено, что неочищенные цветные сточные воды предприятий ЦБП могут вызвать гибель рыбы и водных микроорганизмов. Вредное действие этих стоков объясняется поглощением растворенного кислорода и содержанием ядовитых веществ (смоли и хлорлигнина), не действующих на рыб только при разбавлении 1:10. В водоемах сульфатный лигнин относится к числу опасных загрязнений, подвергается деструкции многие годы, являясь постоянным источником токсичных соединений (таких как фенолы); резко ухудшаются свойства воды и процессы самоочищения водоемов [5].

\* Адрес для корреспонденции: [chloroform@mail.ru](mailto:chloroform@mail.ru)



Таблица 1

Методы	Плюсы	Минусы
Обесцвечивание сточных вод отбелного цеха на макросетчатых адсорбирующих смолах	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 80 – 95% очистка</li> <li>– возможность применения в качестве регенерирующего средства производственного щёлочка</li> <li>– регенерирующий раствор может сжигаться вместе с черным щёлочком</li> <li>– значительная часть каустика регенерируется после сжигания и может использоваться для промывки адсорбента, то есть стоимость реагента может быть очень низкой</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– необходимость регенерации адсорбента</li> <li>– добавление извести в количестве 2% от массы</li> <li>– снижение эффективности очистки при долгом использовании адсорбента</li> <li>– установление рН в области 2 – 4</li> </ul>
Обработка сточных вод известью в присутствии большого количества целлюлозного волокна	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 80 – 95% очистка</li> <li>– возможность совместить с варкой целлюлозы</li> <li>– добавление извести в количестве 0,2% от массы</li> <li>– скорость осаждения окрашенных частиц повышается за счет добавления волокна</li> <li>– добавление известкового шлама облегчает фильтрование осадка, его сгущение и сжигание</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– необходимость регенерации окиси кальция</li> <li>– необходимость использования волокна</li> <li>– при использовании стоков в ДПЦ повышение содержания суспендированных частиц</li> <li>– очищенная вода с высоким значением рН 10 – 12</li> </ul>
Обесцвечивание отработанных щелочков с применением гидроксида и карбоната кальция	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 80 – 95% очистка</li> <li>– снижение расхода гашеной извести за счет использования известкового шлама</li> <li>– возможность регенерации осадка вместе с известью</li> <li>– получение очищенной воды с примерно нейтральным значением рН</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– при повышенной цветности более высокие концентрации реагентов</li> <li>– подача двуокиси углерода</li> <li>– высокие значения рН для отделения окрашенных частиц</li> <li>– применение гашеной извести</li> </ul>
Очистка сточных вод от взвешенных веществ и растворенного лигнина с применением оксида или гидроксида кальция с последующей обработкой углекислым газом	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 80 – 95% очистка</li> <li>– возможность сжигания осадка вместе с известью</li> <li>– добавление реагента в количестве 0,2% от массы</li> <li>– возможность использования вместо двуокиси углерода отходящих газов из печи для обжига извести</li> <li>– получение очищенной воды с примерно нейтральным значением рН</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– необходимость регенерации окиси кальция</li> <li>– подача двуокиси углерода</li> <li>– высокие значения рН для отделения окрашенных частиц</li> </ul>

Для обесцвечивания сточных вод ЦБП используются различные методы, сравнительная характеристика, некоторых из них представлена в табл. 1.

Представленные методы обесцвечивания стоков имеют примерно одинаковую степень очистки – от 80 до 95%. Во всех методах предполагается использование извести в том или ином виде, различается только добавляемое количество этого реагента. Следующее сходство – сжигание осадков или регенерирующего раствора в регенерационных агрегатах. Существенным недостатком существующих методов являются высокие значения рН сточных вод, которое необходимо нейтрализовать перед сбрасыванием, существенное увеличение расходов реагентов при повышении цветности сточных вод, а также необходимость регенера-

ции реагентов и образование твердых отходов, которые необходимо утилизировать [3,4]. Поэтому вопрос обесцвечивания подобных сточных вод является актуальным и требует разработки более экологических методов очистки.

В связи с тем, что цветность сточных вод ЦБП в основном обусловлена органическими веществами целесообразно рассмотреть возможность химического окисления веществ и коагуляционной обработки.

Целью работы является проведение сравнительной оценки эффективности химического (перекисью водорода) и физико-химического (коагуляция) методов обесцвечивания.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

- ♦ определение оптимальной дозы реагента для обесцвечивания;

Таблица 2

Время воздействия t	5	10	15	20	25	30	45	60
Степень обесцвечивание, %	32,5	45	46,25	61,25	58,75	56,25	73,75	66,25

Таблица 3

Определение дозы перекиси водорода

V см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5	10,0
Степень обесцвечивания	72,5	72,5	75	75	73,75	76,25	76,25

♦ определить время контакта реагента со сточными водами.

*Характеристика объекта исследования.* В качестве объектов исследования выбраны сточные воды до и после очистки, модельный водный щелочной раствор сосновой коры. Для исследования отбирались по 100 см<sup>3</sup> анализируемой воды. В качестве химического окислительного агента использованы 30% растворы перекиси водорода.

В качестве коагулянтов использованы сульфат железа (II), сульфат железа (III), железоаммонийные квасцы, алюмоаммонийные квасцы, алюмокалиевые квасцы, сульфат алюминия. Измерение оптической плотности проводилась с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см.

