

Название журнала	<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	5



Название статьи		Страницы	Цит.
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>			
	<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМОВ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ</b> Кутлиахметов А.Н., Красногорская Н.Н., Елизарьев А.Н., Хаертдинова Э.С., Муллаянов Р.Р.	3-10	1
	<b>ОЦЕНКА ЗАЩИЩЕННОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РАДИОНУКЛИДАМИ</b> Белоусова А.П.	11-17	0
	<b>СОВРЕМЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА САПРОБНОСТИ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПО ФИТОПЛАНКТОНУ</b> Соловьева В.В., Корнева Л.Г.	18-23	1
<b>МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ</b>			
	<b>ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ БПК</b> Готовцев А.В., Данилов-Данильян В.И., Никаноров А.М.	24-27	0
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>			
	<b>АКТИВИРОВАННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ</b> Храменков С.В., Хренов К.Е., Шушкевич Е.В., Козлов М.Н., Костюченко С.В., Волков С.В., Левченко Д.А., Париллов П.С., Кудрявцев Н.Н., Зайцева С.Г.	28-32	0
	<b>ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РЕАГЕНТНОЙ ДЕФОСФОТИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНОГО ИЛА</b> Вильсон Е.В., Мельник Е.А.	33-39	2
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>			
	<b>ПОЛУПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАННЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОФОБНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ</b> Комарова Т.В.	40-54	0
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>			
	<b>ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТТРАНСФОРМИРУЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССЕ БИОФИЛЬТРАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД</b> Кирилина Т.В., Сироткин А.С., Денеке М.	60-65	2
	<b>ИЗУЧЕНИЕ ФИТОРЕМЕДИАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ LILAEOPSIS BRASILIENSIS. И UTRICULARIA GIBBA</b> Поклонов В.А., Котелевцев С.В., Шестакова Т.В., Шелейковский В.Л., Остроумов С.А.	66-69	2
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>			
	<b>КРИТЕРИИ ПОДБОРА ПЕНОПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ</b> Кахраманлы Ю.Н.О.	70-75	0
	<b>УДАЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ СОВРЕМЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ</b> Брингс Б.	76-80	0
	<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ</b> Беяева О.В., Краснова Т.А., Голубева Н.С.	81-84	0
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>			
	<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПИТЬЕВОЙ И ПРИРОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ</b>	85-91	0

	<i>Холова А.Р., Вожаева М.Ю., Кантор Л.И., Кантор Е.А., Мельницкий И.А., Труханова Н.В.</i>		
<b>ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>			
	<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕМОБИЛИЗАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭДТА</b> <i>Кропачева Т.Н., Корнев В.И.</i>	<b>92-98</b>	<b>4</b>
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>			
	<b>ЭЛЕКТРООБРАБОТКА ЖИДКОСТЕЙ В НЕОДНОРОДНОМ ПОЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРООКСИ АНОДНО-РАСТВОРЯЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОДОВ</b> <i>Мамедов Г.Ш.О., Гафаров Г.А.О.</i>	<b>105-108</b>	<b>0</b>
	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ТАДЖИКИСТАНА</b> <i>Гаев А.Я., Рахимов А.И., Саидова Д.Н.</i>	<b>109-113</b>	<b>1</b>
	<b>СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И ИХ НАКОПЛЕНИЕ В ВОДОРОСЛЯХ-МАКРОФИТАХ НА ПРИМЕРЕ ГОРНО-ДОЛИННОГО ОЗЕРА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)</b> <i>Патова Е.Н., Стерлягова И.Н.</i>	<b>114-121</b>	<b>3</b>

# ИССЛЕДОВАНИЕ экологического СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМОВ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ в условиях теплового ЗАГРЯЗНЕНИЯ

**Работа посвящена проблеме теплового загрязнения водоемов урбанизированных территорий. Выявлено тепловое загрязнение оз. Теплое, расположенного на территории г. Уфа. Получена модель для расчета концентрации растворенного кислорода в оз. Теплое, основанная на математической модели Стритера-Фелпса. Проведена апробация разработанной модели путем сравнения расчетных и экспериментальных данных. Выполнена оценка экологического состояния оз. Теплое, определены класс качества, трофический статус и характер сапробности.**



## Введение

**В** настоящее время средой обитания большей части населения стали урбосистемы – динамично развивающиеся природно-антропогенные системы, состоящие из архитектурно-строительных объектов и трансформированных компонентов природной среды. Важнейшим и образующим элементом урбосистем являются водные объекты, экологическое состояние которых во многом определяет социальную привлекательность городской территории и ее эстетическое восприятие. Вместе с этим внутригородские водные объекты подвергаются значительному качественному и количественному истощению. В последнее время с ростом производства электроэнергии тепловыми электростанциями (около 75 % от общего объема) обострилась проблема изменения экологического состояния водных объектов в условиях теплового загрязнения. Сброс нагретых вод негативно отражается на экологическом состоянии водных объектов. В первую очередь изменяется динамика растворенного кислорода за счет одновременного действия нескольких факторов: при повышении температуры заметно снижается растворимость газов в воде и возрас-

**А.Н. Кутлиахметов,**

кандидат географических наук, министр природопользования и экологии Республики Башкортостан, Министерство природопользования и экологии Республики Башкортостан

**Н.Н. Красногорская\*,**

доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Безопасность производства и промышленная экология», ФГБОУ ВПО Уфимский государственный авиационный технический университет

тает активность микроорганизмов, что приводит к росту потребления кислорода и к общему снижению его содержания [1].

На территории РФ расположено приблизительно равное количество водотоков и водоемов (около 2,8 млн.), при этом более половины водоемов находятся на урбанизированной территории и как следствие часть из них подвергается тепловому загрязнению. В то же время, по данным Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды общее количество гидропостов на водоемах (354) в 7 раз меньше, чем на реках (2731), т.е. около 87 % водоемов выпадают из общей системы мониторинга экологического состояния водных объектов [2]. В этой связи выявление теплового загрязнения водных объектов урбанизированных территорий и оценка их экологического состояния актуальны.

*Объект исследования*

Г. Уфа является характерным примером урбанизированной территории с интенсив-

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

ным развитием промышленности, транспорта и ростом численности населения и, как следствие, ростом производства энергии. Естественная гидрографическая сеть в пределах территории г. Уфа насчитывает порядка 20 малых рек и ручьев и 90 озер естественного и искусственного происхождения. Основную массу городских водных объектов, подверженных антропогенному прессу, составляют водоемы от 0,1 до 84,0 га. Одним из водных объектов, подверженных тепловому загрязнению, является оз. Теплое, расположенное в Калининском районе г. Уфа и используемое в качестве водоема-охладителя Уфимской ТЭЦ-2 [3] (рис. 1).

Уфимская ТЭЦ-2 мощностью 500 МВт введена в эксплуатацию в 1940 г. и имеет прямоточную систему водоснабжения, что обусловлено близостью к водистоичнику – р. Уфа. Как видно из рис. 1, сброс подогретых вод осуществляется через систему закрытых железобетонных и открытых земляных каналов в оз. Теплое с последующим поступлением в р. Уфа. Температура сбрасываемых сточных вод непосредственно в оз. Теплое (в точке 4, рис. 1) в июле 2011 г. составила 27,1 °С (Т1).

## Материалы и методы исследования

В работе применялся комплекс методов исследования, включающий методы интеллектуального анализа данных, математического и 3D моделирования, качественные и количественные методы системного анализа, а также ГИС технологии. Отбор точечных проб воды в оз. Теплое проводился с ноября 2010 г. по октябрь 2011 г. (исследуемый период) в основные фазы водного режима: весна (26.04.11), начало (16.06.11) и конец лета (17.08.11), осень (18.11.10, 14.10.11). Зимой отбор проб не проводился. В целях определения точек отбора оз. Теплое разбито на секторы. Точки отбора проб располагались в центральных узлах секторов. Установлен один горизонт отбора проб у поверхности воды – 0,3 м от поверхности воды.