Степень обесцвечивания вычислялась по формуле:

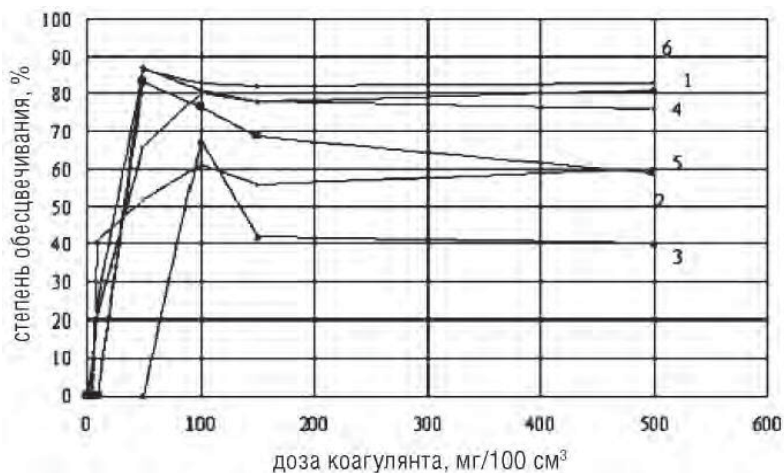
$$\text{Степень обесцвечивания} = \frac{A^0 \cdot A_p}{A^0} \times 100.$$

## Результаты и их обсуждение

Определение оптимального времени воздействия проводили на модельном растворе с относительной оптической плотностью, равной 8 единиц. Доза перекиси водорода составляла 1,0 см<sup>3</sup> на 5,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора. Анализ экспериментальных данных представленных в табл. 2, позволяет сделать вывод, что оптимальное время воздействия перекиси водорода с анализируемым раствором составляет 45 минут. Для определения оптимальной дозы перекиси водорода была проведена серия экспериментов на модельном растворе с относительной оптической плотностью 8 единиц. Время контакта перекиси водорода с анализируемыми растворами составляло 45 минут. Экспериментальные данные представлены в табл. 3.

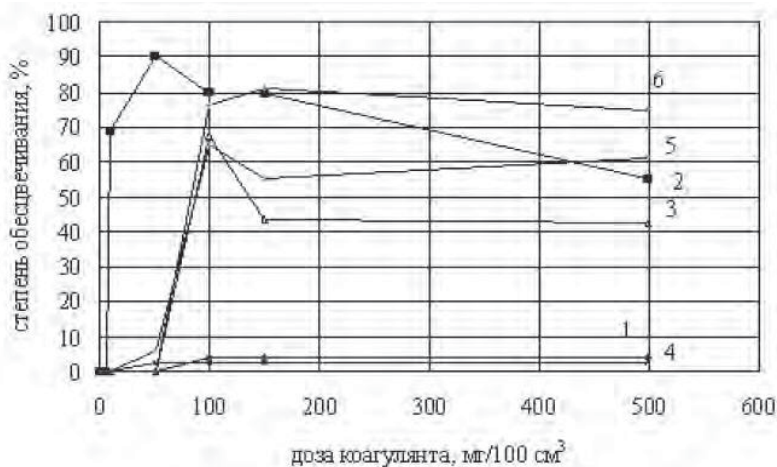
Увеличение дозы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при той же концентрации окрашенных веществ дает одинаковую степень обесцвечивания, что говорит о том, что при данной температуре все возможные





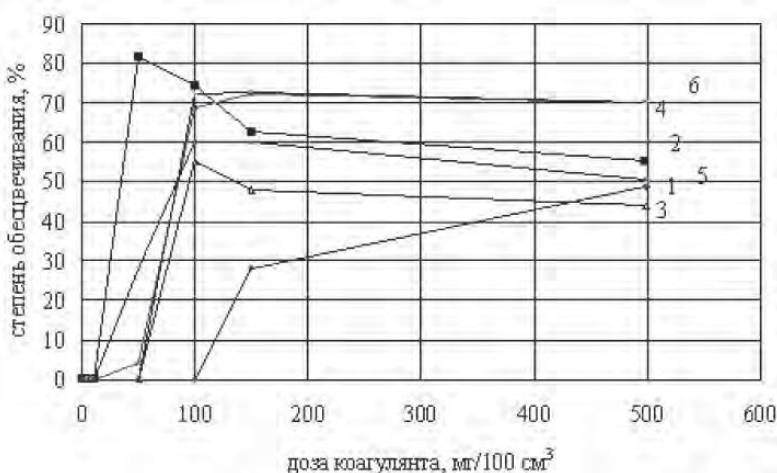
1 – сульфат железа (II); 2 – сульфат железа (III); 3 – железоаммонийные квасцы; 4 – алюмоаммонийные квасцы; 5 – сульфат алюминия; 6 – алюмокалиевые квасцы

**Рис. 1.** Определение оптимальной дозы коагулянта в водном модельном растворе.



1 – сульфат железа (II); 2 – сульфат железа (III); 3 – железоаммонийные квасцы; 4 – алюмоаммонийные квасцы; 5 – сульфат алюминия; 6 – алюмокалиевые квасцы

**Рис. 2.** Определение оптимальной дозы коагулянта в сточных водах на выходе из очистных сооружений очистки.



1 – сульфат железа (II); 2 – сульфат железа (III); 3 – железоаммонийные квасцы; 4 – алюмоаммонийные квасцы; 5 – сульфат алюминия; 6 – алюмокалиевые квасцы

**Рис. 3.** Определение оптимальной дозы коагулянта в сточных водах до очистки.

окрашенные вещества полностью вступили в реакцию. Остаточная цветность обусловлена содержанием более трудно окисляемых веществ, которые при данной температуре (20°C) и при данной значении pH (13 – 14) не вступают в реакцию окисления.

Для проведения коагуляционного обесцвечивания добавлялись определенные дозы коагулянтов (от 5 до 500 мг), время контакта растворов с коагулянтами составляло 1 час. После коагуляционной очистки были определены оптические плотности исследуемых растворов и рассчитаны степени обесцвечивания. Данные представлены на рис. 1-3, в координатах степень обесцвечивания – доза коагулянта.

Установлено, что в независимости от вида анализируемых образцов и применяемых коагулянтов, доза добавленного реагента до 10 мг/100 см³ не приводит к обесцвечиванию сточных вод. Для всех анализируемых образцов при добавлении 100 мг/100 см³ любого реагента, кроме сульфата алюминия, достигаются максимальные значения обесцвечивания. При добавлении сульфата алюминия к очищаемым образцам максимальная степень обесцвечивания достигается при добавлении 50 мг/100 см³.

Проведенные исследования позволяют сделать заключение, что для обесцвечивания трех различных образцов (сточные воды до и после очистных сооружений, модельные растворы), оптимальным коагулянтом является сульфат алюминия (III), доза коагулянта 50 мг на 100 см³ обесцвечиваемой воды.

В ходе коагуляционного обесцвечивания был проведен контроль значений среды сточных вод. Установлено что наибольшее обесцвечивание наблюдается для растворов с исходным значением pH = 12. Проведение коагуляции при pH исследуемого раствора 1,86; 3,56; 4,01 практически не приводит к уменьшению цветности, не наблюдается хлопьеобразование. Следовательно, можно предположить, что в данных растворах не происходит процесс коагуляции лигниноподобных веществ с исследуемыми коагулянтами. При проведении коагуляции при pH исходного раствора 6,8 происходит уменьшение цветности на 27 – 34 %. При проведение коагуляции раствора с начальным pH равным 12 степень обесцвечивания изменялась от 61 % (сульфат железа (II)) до 94 % (сульфат алюминия). В связи с тем, что промышленные цветные сточные воды предприятий целлюлозно-бумажного комплекса имеют щелочную среду, можно считать эффективным для обесцвечивания коагулянт сульфат алюминия (III). При проведении исследований установлено



#### Ключевые слова:

лигнин,  
коагуляция,  
окисление,  
вода

#### Заключение

Таким образом, эффективность коагуляционного обесцвечивания на 20% выше, чем окисление окрашенных веществ перекисью водорода. Кроме того, в результате коагуляционной обработки решается вопрос нейтрализации щелочных сточных вод.

изменение значений pH для обесцвечиваемого раствора (с начальным значением pH 12) на 3 – 5 единиц. Нейтрализация растворов объясняется тем, что все прибавляемые коагулянты подвергаются гидролизу по катиону. При добавлении коагулянтов к исследуемым образцам воды происходит одновременно два процесса:

- во-первых, хлопьеобразование за счет гидроксида алюминия;
- во-вторых, процесс нейтрализации за счет взаимодействия гидроксид-ионов обесцвечиваемого раствора и ионов водорода, образующихся при гидролизе.

#### Литература

1. Русецкая, Г. Д. Физико-химические закономерности выделения лигнина и обезвоживания коллоидных осадков при очистке сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности: автореферат на соискание ученой степени доктора техн. наук: 87.02.19/Г. Д. Русецкая; МХТИ им. Менделеева; рук. Работы П. И. Дрофе. – М.: [б.и], 1987. – 33 с.
2. Кривошеин, Д. А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учеб. Пособие/Д. А. Кривошеин, П. П. Кукин, В. Л. Лапин. – М.: Высшая школа, 2003. – 344.
3. Халперн, М. Г. Процессы целлюлозного производства (варка, отбелка, регенерация)/М. Г. Халперн. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 528 с.
4. Ситтиг, М. Защита окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности / М. Ситтиг; Пер. с английского Б. М. Гуткина. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 280 с.
5. Протасов, В. Ф. «Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России»: учеб. и справочное пособие / В. Ф. Протасов. – 2-е изд. – М.: Финансы и статистика, 2000. – 267 с.



O.I. Dzyuvina

## COMPARATIVE EVALUATION OF WASTEWATER DECOLORING BY COAGULATIVE TREATMENT AND HYDROGEN DIOXIDE OXIDATION PROCESS

Water is one of the main natural resources, which is widely used in technological processes of various manufacturing sectors. Irrational use of water and imperfections of water treatment techniques lead to complete or partial destruction of natural objects. Nowadays paper industry is

the leading one in fresh water consumption. Comparative evaluation of decoloring of lignin-containing wastewater by coagulative treatment and hydrogen dioxide oxidation process has been carried out. Effectiveness of coagulative decoloring is proved to be 20% higher than that of

hydrogen dioxide oxidation process. Moreover neutralization of caustic wastewater may be achieved by coagulative treatment application.