**Рис. 1.** Схема забора и охлаждения воды ТЭЦ-2.

1 – ТЭЦ-2; 2 – точка сброса подогретых вод с ТЭЦ-2 в охладительный канал; 3 – охладительный канал; 4 – точка соединения охладительного канала с оз. Теплое; 5 – оз. Теплое; 6 – шахтный водосброс; 7 – канал, соединяющий оз. Теплое и р. Уфа; 8 – р. Уфа; 9 – точка забора воды из р. Уфа →

**А.Н. Елизарьев,**  
кандидат  
географических наук,  
ФГБОУ ВПО  
Уфимский  
государственный  
авиационный  
технический  
университет

**Э.С. Хаертдинова,**  
аспирант,  
ФГБОУ ВПО  
Уфимский  
государственный  
авиационный  
технический  
университет

**Р.Р. Муллаянов,**  
студент, ФГБОУ ВПО  
Уфимский  
государственный  
авиационный  
технический  
университет

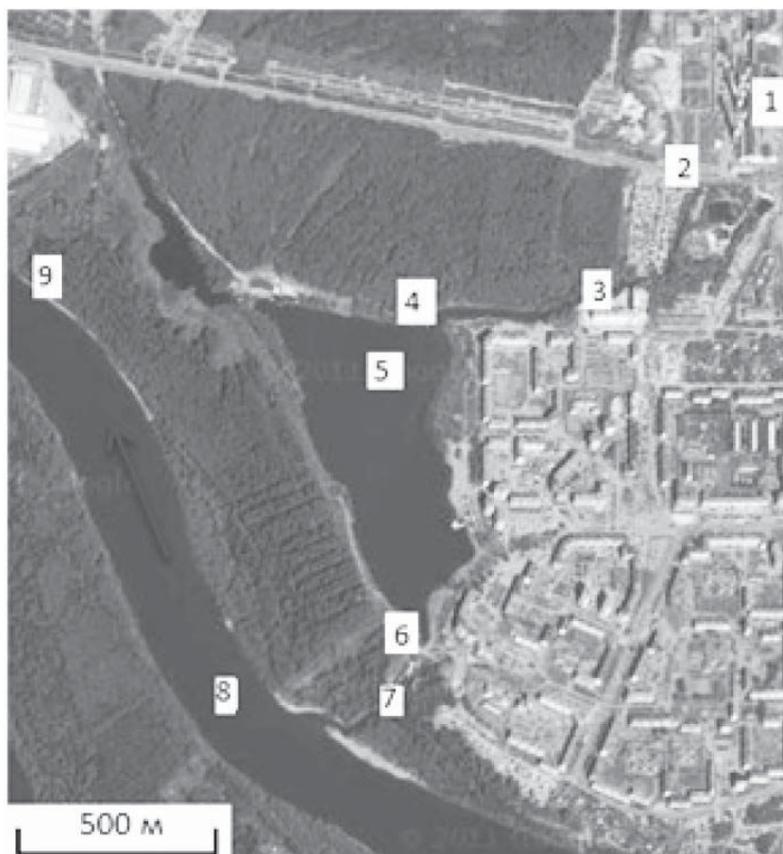
Отбор и анализ проб воды осуществлялся в соответствии с действующими нормативными требованиями. Все работы проводились в аккредитованной лаборатории на поверенном оборудовании с применением аттестованных методик.

### Выявление теплового загрязнения оз. Теплое

Для оценки физико-географических особенностей территории оз. Теплое построена трехмерная модель объекта в ГИС программе Surfer 9.0 (рис. 2).

Загрязнение оз. Теплое происходит за счет сброса подогретых вод, смыва загрязняющих веществ с ливневыми и тальными водами, что обусловлено особенностями рельефа местности (рис. 2) и рекреационной нагрузки (на берегу имеется оборудованный пляж и расположена база отдыха «Райский берег»). Оз. Теплое является старицей р. Уфа, поэтому в период половодья река соединяется с озером, что приводит к частичному затоплению прибрежной части и обновлению воды в водоеме.

В соответствии с СанПиНом 2.1.5.980-00 [4] критерием теплового загрязнения является повышение летней температуры воды в результате сброса сточных вод более чем на 3 °С по сравнению со среднемесячной температурой воды самого жаркого месяца года за последние 10 лет.



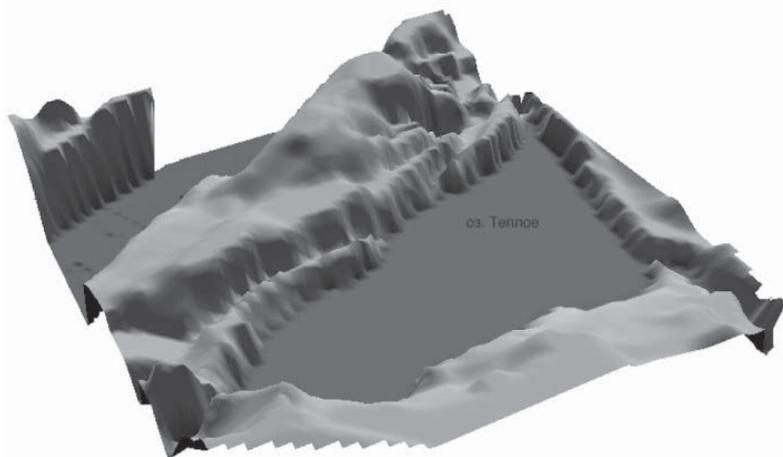


Рис. 2. Трехмерная модель оз. Теплое.

На территории г. Уфа отсутствуют гидропосты на водоемах, поэтому для выявления теплового загрязнения оз. Теплое фоновым объектом выбрано оз. Асликуль (Республика Башкортостан), расположенное на расстоянии 110 км от объекта исследования. Данные о температуре в поверхностном слое воды оз. Асликуль в июле месяце представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температура воды в оз. Асликуль в июле месяце [5]

Год	Температура воды, °С (T <sub>2</sub> )	T <sub>1</sub> -T <sub>2</sub> , °С
2003	17,2	9,9
2004	18,0	9,1
2007	21,4	5,7
Средняя	18,9	8,2

Если сравнивать температуру воды в оз. Асликуль в июле месяце с температурой сбрасываемых сточных вод в оз. Теплое, можно сделать вывод о тепловом загрязнении водоема, т.к. наблюдается превышение температуры более чем на 3 °С. В связи с этим проведена качественная оценка экологического состояния оз. Теплое, в целях выявления влияния теплового загрязнения на состояние водоема.

*Комплекс показателей оценки экологического состояния водоемов*

Оценка экологического состояния оз. Теплое проводилась по предложенному авторами [6] минимально достаточному комплексу показателей качества воды в водоеме: глубина, температура, растворенный кислород, электропроводность, pH, ХПК, состояние

**Ключевые слова:**

водоем,  
тепловое  
загрязнение,  
экологическое  
состояние

высшей водной растительности. Взаимосвязь предложенных показателей с другими показателями экологического состояния водоемов представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, с помощью данного комплекса показателей можно определить класс качества воды, трофический статус и класс сапробности, что дает комплексное представление об экологическом состоянии водоема.

**Результаты и их обсуждение**

В июне 2011 г. проведено флористическое описание водоема. Исследование состояния высшей водной растительности оз. Теплое проводилось по видовому и количественному составу флоры путем натурных исследований фитоценозов в естественных границах на наиболее однородных участках основных сообществ. В соответствии с полученными результатами исследования фитоценозов, степень зарастания оз. Теплое по схеме Штармаха является равномерной и составляет 1 балл, т.е. 2 % от общей площади водоема. Флористический состав объекта включает 12 видов высших растений, принадлежащих к 11 семействам (Рдестовые, Роголистниковые, Водокрасовые, Рогозовые, Осоковые, Сусаковые, Ежеголовниковые, Злаки, Частуховые, Рясковые и Астровые). Пространственное распределение видов по территории прибрежной зоны оз. Теплое представлено на рис. 4.

На основе данных флористического описания оз. Теплое проведена оценка степени загрязнения воды путем определения индикаторных видов высших водных растений по системе Кольквитца – Марссона (табл. 2).