**Key words:** water, coagulating, lignin, oxidation

# ПОДХОДЫ к созданию универсальной ЛИМНО-ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

**В настоящее время существует большое количество однопараметровых лимнологических классификаций, многопараметровые классификации редки и их можно отнести к универсальным. Настоящая работа посвящена разработке подходов к созданию универсальной лимно-экологической классификации, объединяющей различные параметры и их признаки для классифицирования озер и пригодной к использованию в мировом масштабе.**

**В качестве основных подходов используется объединение различных лимнологических параметров, экспертная оценка при выборе признаков каждого параметра и описание озера в виде единой формулы, с помощью которой может быть дана характеристика типа для любого озера мира.**

## Введение

Одним из наиболее сложных теоретических вопросов лимнологии и водной экологии следует назвать проблему классификации озер. В настоящее время существует большое количество классификаций, в основу которых положены отдельные признаки водоемов. Среди них можно выделить генетические (по происхождению), морфометрические, термические, гидрологические, гидрохимические, гидробиологические и др. Такие лимнологические классификации, оценивающие озеро по одному параметру, можно считать однопараметровыми. Многопараметровые же классификации крайне редки и являются по сути универсальными.

Целью настоящей работы явилась разработка подходов к созданию универсальной лимно-экологической классификации (УЛЭК), пригодной для классифицирования озер мира.

Работа базируется на результатах изучения озер Среднего Поволжья, в ходе которого была разработана региональная эколого-лимнологическая классификация (ЭЛК). За годы применения ЭЛК стало очевидно, что ее возможности шире региональной классификации, при определенной доработке

**Н.М. Мингазова\***,

доктор  
биологических наук,  
профессор,  
заведующая  
лаборатории  
оптимизации водных  
экосистем факультета  
географии и экологии  
Казанского  
(Приволжского)  
федерального  
университета

**А.И. Галеева,**

аспирант факультета  
географии и экологии  
Казанского  
(Приволжского)  
федерального  
университета



может быть создана классификация, позволяющая описать и выявить тип для любого озера мира.

## Материалы и методы исследования

В ходе работы проводился сравнительный анализ различных однопараметровых классификаций и разрабатывались методические подходы для универсальных обобщающих классификаций. Выделение типов первоначально проводилось экспертным путем. Наиболее крупные теоретические обобщения по существующим лимнологическим классификациям приведены в монографиях [1, 2], рассмотрены универсальные классификации [3-5] и эколого-лимнологическая классификация [6, 7].

Исследование в данной области были начаты в 1990-х годах по результатам экологичес-

\* Адрес для корреспонденции: nmingas@mail.ru



**Ключевые слова:**

лимнология,  
классификация озер,  
многопараметровые  
классификации,  
универсальная  
лимно-экологическая  
классификация

кого изучения более 200 озер Среднего Поволжья лабораторией оптимизации водных экосистем Казанского государственного университета. При обобщении результатов выделялись группы озер по разным показателям и разработана эколого-лимнологическая классификация озер (ЭЛК) для классифицирования озер Поволжья [8].

В 2007-2008 гг. ЭЛК была доработана и на её основе созданы подходы для разработки обобщающей классификации, а именно универсальная лимно-экологическая классификация [9-11]. Для создания УЛЭК к показателям уже существующей ЭЛК был добавлен ряд признаков и показателей озер, а также значительно доработаны прежние показатели. Проводилась разработка структуры (параметры, признаки, показатели) и обоснований каждого параметра УЛЭК экспертными методами для возможности типизации озер мира. В 2008-2010 гг. была проведена апробация УЛЭК на примере 230 озер Среднего Поволжья, России и озер мира разных континентов [12].

### Результаты и их обсуждение

*Предлагаемые параметры, признаки и показатели классификации.* УЛЭК включает общелимнологические и экологические параметры озерной экосистемы. УЛЭК для озер в мировом масштабе в общем виде учитывает 7 параметров и 15 признаков. Для обозначения признака используется первая буква его названия в английском варианте. Каждый признак включает в себя от 4 до 17 показателей. У каждого параметра имеется свое обоснование, являющееся приложением классификации с указанием литературного источника.

#### *Структура классификации.*

Структура УЛЭК построена с выделением трех уровней классификации:

1. Параметры (всего 7):

- ◆ географический (включает 2 признака – географическая зона, высота над уровнем моря)
- ◆ генетический (1 признак – генезис)
- ◆ морфометрический (2 признака – площадь и глубина)
- ◆ гидрологический (3 признака – водный баланс, температурный режим, режим перемешивания воды)
- ◆ гидрофизический (1 признак – прозрачность)
- ◆ гидрохимический (3 признака – минерализация, ионный состав, водородный показатель)

◆ гидробиологический (3 признака – трофический статус, флора, фауна)

2. Признаки (всего 15):

◆ географическая зона (*Geographical zone*) – Z (1-4)

◆ высота над уровнем моря (*Height above sea level*) – H (1-5)

◆ генезис (происхождение) озер (*Genesis of lake holes*) – G (1-17)

◆ площадь (*Area*) – A (1-5)

◆ глубина (*Depth*) – D (1-5)

◆ водный баланс (*Water balance*) – W (1-4)

◆ температурный режим (*Temperature*) – T (1-5)

◆ режим перемешивания воды (*Mixing types of water*) – Mix (1-5)

◆ прозрачность (*Transparency of water*) – Tw (1-5)

◆ минерализация (*Mineralization*) – M (1-6)

◆ ионный состав (*Ion composition*) – I (1 (1-3) – 3 (1-3))

◆ водородный показатель (*Ph*) – Ph (1-5)

◆ трофический статус (*Trophic status*) – Tr (1-6)

◆ флора (*Flora*) – Fl (1-4)

◆ фауна (*Fauna*) – Fa (1-4).

3. Показатели (всего 84). Каждый признак включает в себя от 4 до 17 показателей. У каждого параметра, признака и показателя имеется свое обоснование, являющееся приложением классификации с указанием литературного источника.

#### Способ использования классификации.

В обобщенном виде тип озера находится графическим путем или обозначается формулой. Обозначив признаки буквами, а показатели цифрами, можно получить формулу, характеризующую тип озера. Тип озера находится последовательно по признакам.

В общем виде УЛЭК представлена на рис. 1.

#### Возможности применения классификации.

Предлагаемая универсальная лимнологическая классификация учитывает все основные компоненты озер, описывает тип озера в виде единой формулы и может быть пригодна для использования в мировом масштабе. Возможности использования УЛЭК для типизации озер показаны на примере озер Среднего Поволжья, России и озер мира разных континентов.

*Озеро Нижний Кабан (г. Казань, Среднее Поволжье, РФ) – Z<sub>3</sub> H<sub>2</sub> G<sub>5-6</sub> A<sub>4</sub> D<sub>3</sub> W<sub>4</sub> T<sub>3</sub> Mix<sub>1</sub> Tw<sub>5</sub> M<sub>4</sub> I<sub>2(1)</sub> Ph<sub>3</sub> Tr<sub>5</sub> Fl<sub>3</sub> Fa<sub>3</sub> (Рис. 1) – зонально умеренное, старично-карстовое, малое (56 га), среднеглубинное (до 16 м), бессточное, тепловодное, димиктическое, с очень низкой прозрачностью вод, олигогалинное, сульфатно-кальциевое, с подщелачиваемыми водами, гипертрофное (наличие сероводорода у дна), макрофитное с низким видовым разнообразием (20 видов макрофитов, 150 видов фитопланктона), рыбное (8 видов рыб, 71 вид зоопланктона), с фоновыми видами рыб.*



*Озеро Байкал (РФ) – Z<sub>3</sub> H<sub>3</sub> G<sub>1</sub> A<sub>1</sub> D<sub>1</sub> W<sub>1</sub> T<sub>2</sub> Mix<sub>1</sub> Tw<sub>1</sub> M<sub>2</sub> I<sub>1(1)</sub> Ph<sub>1</sub> Tr<sub>1</sub> Fl<sub>2</sub> Fa<sub>1</sub> – зонально умеренное, тектоническое, очень большое (31500 км<sup>2</sup>), с очень большой глубиной (1637 м), проточное, умеренное по температурному режиму, димиктическое, с очень высокой прозрачностью вод, маломинерализованное, гидрокарбонатно-кальциевое, с нормальными нейтральными по реакции среды водами, ультраолиготрофное, макрофитное с богатым видовым разнообразием (133 вида эндемичных растений), рыбное (52 вида рыб) с редкими видами рыб.*

*Озеро Женевское (Швейцария, Европа) – Z<sub>3</sub> H<sub>3</sub> G<sub>1</sub> A<sub>2</sub> D<sub>1</sub> W<sub>1</sub> T<sub>3</sub> Mix<sub>1</sub> Tw<sub>2</sub> M<sub>2</sub> I<sub>1(1)</sub> Ph<sub>1</sub> Tr<sub>2</sub> Fl<sub>2</sub> Fa<sub>1</sub> – зонально умеренное, тектоническое, большое (582 км<sup>2</sup>), с очень большой глубиной (310 м), проточное, тепловодное, димиктическое, с высокой прозрачностью вод, с малой минерализацией, гидрокарбонатно-кальциевое, с нормальными нейтральными по реакции среды водами, олиготрофное, макрофитное с богатым видовым разнообразием, рыбное с редкими видами рыб.*

*Озеро Мичиган (США-Канада, Северная Америка)\* – Z<sub>3</sub> H<sub>3</sub> G<sub>1</sub> A<sub>1</sub> D<sub>1</sub> W<sub>1</sub> T<sub>2</sub> Mix<sub>1</sub> Tw<sub>3</sub> M<sub>2</sub> I<sub>1(1)</sub> Ph<sub>1</sub> Tr<sub>3</sub> Fl<sub>2</sub> Fa<sub>2</sub> – зонально умеренное, тектоническое, очень большое (57 750 км<sup>2</sup>), с очень большой глубиной (281 м), проточное, умеренное по температурному режиму, димиктическое, со средней прозрачностью вод, маломинерализованное, гидрокарбонатно-кальциевое, с нормальными нейтральными по реакции среды водами, мезотрофное.*

*Титикака (Перу, Южная Америка) – Z<sub>2</sub> H<sub>5</sub> G<sub>1</sub> A<sub>1</sub> D<sub>1</sub> W<sub>1</sub> T<sub>1</sub> Mix<sub>5</sub> Tw<sub>2</sub> M<sub>4</sub> I<sub>1(2)</sub> Ph<sub>1</sub> Tr<sub>1</sub> Fl<sub>2</sub> Fa<sub>1</sub> – зонально субтропическое, очень высокая высота над уровнем моря, тектоническое, очень большое (8290 км<sup>2</sup>), с очень большой глубиной (304 м), проточное, холодноводное, амиктическое, с высокой прозрачностью вод, полигалинное, сульфатно-магниевое, с нормальными нейтральными по реакции среды водами, олиготрофное, макрофитное с богатым видовым разнообразием, рыбное с редкими видами рыб.*

*Чад (Африка)\* – Z<sub>1</sub> H<sub>2</sub> G<sub>1</sub> A<sub>1</sub> D<sub>3</sub> W<sub>2</sub> T<sub>2</sub> Mix<sub>2</sub> Tw<sub>4</sub> M<sub>3</sub> I<sub>2</sub> Ph<sub>2</sub> Tr<sub>2</sub> Fl<sub>2</sub> Fa<sub>1</sub> – Зонально*

\* Знак вопроса в нижних индексах некоторых параметров означает необходимость проведения дальнейших исследований для установления точного значения данных индексов.