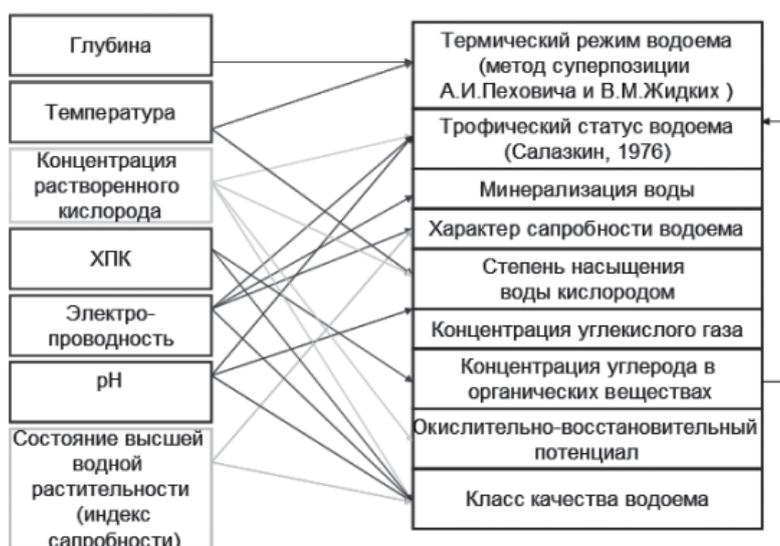


Рис. 3. Предложенный комплекс показателей качества воды в водоеме.



**Рис. 4.** Пространственное распределение высших водных растений по территории прибрежной зоны оз. Теплое.

**Таблица 2**

Индикаторные виды по системе Кольквитца – Марссона, произрастающие в прибрежной зоне оз. Теплое

Вид	Условное обозначение	Сапробность	Индикаторная значимость (S)	Частота встречаемости (h)
Роголистник погруженный ( <i>Ceratophyllum demersum</i> L.)		β-мезасапроб	2	7
Водокрас обыкновенный ( <i>Hydrócharis mórsus-ránae</i> )		олиго и β-мезасапроб	1,5	2
Стрелолист обыкновенный ( <i>Sagittaria sagittifolia</i> L.)		олиго и β-мезасапроб	1,5	2

Сапробиологический анализ выполнен по методике Р. Пантле и Н. Букк в модификации В. Сладечека. В соответствии с методикой индекс сапробности рассчитан по формуле [7]:

$$S = \frac{\sum s \cdot h}{\sum h}, \quad (1)$$

Таким образом, в соответствии с полученным значением индекса сапробности ( $S=1,8$ ) вода в оз. Теплое β-мезасапробная (1,5...2,5), т.е. является слабозагрязненной.

Температура воды и глубина оз. Теплое определялись с помощью ручного эхолота JJ-Connect Fisherman 130. Глубинная стратификация озера получена с помощью программы ArcGis 9.3.1 (Spatial Analyst) и представлена на рис. 5.

Как видно из рис. 5, по величине максимальной глубины оз. Теплое, в соответствии с классификацией водоемов по глубине, малое (5...10 м).

Для гидрохимического анализа состава воды, а также для расчета концентрации растворенного кислорода воды проводилось измерение температуры воды в оз. Теплое, результаты которого графически интерпретированы на рис. 6.

Как видно из рис. 6, за исследуемый период максимальная температура воды составила 29,2 °С, минимальная 9,92 °С. В зимний период вода в оз. Теплое не замерзает, что обусловлено круглогодичным сбросом подогретых вод с ТЭЦ-2.

На основе данных температуры воды, сбрасываемой в оз. Теплое, и с учетом морфометрических характеристик получена модель, позволяющая определить концентрацию растворенного кислорода. Исходные данные, используемые в модели, отображены на рис. 7 [1].

В целях апробации полученной модели проводилось сравнение расчетных данных с экспериментальными. Концентрация растворенного кислорода определялась с помощью кислородомера АЖА-101М, её изменение в оз. Теплое за исследуемый период представлено на рис. 8.

Как видно из рис. 8, в общем оз. Теплое классифицировано как умеренно загрязненное в осенний период и как чистое в летний период. Результаты сопоставления экспериментальных и расчетных данных, полученных с помощью модели, представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, расхождение расчетных (полученных с помощью модели Стритера-Фелпса) и экспериментальных данных не превышает допустимую погрешность измерений концентрации растворенного кислорода (40 %) [8]. Данная модель может

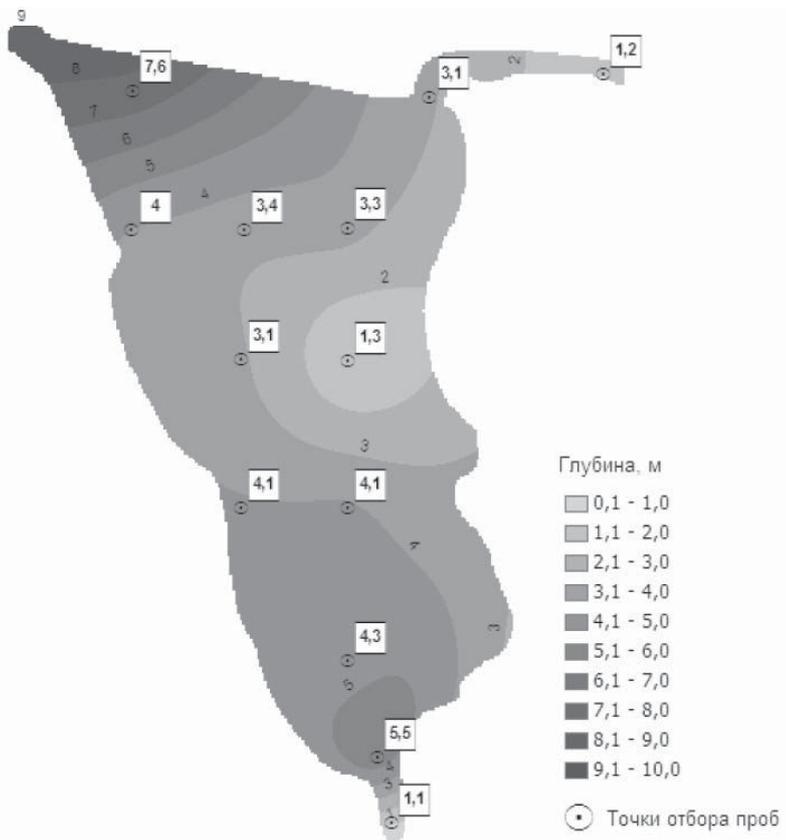


Рис. 5. Глубинная стратификация оз. Теплое.

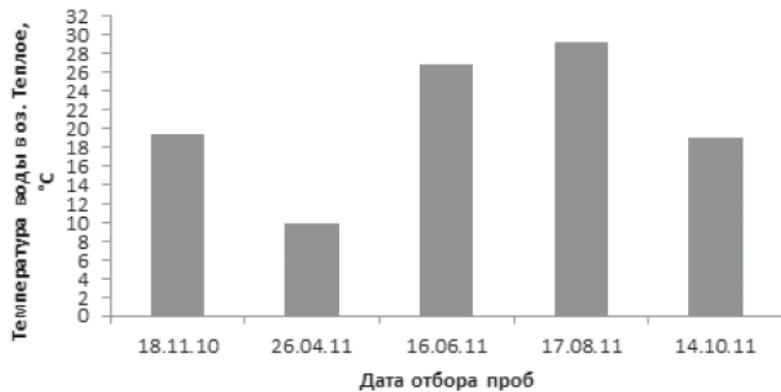


Рис. 6. Изменение температуры воды в оз. Теплое за исследуемый период.

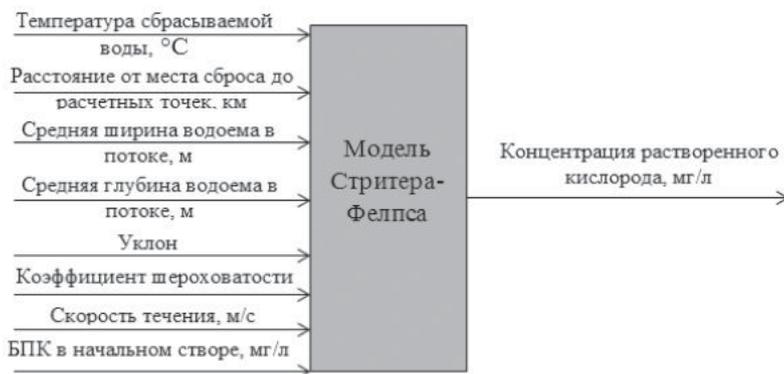
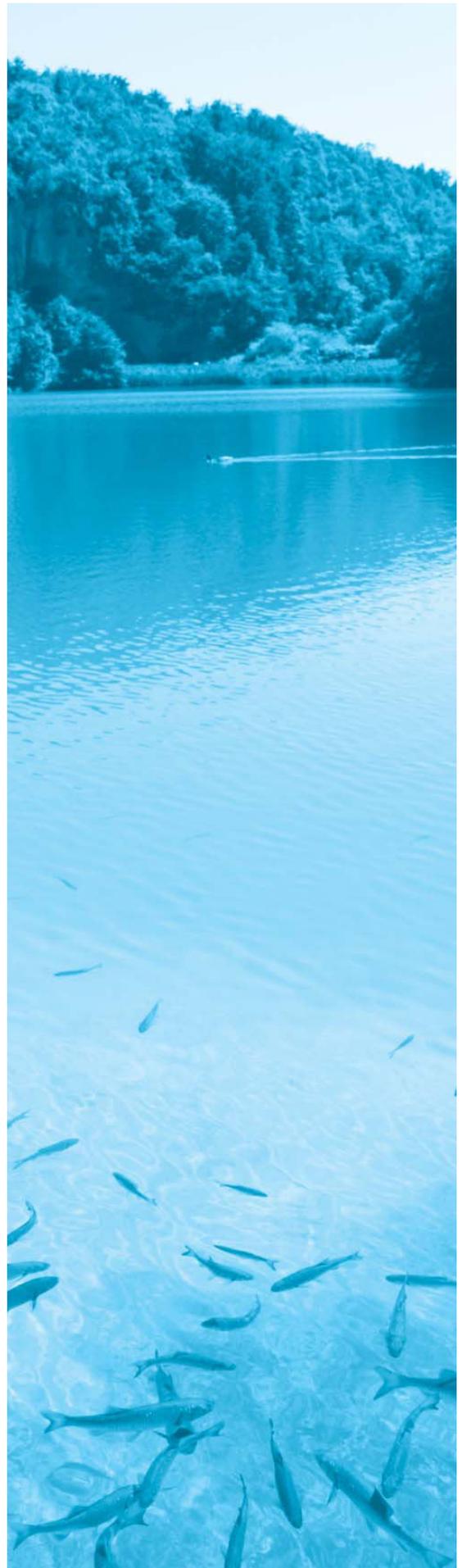
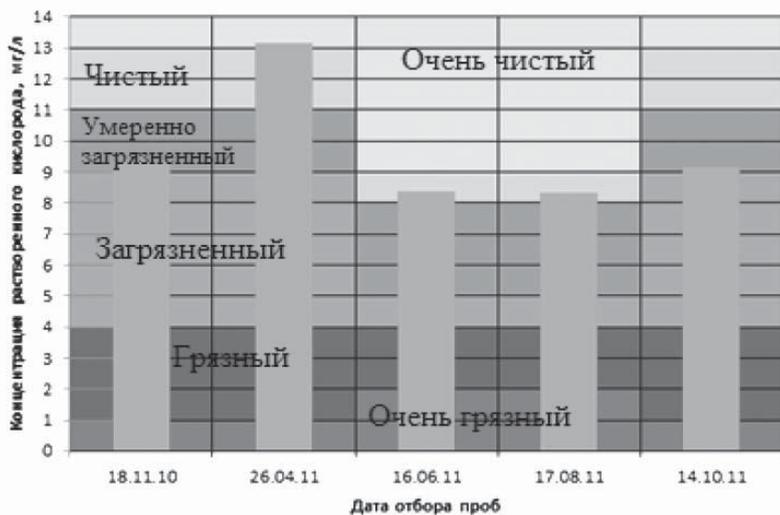
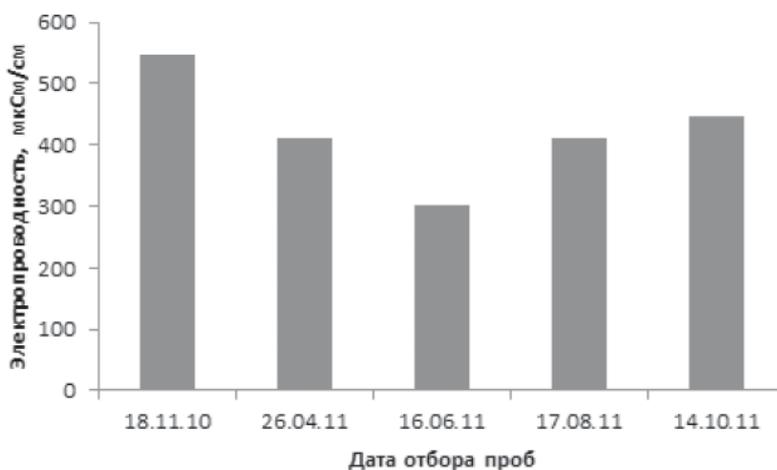


Рис. 7. Схематичное изображение модели Стригера-Фелпса.

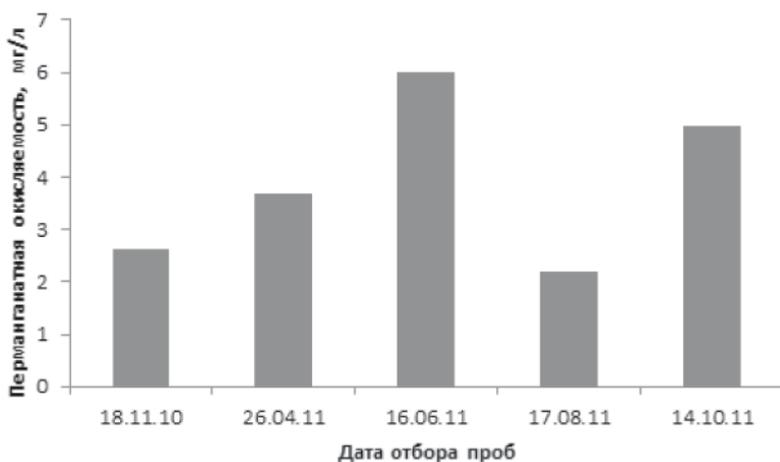




**Рис. 8.** Изменение концентрации растворенного кислорода в оз. Теплое за исследуемый период.



**Рис. 9.** Изменение электропроводности воды в оз. Теплое за исследуемый период.



**Рис. 10.** Изменение перманганатной окисляемости в оз. Теплое за исследуемый период.

быть использована в практических целях для расчета концентрации растворенного кислорода в оз. Теплое.

Величина pH определялась с помощью pH-метра Эксперт-001-1рН. По показателю pH вода оз. Теплое за весь исследуемый период отнесена к слабощелочной (6,5...8,5), т.е. в водах присутствуют  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Для измерения электропроводности использовался кондуктометр inoLab Cond Level1. Изменение электропроводности воды за исследуемый период представлено на рис. 9. Как видно из рис. 9, среднее значение удельной электропроводности воды в озере за исследуемый период колеблется от 302,2 до 546,0 мкс/см, что соответствует общему содержанию солей, равному 0,3 и 0,5 г/л, т.е. вода является пресной (0,2...0,5 г/л). По-видимому, накопление солей в водоеме не происходит, потому что оз. Теплое является проточным.

Перманганатная окисляемость определялась методом Кубеля. Её изменение за исследуемый период в оз. Теплое приведено на рис. 10.

За весь исследуемый период, как видно из рисунка 10, оз. Теплое по перманганатной окисляемости классифицировано как умеренно загрязненное органическими веществами (3...5), в июне водоем характеризуется как грязный. Загрязнение обусловлено смывом органических веществ с ливневыми и тальными водами с прилегающей территории. Основные результаты оценки экологического состояния оз. Теплое за исследуемый период 2011 г. представлены в табл. 4.

Согласно полученным результатам величина растворенного кислорода соответствует нормативу и оз. Теплое может быть использовано для питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водоснабжения, для рыбохозяйственных целей. По показателям pH и перманганатной окисляемости норматив не превышен как для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения, так и для рекреационного водопользования.