Географическая зона	Высота над уровнем моря	Генезис котловин	Площадь	Глубина	Водный баланс	Температурный режим	Режим перемишивания воды	Прозрачность	Минерализация	Ионный состав	Водородный показатель	Трофический статус	Флора	Фауна
Z <sub>1</sub> Тропические	H <sub>1</sub> Очень низкий 0-200 м	G <sub>1</sub> Тектонические G <sub>2</sub> Вулканические (вулканогенные)	A <sub>1</sub> Очень большая свыше 1000 км <sup>2</sup>	D <sub>1</sub> Очень большая свыше 100 м	W <sub>1</sub> Проточные	T <sub>1</sub> Холодные менее 10 °С	Mix <sub>1</sub> Димиктические	Tw <sub>1</sub> Очень высокая более 12 м	M <sub>1</sub> Очень малая до 100 мг/л	I <sub>1</sub> Гидрокарбонатные	Ph <sub>1</sub> Нормальные 6,5-8,5	Tr <sub>1</sub> Ультраолиготрофные	F <sub>1</sub> Слабозагрязненные	Fa <sub>1</sub> Рыбные с редкими видами
Z <sub>2</sub> Субтропические	H <sub>2</sub> Низкий 200-500 м	G <sub>3</sub> Гляциогенные (ледниковые) G <sub>4</sub> Поименные (долинные, речные) G <sub>5</sub> Старичные G <sub>6</sub> Карстовые	A <sub>2</sub> Большая 10 <sup>1</sup> -1000 км <sup>2</sup>	D <sub>2</sub> Большая 50-100 м	W <sub>2</sub> Проточные	T <sub>2</sub> Умеренные 10-15 °С	Mix <sub>2</sub> Меромиктические	Tw <sub>2</sub> Высокая 6-12 м	M <sub>2</sub> Малая 100 <sup>2</sup> -200 мг/л	I <sub>1(1)</sub> Са I <sub>1(2)</sub> Mg I <sub>1(3)</sub> Na К	Ph <sub>2</sub> Кислотные 6,4-5,0	Tr <sub>2</sub> Олиготрофные	F <sub>2</sub> Макрофитные с богатым видовым составом	Fa <sub>2</sub> Рыбные с богатым видовым составом
Z <sub>3</sub> Умеренные	H <sub>3</sub> Средний 500-1000 м	G <sub>7</sub> Термокарстовые G <sub>8</sub> Междюнные (дюнные) G <sub>9</sub> Сульфатные G <sub>10</sub> Реликтовые G <sub>11</sub> Золовые	A <sub>3</sub> Средняя 10 <sup>2</sup> -100 км <sup>2</sup>	D <sub>3</sub> Средняя 1-50 м	W <sub>3</sub> Проточные W <sub>3</sub> Сточные	T <sub>3</sub> Теплые 15-20 °С	Mix <sub>3</sub> Мономиктические	Tw <sub>3</sub> Средняя 3-6 м	M <sub>3</sub> Средняя 200-500 мг/л	I <sub>2(1)</sub> Са I <sub>2(2)</sub> Mg I <sub>2(3)</sub> Na К	Ph <sub>3</sub> Подщелочные 8,6-9,5 Ph <sub>4</sub> Кислые ниже 5	Tr <sub>3</sub> Мезотрофные Tr <sub>4</sub> Эвтрофные	F <sub>3</sub> Рыбные с фоновыми видами F <sub>3</sub> Макрофитные с низким видовым разнообразием	Fa <sub>3</sub> Рыбные с фоновыми видами
Z <sub>4</sub> Арктические	H <sub>4</sub> Высокий 1000-2000 м	G <sub>12</sub> Флювиальные G <sub>13</sub> Моренные G <sub>14</sub> Гидрогенные G <sub>15</sub> Лиманные	A <sub>4</sub> Малая 1 га-10 км <sup>2</sup>	D <sub>4</sub> Малая 5-10 м	W <sub>4</sub> Бессточные	T <sub>4</sub> Очень теплые 20-30 °С T <sub>5</sub> Горячие (термальные) выше 30 °С	Mix <sub>4</sub> Амиктические	Tw <sub>4</sub> Низкая 1,5-3 м	M <sub>5</sub> Полигаллиность 5-18 г/л	I <sub>3(1)</sub> Са I <sub>3(2)</sub> Mg	Ph <sub>5</sub> Щелочные свыше 9,5	Tr <sub>5</sub> Гипертрофные	F <sub>4</sub> Планктонные	Fa <sub>4</sub> Безрыбные озера
Z <sub>5</sub> Крайне северные	H <sub>5</sub> Очень высокий свыше 2000 м	G <sub>16</sub> Метеоритные G <sub>17</sub> Искусственные	A <sub>5</sub> Очень малая до 1 га	D <sub>5</sub> Очень малая до 5 м	W <sub>5</sub> Бессточные	T <sub>6</sub> Очень низкая	Mix <sub>5</sub> Постоянно перемишивающиеся	Tw <sub>5</sub> Очень низкая менее 1,5 м	M <sub>6</sub> Стратифицированность по солёности	I <sub>3(3)</sub> Na К		Tr <sub>6</sub> Дистрофные	F <sub>4</sub> Планктонные	Fa <sub>4</sub> Безрыбные озера