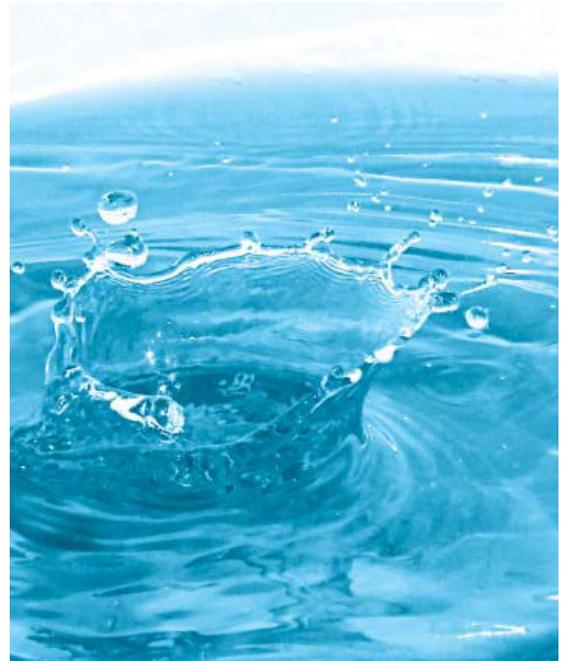
## Заключение

Таким образом, в условиях теплового загрязнения в оз. Теплое не наблюдается существенных изменений в экологическом состоянии водоема, непосредственно обусловленных сбросом подогретых вод с ТЭЦ-2. По-видимому, это обусловлено отсутствием сброса промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод. В соответствии с полученными результатами предлагается проводить отбор и анализ проб воды

**Таблица 3**

Результаты сопоставления экспериментальных и расчетных данных

Дата	Концентрация растворенного кислорода, мг/л		±δ, %
	Расчетная	Экспериментальная	
18.11.2010	8,88	9,36	5,06
26.04.2011	11,5	13,14	12,52
16.06.2011	7,81	8,35	6,43
17.08.2011	8,03	8,3	3,18
14.10.2011	9,88	9,14	7,51
Среднее	9,22	9,66	6,94

**Таблица 4**

Основные результаты оценки экологического состояния оз. Теплое за исследуемый период

Показатель	Дата	Класс качества	Трофический статус	Характер сапробности
Концентрация растворенного кислорода, мг/л	18.11.2010	Умеренно загрязненный	–	–
	26.04.2011	Очень чистый	–	–
	16.06.2011	Чистый	–	–
	17.08.2011	Чистый	–	–
	14.10.2011	Умеренно загрязненный	–	–
рН	18.11.2010	Слабозагрязненный	Эвтрофный	–
	26.04.2011	Вполне чистый	Мезотрофный	–
	16.06.2011	Достаточно чистый	Эвтрофный	–
	17.08.2011	Достаточно чистый	Эвтрофный	–
	14.10.2011	Достаточно чистый	Эвтрофный	–
Электропроводность, мкСм/см	18.11.2010	Очень чистый	Олиготрофный	Ксено-сапробность
	26.04.2011	Очень чистый	Олиготрофный	Ксено-сапробность
	16.06.2011	Очень чистый	Олиготрофный	Ксено-сапробность
	17.08.2011	Очень чистый	Олиготрофный	Ксено-сапробность
	14.10.2011	Очень чистый	Олиготрофный	Ксено-сапробность
Перманганатная окисляемость, мг/л	18.11.2010	Умеренно загрязненный	–	–
	26.04.2011	Умеренно загрязненный	–	–
	16.06.2011	Грязный	–	–
	17.08.2011	Умеренно загрязненный	–	–
	14.10.2011	Умеренно загрязненный	–	–
Индекс сапробности	18.11.2010	–	–	–
	26.04.2011	–	–	–
	16.06.2011	Слабозагрязненный	–	Бетамезо-сапробность
	17.08.2011	–	–	–
	14.10.2011	–	–	–

Примечание: – классификация по данному параметру отсутствует

оз. Теплое только в конце года и использовать модель Стритера-Фелпса как метод экспресс-диагностики экологического состояния водоема.

### *Литература*

1. Гидрофизические факторы формирования кислородного режима водоемов/ под ред. Бреховских В.Ф. М.: Наука, 1988. 168 с.
2. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 27 августа 2009 г. № 1235-р «Об утверждении Водной стратегии Российской Федерации на период до 2020 года».
3. Башкортостан. Краткая энциклопедия / под ред. Р.З. Шакурова. Уфа: Башкирская энциклопедия, 1996. 456 с.
4. СанПиН 2.1.5.980-00. «Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов».
5. Гидрологические ежегодники за 2000... 2010 гг. Уфа: БашУГМС, 2001...2011. Т.1, Выпуск 24,25.
6. Красногорская Н.Н. Оценка экологического состояния лентических водных объектов в пределах урбанизированных территорий / Н.Н. Красногорская, А.Н. Елизарьев, Э.С. Хаертдинова, Р.Р. Муллаянов // Современные проблемы науки и образования: сетевой журн. 2011. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/100-4890>.
7. Ходоровская Н.И. Физико-химические и гидробиологические методы исследования экологического состояния водоемов / Н.И. Ходоровская, О.Н. Кандерова. Уч. пос. Челябинск: ЮУрГУ, 2002. 70 с.
8. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Госстандарт, 2004. 14 с.



A.N. Kutliahmetov, N.N. Krasnogorskaya, A.N.Elizariiev, E.S. Haertdinova, R.R. Mullayanov

## ECOLOGICAL STATE OF WATER RESERVOIRS UNDER THERMAL POLLUTION

The thermal pollution of water reservoirs in urban areas has been overviewed in the work. Thermal pollution of lake Teploye located in the city of Ufa has been established. A calculation model based on Streeter-Phelps

model for determination of dissolved oxygen in lake Teploye has been developed. The model was tested by comparison of calculated and experimental data. The estimation of ecological state of lake Teploye was carried out, quality class trophic

status and saprobic character being identified.

**Key words:** pond, thermal pollution, environmental status



# ОЦЕНКА ЗАЩИЩЕННОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РАДИОНУКЛИДАМИ

**Рассмотрена методика оценки защищенности и уязвимости подземных вод к загрязнению радионуклидами. Приведены результаты оценки и картирования защищенности и уязвимости грунтовых вод на российской территории бассейна р. Днепр в границах Брянской и Калужской областей как наиболее пострадавших от аварии на Чернобыльской атомной станции. Показано, что грунтовые воды уязвимы к радиоактивному загрязнению на участках с высокой плотностью поверхностного загрязнения радионуклидами; процесс миграции радионуклидов через защитную зону медленно, но протекает, что подтверждено данными мониторинга.**

## Введение

**А**вария на Чернобыльской атомной станции (ЧАЭС) в апреле 1986 г. произошла, в основном, в результате так называемого «человеческого фактора» и привела к катастрофическим последствиям для некоторых территорий европейской части России. Авария на атомной станции «Фукусима 1» в Японии произошла в марте 2011 г., предположительно, в результате ошибки в проектировании станции (станция устояла при землетрясении, но не выдержала воздействия цунами). Выбросы в атмосферу, загрязнение почв и подземных вод как после аварии на ЧАЭС, так и после аварии на Фукусиме характеризуются практически аналогичными наборами радионуклидов, так как на обеих атомных станциях влинию аварийной ситуации подверглось топливо. Рассмотрим, как развивалась экологическая ситуация (акцентируя основное внимание на подземных водах) на территориях России, пострадавших от аварии на ЧАЭС. До аварии на ЧАЭС подземные воды не являлись объектом радиационного мониторинга. Авария показала, что подземные воды чувствительны к радиоактивному загрязне-

**А.П. Белоусова\***,  
доктор  
географических наук,  
профессор,  
главный научный  
сотрудник,  
ФГБУН Институт  
водных проблем  
Российской  
академии наук

нию. В Белоруссии и в Украине на загрязненных территориях радионуклиды были обнаружены не только в грунтовых, но и в напорных глубокозалегающих подземных водах. В 70 км зоне в результате водной миграции постепенно загрязнялись подземные воды. Радионуклиды в поверхностных и подземных водах образовали концентрации, в 3-5 раз превышающие средний уровень фоновых. В водах многих колодцев в районе ЧАЭС, вскрывших верхние водоносные горизонты, было обнаружено присутствие изотопов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ , что свидетельствует о возможности попадания радионуклидов в подземные воды при фильтрации через зону аэрации [1].

На сегодняшний день на загрязненных в результате аварии на ЧАЭС территориях Брянской области вследствие ветрового подъема пыли с загрязненных почв и хозяйственной деятельности населения до сих пор наблюдается повышенное содержание радионуклидов в воздухе. Основным загрязняющим радионуклидом является  $^{137}\text{Cs}$ . Плотность поверхностного загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  некоторых районов Брянской области составляет более 15 Ки/км<sup>2</sup> [2].

За прошедшие двадцать пять лет после аварии на ЧАЭС на территориях Брянской, Тульской, Орловской и Калужской областей подземные воды в различной степени подверглись загрязнению радионуклидами ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ). Анализируя современную экологическую ситуацию в подземных водах, можно констатировать, что предварительные прогнозы специалистов, указывающие на задержание радионуклидов в 10-ти см. слое почв, не оправдались, а опасения других специалистов [2] по поводу возможного загрязнения подземных вод радионуклидами подтвердились.

\* Адрес для корреспонденции: [anabel@aqua.laser.ru](mailto:anabel@aqua.laser.ru)

### *Основные принципы оценки защищенности подземных вод от загрязнения*

Взаимосвязь подземной части гидросферы с другими компонентами окружающей среды и возможность ее загрязнения через эти компоненты характеризуется степенью защищенности и уязвимости подземных вод к загрязнению и отражается на соответствующих картах.

Рассмотрим основные положения, которые, на наш взгляд, следует учитывать при оценке и картировании защищенности грунтовых вод от загрязнения [3]:

1. Необходимо сформулировать, что мы понимаем под защищенностью грунтовых вод от загрязнения, от этого будут зависеть и методы ее оценки. Дадим авторские определения основных оцениваемых показателей.

Защитная зона – это зона, отделяющая подземные воды от поверхностного загрязнения и имеющая двухуровневое строение: почвы и породы зоны аэрации. Защищенность – способность защитной зоны препятствовать проникновению загрязнения в подземные воды в течение определенного времени. Отношение реальной техногенной нагрузки изучаемой территории к естественной защищенности подземных вод называется их уязвимостью к загрязнению. Природный защитный потенциал – способность геологической среды (почв и пород зоны аэрации) удерживать загрязнение в защитной зоне, зависящий от литологических, фильтрационных и сорбционных свойств почв и пород.

2. В защитной (ненасыщенной) зоне движение влаги, а с ней и загрязняющих веществ, как правило, носит вертикальный одномерный характер, что упрощает и математический аппарат для оценки защищенности и способы ее картирования.

3. Карты защищенности имеет смысл строить только для грунтовых вод. Эти карты носят оценочный (приближенный характер).

4. В связи с тем, что оценка защищенности, как правило, имеет картографическое выражение, необходимо в первую очередь установить масштаб этой оценки. Карты защищенности грунтовых вод от загрязнения целесообразно строить в среднемасштабном исполнении (1:200000 и 1:100000), как наиболее отвечающем возможностям осуществления оценки защищенности на качественном и количественном уровнях.

5. Для построения карты защищенности от загрязнения необходимо располагать следующими сведениями о защитной зоне и грунтовых водах: рельеф местности, его уклоны, характер гидрографической сети; метеорологические данные – величина атмосферных осадков; литологическое строение защитной

зоны; фильтрационные свойства пород, слагающих защитную зону; мощность защитной зоны или глубина залегания грунтовых вод; величины поверхностного и подземного стоков и их соотношения; величину инфильтрационного питания грунтовых вод и их режим.

6. Необходимо иметь данные о загрязняющих веществах – их миграционных свойствах, о физико-химических процессах, сопровождающие миграцию загрязняющих веществ; основные параметры процесса, оказывающего наибольшее влияние на взаимодействие в системе порода-вода.

7. Следующим важным аспектом при построении карт защищенности является установление критериев оценки защищенности. На наш взгляд, главным фактором для выбора критериев оценки защищенности является степень токсичности загрязняющего вещества, имеющая следующие градации:

I категория – чрезвычайно опасные химические элементы, содержание которых в подземных водах не может превышать 1,0 мг/л;

II категория – высоко опасные и умеренно опасные химические элементы, содержание которых в подземных водах может изменяться от 1,0 до 10,0 мг/л;

III категория – малоопасные химические элементы, содержание которых в подземных водах может превышать 10 мг/л.

Большинство из нормируемых в нашей стране элементов относится к категории чрезвычайно опасных загрязняющих веществ, к ним относятся и радионуклиды. Для них следует применить самый жесткий подход при выборе метода оценки защищенности подземных вод от них. Наиболее подходящей оценкой защищенности подземных вод от загрязнения чрезвычайно опасными химическим элементом является время проникновения ( $t_3$ ) загрязняющего вещества через защитную зону в грунтовые воды.

### *Методика среднемасштабной оценки защищенности и уязвимости грунтовых вод к загрязнению*

Рассмотрим на примере российской территории бассейна р. Днепр в границах Брянской и Калужской областей методику оценки защищенности и уязвимости грунтовых вод к радиоактивному загрязнению.

Оценка защищенности грунтовых вод осуществляется для предельных условий, когда предполагается, что загрязнение данным загрязняющим веществом распространяется на всю исследуемую территорию вне зависимости от его интенсивности.

Для построения карт защищенности и уязвимости грунтовых вод к загрязнению необ-

ходимо иметь комплект карт, последовательность построения которых отражена ниже.

#### *Карта защитной зоны*

При построении карты защитной зоны [4 6] первый уровень защитной зоны отражается на почвенной карте (за основу были приняты государственные почвенные карты [6]), на которой показывается тип почв и их механический состав. Строение второго уровня защитной зоны характеризуется двумя картами – глубин залегания грунтовых вод и инженерно-геологического строения зоны аэрации. Для построения карты глубины залегания грунтовых вод использовались изданные гидрогеологические карты [7]. Для характеристики второго уровня защитной зоны использовались изданные карты четвертичных отложений [8], на которых были обобщены сведения о литологии, водно-физических и фильтрационных свойствах пород зоны аэрации по всем генерализованным литолого-генетическим комплексам.

Карта защитной зоны получается путем наложения почвенной карты, отображающей строение первого уровня защитной зоны, и карт, характеризующих строение второго уровня защитной зоны (глубин залегания и инженерно-геологического строения зоны аэрации). На карте выделяются типовые участки, характеризующиеся определенным строением первого и второго уровней защитной зоны и глубиной залегания грунтовых вод; описание этих типовых участков приводится в легенде к карте.

Следующий этап построения карты защитной зоны – установление категорий для характеристики природного потенциала защитной зоны и ее способности защитить грунтовые воды от загрязнения любого типа (радионуклидов, тяжелых металлов, нитратов и др.). При выделении категорий учитывается следующее: наличие или отсутствие защитных свойств у почвенного покрова (если почвы сложены суглинками и глиной, защитные свойства присутствуют, если песками и супесями – отсутствуют); наличие или отсутствие защитных свойств пород зоны аэрации; глубина залегания грунтовых вод, определяющая мощность зоны аэрации и время достижения фронтом загрязненных вод грунтового потока.

По соотношению литологического строения первого и второго уровней защитной зоны и глубине залегания грунтовых вод на качественном уровне были установлены следующие категории защитного потенциала защитной зоны:

- ◆ чрезвычайно слабый защитный потенциал;
- ◆ слабый защитный потенциал;

- ◆ средний защитный потенциал;
- ◆ высокий защитный потенциал.

Карта защитной зоны является базовой для построения карт защищенности и уязвимости грунтовых вод к любым загрязняющим веществам.

#### *Карта защищенности грунтовых вод от загрязнения радионуклидами*

При оценке возможности загрязнения подземных вод радионуклидами учитываются: сорбционные свойства, обеспечивающие задержание радионуклидов почвами и породами зоны аэрации; миграционные свойства почв и пород зоны аэрации, зависящие от физико-механических, водно-физических, фильтрационных свойств, их минералогического состава; путь фильтрации (инфильтрации), то есть мощность зоны аэрации или глубина залегания грунтовых вод; период полураспада радионуклидов и др.

Миграция радионуклидов сопровождается физико-химическими процессами. К таким процессам могут быть отнесены: ионный обмен, сорбция-десорбция, растворение-осаждение, выщелачивание, радиоактивный распад, осмос, комплексообразование и др. Сорбция радионуклидов оказывает наибольшее значение на задержку их породами и почвами. Основным параметром, характеризующий сорбцию – коэффициент распределения радионуклида.