Пример формулы: Озеро Нижний Кабан (г. Казань, Среднее Поволжье, РФ) - Z<sub>3</sub> H<sub>2</sub> G<sub>5,6</sub> A<sub>3</sub> D<sub>3</sub> W<sub>3</sub> T<sub>3</sub> Mix<sub>3</sub> Tw<sub>3</sub> M<sub>3</sub> I<sub>2(1)</sub> Ph<sub>3</sub> Tr<sub>3</sub> F<sub>3</sub> Fa<sub>3</sub>

Рис. 1. Предлагаемая универсальная лимно-экологическая классификация для нахождения типа озера (формулы) по показателям и признакам.



тропическое, с низкой высотой над уровнем моря, тектоническое, очень большое (50000 км<sup>2</sup>), с малой глубиной (11 м), приточное, с низкой прозрачностью вод, среднeminерализованное, макрофитное с богатым видовым разнообразием, рыбное с редкими видами рыб.

## Заключение

**В**первые предложены подходы для создания многопараметровой лимнологической классификации, отличающейся от известных, пригодной к использованию для типизации и классифицирования озер на любом континенте.

Основным отличием универсальной лимно-экологической классификации (УЛЭК) является использование многих параметров, а также объединение предлагаемых признаков и показателей классифицирования озер в виде единой формулы.

Подобный подход выявления типа водоемов используется впервые и может быть применен для крупномасштабной типизации озер в разных районах мира. УЛЭК может использоваться при масштабном зонировании для больших территорий, для сравнительного анализа происходящих с озерами изменений, в том числе антропогенных, для экологического мониторинга, статистической и математической обработки данных мониторинга и др.

## Литература

1. Теоретические вопросы классификации озер / Под ред. Н.П. Смирнова. Спб.: Наука, 1993. 185 с.
2. Китаев С.П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 395 с.
3. Жадин В.И. Реки, озера и водохранилища СССР, их фауна и флора/В.И. Жадин, С.В. Герд. М., 1961. 597 с.
4. Цееб Я.Я. О принципах экологической классификации прудов, озер и водохрани-

лищ // Тез. докл. III экол. конф. Киев, 1954. С. 132–139.

5. Баранов И.В. Лимнологические типы озер СССР. Л., 1962. 226 с.

6. Мингазова Н.М. Эколого-лимнологическая классификация для озерных экосистем (на примере Среднего Поволжья) // Тез. докл. VIII съезда ГБО РАН. Калининград, 2001. С. 122–123.

7. Мингазова Н.М. Типология и место солонатоводных карстовых озер Среднего Поволжья в лимнологических классификациях // Уникальные экосистемы солонатоводных карстовых озер Среднего Поволжья / Под ред. А.Ф. Алимова, Н.М. Мингазовой. Казань, изд-во КГУ. 2001. С. 82–87.

8. Мингазова Н.М. Эколого-лимнологическая классификация для озер Среднего Поволжья // Биоразнообразие и типология карстовых озер Среднего Поволжья / Под ред. Н.М. Мингазовой. Казань, изд-во КГУ 2009. С. 190–195.

9. Мингазова Н.М. Эколого-лимнологическая классификация (на примере озер Среднего Поволжья) и возможности ее применения для озер мира / Н.М. Мингазова, А.И. Галеева // Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды: Матер. III Межд. науч. конф. Минск, 2007. С. 28-29.

10. Mingazova N.M. Methodical approaches to development of the universal limno-ecological classification/ N.M. Mingazova, A.I. Galeeva // Environmental radioecology and applied ecology. 2007. № 3. P. 12–19.

11. Mingazova N. The principles of limno-ecological classification /N. Mingazova, A. Galeeva // 13th World Lake Conference. Abstract Volume. Wuhan – China, 2009. P. 392.

12. Галеева А.И. Использование универсальной лимно-экологической классификации для региональной типизации и инвентаризации озерного фонда на примере г. Казани / А.И. Галеева, Н.М. Мингазова // Известия Самарского научного центра РАН. 2010. Т. 12 (33), № 1(4). С. 925-929.

N.M. Mingazova, A.I. Galeeva

## APPROACHES TO LIMNO- ENVIRONMENTAL LABELLING

**N**owadays there is a great deal of one – parameter limnological classifications, multi-parameter classifications are rare and can be referred to general . General limno-environmental labeling has been

developed in this paper, it combines different parameters for lake classification. Combination of parameters, scientific assessment and one – equation lake description are the main approaches for lake classification.