По результатам обобщения литературных и опытных данных было установлено следующее [3]:

- ◆ По интенсивности миграции  $^{90}\text{Sr}$  значительно опережает  $^{137}\text{Cs}$  (первому соответствует конвективный, а второму – диффузионный механизм переноса, что выражается в различии, в основном на два порядка, коэффициентов дисперсии и диффузии);
- ◆  $^{90}\text{Sr}$  меньше сорбируется почвами и породами зоны аэрации, чем  $^{137}\text{Cs}$ . Наибольшими сорбционными способностями обладает чернозем  $K_p = 490-1150$  ( $^{90}\text{Sr}$ ) и  $1200-10000$  мл/г ( $^{137}\text{Cs}$ ). Для серых лесных почв  $K_p = 6-180$  ( $^{90}\text{Sr}$ ) и  $36-6100$  мл/г ( $^{137}\text{Cs}$ ). Для подзолистых почв  $K_p = 3-700$  ( $^{90}\text{Sr}$ ) и  $40-1500$  мл/г ( $^{137}\text{Cs}$ ) (супесчаные и суглинистые почвы). Для аллювиальных и подзолистых песчаных почв  $K_p = 5-10(100)$  ( $^{90}\text{Sr}$ ) и  $20-400$  мл/г ( $^{137}\text{Cs}$ ). Для пород зоны аэрации характерны следующие значения: пески  $K_p = 1-100$  ( $^{90}\text{Sr}$ ) и  $10-300$  мл/г ( $^{137}\text{Cs}$ ); суглинки (глины)  $K_p = 6-200$  ( $^{90}\text{Sr}$ ) и  $26-1000$  мл/г ( $^{137}\text{Cs}$ ).
- ◆ Почвы обладают наибольшей удерживающей способностью по отношению к радионуклидам, что и определяет их как буфер более высокого порядка, чем зона аэрации.

Следующий этап построения карты – установление категорий защищенности грунтовых вод от загрязнения. Выделяются четыре категории защищенности грунтовых вод от загрязнения: незащищенные, слабо защищенные, средне защищенные и условно защищенные. Самые токсичные из долгоживущих радионуклидов –  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , поэтому оценка защищенности должна проводиться отдельно по каждому радионуклиду.

Защищенность грунтовых вод от любого загрязняющего вещества зависит от времени достижения фронтом загрязненных инфильтрационных вод водоносного горизонта ( $t_3$ ). Время прохождения растворенным в воде радионуклидом толщи почв и пород зоны аэрации мощностью  $M$  с заполнением их сорбционной емкости и последующим достижением УГВ (уровень грунтовых вод) можно определить так [3]:

$$t_3 = \frac{M\vartheta}{v} + \frac{M\vartheta \delta K_p}{W}, \quad (1)$$

где:  $K_p$ , л/кг – коэффициент распределения;  $\delta$ , кг/дм<sup>3</sup> – объемная масса скелета грунта,  $v$ , м/сут – скорость просачивания инфильтрационного потока [9]:

$$v = \frac{1}{\theta} \sqrt[3]{W^2 k_\phi}, \quad (2)$$

где  $\theta$  – естественная влажность пород (в долях единицы),  $W$  – инфильтрационное питание (м/сут);  $k_\phi$  – коэффициент фильтрации (м/сут).

Первое слагаемое в (1) характеризует движение влаги в ненасыщенной зоне (или движение нейтрального загрязняющего вещества), второе – физико-химическое взаимодействие (сорбцию) в системе порода–вода (или задержку загрязняющего вещества породой). В случае, когда коэффициент распределения значительно превышает единицу (как это характерно для радионуклидов) первым слагаемым в (1) можно пренебречь, также как и вторым, когда коэффициент распределения значительно меньше единицы.

Шкалу категорий естественной защищенности грунтовых вод от загрязнения целесообразно строить в зависимости от  $T$  – периода полураспада радионуклида. В этом случае выделяются следующие категории:

- ◆ незащищенные грунтовые воды:  $t_3 < T$ ;  $t_3 < 30$  лет;
- ◆ слабозащищенные грунтовые воды:  $T < t_3 < 2T$ ;  $30 \text{ лет} < t < 60 \text{ лет}$ ;
- ◆ средне защищенные грунтовые воды:  $2T < t_3 < 3T$ ;  $60 \text{ лет} < t < 100 \text{ лет}$ ;
- ◆ условно защищенные грунтовые воды:  $t_3 > 3T$ ;  $t_3 > 100 \text{ лет}$ .

Выделение категории по времени продвижения загрязняющего вещества (в данном случае радионуклидов) через защитную зону по существу является приближенной прогнозной оценкой процесса загрязнения грунтовых вод.

Карты естественной защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  строятся на основе карты защитной зоны. Сравнение карт показывает, что наиболее опасен для грунтовых вод  $^{90}\text{Sr}$ , так как загрязнение им может охватить в короткий период ( $< 5$  лет) большие участки водоносного горизонта.

#### *Карта уязвимости грунтовых вод к загрязнению радионуклидами*

Карта уязвимости грунтовых вод по  $^{137}\text{Cs}$  строится на основе карты техногенной нагрузки по  $^{137}\text{Cs}$  (распределение загрязнения поверхности земли  $^{137}\text{Cs}$ ) и карты защищенности грунтовых вод  $^{137}\text{Cs}$ .

Районы, подверженные радиоактивному загрязнению, отражаются на картах техногенной нагрузки по каждому радионуклиду. Карта техногенной радиоактивной нагрузки (Брянской и части Калужской областей), построенная по материалам Росгидромета [10], показывает интенсивность загрязнения только по радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$  (данных по другим радионуклидам нет).

Выделены следующие категории уязвимости подземных вод по  $^{137}\text{Cs}$ : катастрофически уязвимые, очень сильно уязвимые, сильно уязвимые, уязвимые, слабо уязвимые и условно не уязвимые, не уязвимые. Выделение последней категории условно, так как за счет движения фильтрационного потока из областей, где распространены уязвимые грунтовые воды, загрязнение может достигнуть и областей с первоначально не уязвимыми грунтовыми водами.

Рассмотренный подход к построению карт естественной защищенности грунтовых вод от радиоактивного загрязнения может быть использован при составлении аналогичных карт по оценке загрязнения высокотоксичными загрязняющими веществами.

#### *Результаты оценки защищенности и уязвимости грунтовых вод к загрязнению радионуклидами*

##### Характеристика защитной зоны

Построение схематической карты защитной зоны осуществлялось путем наложения промежуточных карт: почвенной, инженерно-геологической и глубин залегания грунтовых вод. В качестве первоосновы промежуточных карт были использованы изданные карты: Государственная почвенная карта СССР масштаба 1:1000000 [6], материалы Министерства

природных ресурсов Российской Федерации, Гидрогеологическая карта СССР масштаба 1:200000 [7], Геологическая карта СССР (четвертичных отложений) 1: 200000 [8]. Из-за того, что при построении карты использовались разномасштабные исходные данные, карта имеет схематический характер и названа схематической картой как и все последующие карты, построенные на ее основе.

На схематической карте защитной зоны выделено 116 типовых участков, характеризующихся однотипным строением почв, пород зоны аэрации и одинаковой глубиной залегания грунтовых вод, описание участков дано в экспликации (в статье не приводится).

На схематической карте защитной зоны на российской территории бассейна р. Днепр в границах Брянской и Калужской областей выделены следующие территории по особенностям строения защитной зоны:

- на большей части изучаемой территории защитная зона характеризуется чрезвычайно слабым защитным потенциалом, на этой территории развиты аллювиальные и подзолистые песчаные и супесчаные почвы, в разрезе зоны аэрации преобладают песчаные аллювиальные и водно-ледниковые отложения, а также распространены многочисленные болота, глубина залегания грунтовых вод не превышает 5 м;

- территории со слабым защитным потенциалом сосредоточены в центральной и южной частях, а также на севере территории, где распространены суглинистые подзолистые почвы и лесные суглинистые, и глинистые почвы, в разрезе зоны аэрации преобладают ледниковые отложения суглинистого состава.

На территориях распространения делювиальных отложений защитный потенциал защитной зоны улучшается до среднего, а на самых высоких водораздельных пространствах – до высокого.

#### Защищенность грунтовых вод от загрязнения $^{90}\text{Sr}$

Оценка защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{90}\text{Sr}$  проводилась по методике, изложенной выше. Для расчета времени достижения фронтом загрязненных вод уровня грунтовых вод использовалось уравнение (1). Расчет проводился для каждого типового участка для двух слоев – для почвы, мощность которой принималась равной 0,2 м (слой, обладающий наибольшей удерживающей силой по отношению к радионуклидам) и для пород зоны аэрации, мощность которых определялась разностью между средним значением интервала глубин

залегания грунтовых вод в пределах типового участка и мощностью почвы.