**Key words:** limnology, lake classification, multi-parameter classification, limno- environmental labelling

# МЕЖДУНАРОДНЫЕ ФОРУМЫ, КОНГРЕССЫ и КОНФЕРЕНЦИИ **International symposia**

## **INTERAQUA 2011**

2-я Международная выставка  
водных технологий  
**16 – 18 февраля 2011 г.,  
Япония, Токио**

ОРГАНИЗАТОРЫ:

- ◆ Japan Desalination Association (JDA)

ОФИЦИАЛЬНЫЙ САЙТ:

[www.interaqua.jp/eng](http://www.interaqua.jp/eng)

ОСНОВНЫЕ ТЕМАТИЧЕСКИЕ  
РАЗДЕЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

- ◆ Мембраны в водоочистке. Технологии будущего: обратный осмос
- ◆ Принципы работы полимерных мембран обратного осмоса
- ◆ Технологии опреснения: основные направления, сравнительный анализ
- ◆ Прямой и обратный осмос
- ◆ Энергетическая утилизация отходов

КОНТАКТЫ:

Тел.: +81 332193564

Факс: +81332193628

E-mail: [interaqua@ics-inc.co.jp](mailto:interaqua@ics-inc.co.jp)

## **LAKE SUSTAINABILITY 2011**

Первая международная конференция  
«Устойчивое развитие озер»  
**13-15 сентября 2011 г.,  
Нью Форест, Великобритания**

ОРГАНИЗАТОРЫ:

- ◆ Технологический университет Уэссекса

ОФИЦИАЛЬНЫЙ САЙТ:

[www.wessex.ac.uk](http://www.wessex.ac.uk)

ОСНОВНЫЕ ТЕМАТИЧЕСКИЕ  
РАЗДЕЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

- ◆ Проблемы изменения климата;
- ◆ Социально-экономические и экологические аспекты;
- ◆ Озерный дренаж и водораздел;
- ◆ Крупные озера;
- ◆ Проблематика малых озер;
- ◆ Проблематика соленых озер;
- ◆ Альпийские озера;
- ◆ Искусственные озера и водохранилища;
- ◆ Стратегии устойчивого управления;
- ◆ Устойчивое развитие и экологические показатели;
- ◆ Химический состав воды;
- ◆ Управление водными ресурсами;
- ◆ Озера и сельское хозяйство;
- ◆ Борьба с загрязнением;
- ◆ Отдых и туризм
- ◆ Политические и международные вопросы;
- ◆ Тематические исследования и кейс-стади.

КОНТАКТЫ:

Тел.: +44(0)2380293223

Факс: +44(0)2380292853

E-mail: [wit@wessex.ac.uk](mailto:wit@wessex.ac.uk)



IX Международная  
научно-практическая  
конференция

## «ПРИРОДНОРЕСУРСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, ЭКОЛОГИЯ И УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ РЕГИОНОВ РОССИИ»

28-31 февраля 2011г.,  
Россия, Пенза

### ОРГАНИЗАТОРЫ:

- ◆ Международная академия наук экологии и безопасности жизнедеятельности
- ◆ Академия водохозяйственных наук РФ
- ◆ Тольяттинский государственный университет
- ◆ Межотраслевой научно-информационный центр Пензенской государственной сельскохозяйственной академии

### ОФИЦИАЛЬНЫЙ САЙТ:

[www.mnic-penza.ru](http://www.mnic-penza.ru)

### ОСНОВНЫЕ ТЕМАТИЧЕСКИЕ РАЗДЕЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

- ◆ Природно-ресурсный потенциал (ПРП) регионов – основа их устойчивого развития;
- ◆ Проблемы водопользования и охраны окружающей природной среды;
- ◆ Экономическая политика и устойчивое развитие регионов;
- ◆ Экологическая и техногенная безопасность производств, бассейнов, регионов;
- ◆ Проблемы управления природопользованием и качеством окружающей среды в регионах. Экологический мониторинг;
- ◆ Экологические проблемы урбанизированных и промышленных территорий;
- ◆ Проблемы водопользования и экологии гидросферы в регионах;
- ◆ Экологические проблемы агропромышленного комплекса;
- ◆ Проблемы сохранения биоразнообразия особо охраняемых и заповедных территорий в регионах;
- ◆ Опыт и проблемы экологического просвещения, образования и воспитания. Экологическая культура;

◆ Региональные, отраслевые, международные проблемы природопользования, экологии и экологического развития.

### КОНТАКТЫ:

Тел.: (8412) 62-90-60  
Факс: (841-2)62-83-54  
E-mail: [mnic-penza@mail.ru](mailto:mnic-penza@mail.ru)

5-я Всероссийская научно-практическая конференция

## «ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГОРОДОВ»

12-14 апреля 2011г., Россия, Саратов

### ОРГАНИЗАТОРЫ:

- ◆ Саратовский государственный технический университет
- ◆ Комитет охраны окружающей среды и природопользования Саратовской области
- ◆ Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии

### ОФИЦИАЛЬНЫЙ САЙТ:

[www.ecoconf.org](http://www.ecoconf.org)

### ОСНОВНЫЕ ТЕМАТИЧЕСКИЕ РАЗДЕЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

- ◆ методология подготовки специалистов-экологов в высших учебных заведениях;
- ◆ методология экологического мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды;
- ◆ экологические, экономические и социальные проблемы загрязнения окружающей среды;
- ◆ оценки риска в экологической сфере деятельности;
- ◆ экономические механизмы в экологическом управлении;
- ◆ экологический контроль производственной среды;
- ◆ методы экологической реабилитации различных сред;
- ◆ разработка экологически безопасных технологий и техники.

### КОНТАКТЫ:

Тел.: (8452) 99-85-30  
E-mail: [ecology.saratov@gmail.com](mailto:ecology.saratov@gmail.com)