На большей части изучаемой территории (рис. 1) распространены незащищенные и слабо защищенные от загрязнения  $^{90}\text{Sr}$  грунтовые воды, в районах городов Мглин, Клинцы, Новозыбков, Стародуб и в центральной части территории распространены средне защищенные грунтовые воды, а на водораздельных пространствах – условно защищенные от загрязнения  $^{90}\text{Sr}$  грунтовые воды.

#### Защищенность грунтовых вод от загрязнения $^{137}\text{Cs}$

Оценка защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  проводилась аналогично оценке защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{90}\text{Sr}$ .

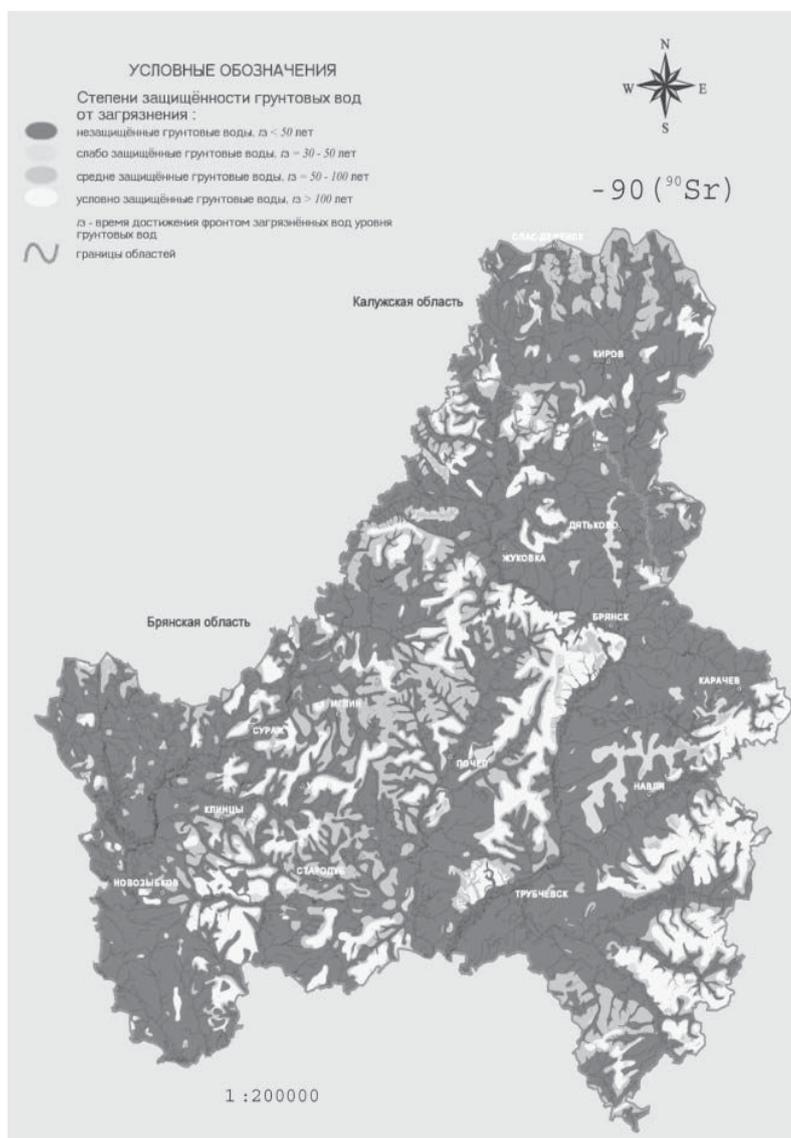
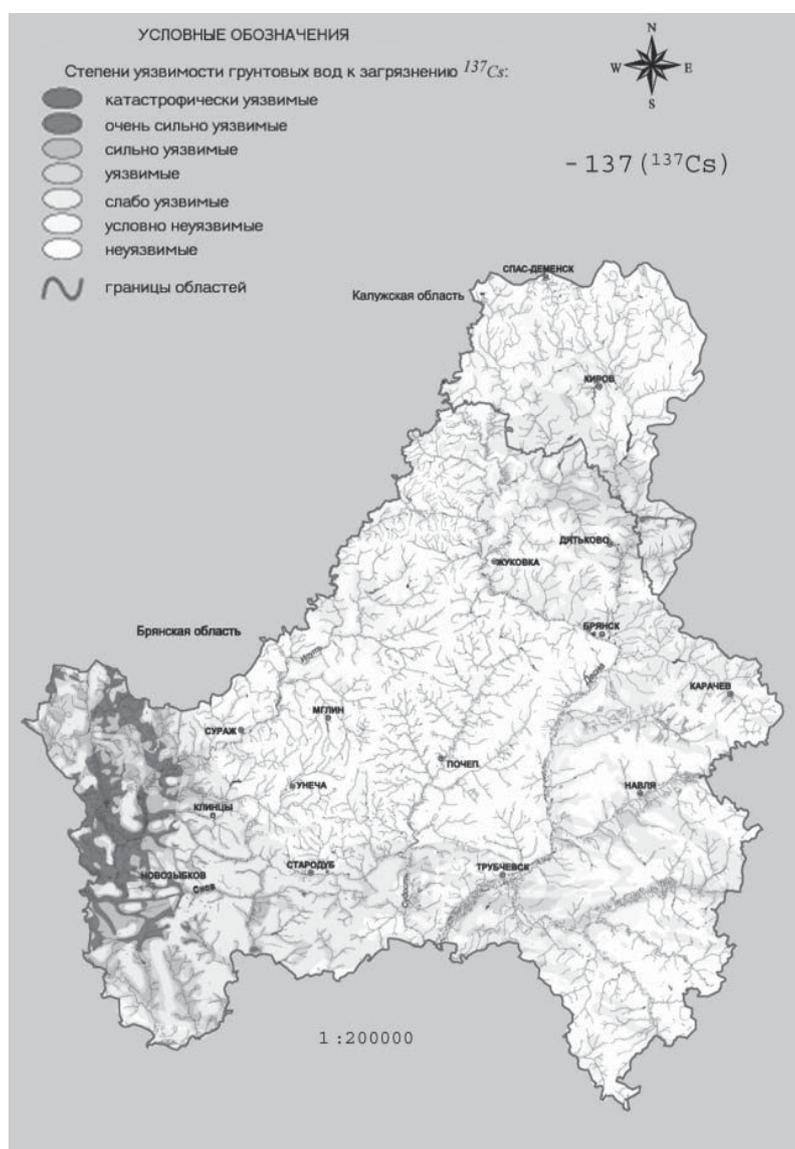


Рис. 1. Схематическая карта защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{90}\text{Sr}$  на российской территории бассейна р. Днепр в границах Брянской и Калужской областей.

Степень защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  отличается от защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{90}\text{Sr}$ . На большей части изучаемой территории распространены условно защищенные от загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  грунтовые воды, в долинах рек грунтовые воды незащищенные и слабо защищенные к загрязнению  $^{137}\text{Cs}$ , на склонах долин рек распространены средне защищенные грунтовые воды.

#### Уязвимость грунтовых вод к загрязнению $^{137}\text{Cs}$

Оценка уязвимости грунтовых вод проводится по реальному загрязнению и осуществляется она путем наложения карты техногенной нагрузки по  $^{137}\text{Cs}$  на карту защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{137}\text{Cs}$ .



**Рис. 2.** Схематическая карта уязвимости грунтовых вод к загрязнению  $^{137}\text{Cs}$  на российской территории бассейна р. Днепр в границах Брянской и Калужской областей.

Карта техногенной нагрузки по  $^{137}\text{Cs}$  представляет собой карту радиоактивного загрязнения Европейской части и Уральского региона России по состоянию на январь 1993 г. масштаба 1: 500000 [10]. На этой карте приведены следующие градации плотности загрязнения поверхности  $^{137}\text{Cs}$  в  $\text{Ки}/\text{км}^2$ : менее 1, 1–5, 5–15, 15–40 и более 40. К сожалению, плотность загрязнения в диапазоне от ПДУ до  $1 \text{ Ки}/\text{км}^2$  на карте не приведена. Наиболее загрязненные территории  $^{137}\text{Cs}$  распространены в западной части Брянской области в районах городов Новозыбков и Клиецы (рис. 2). Поверхностное загрязнение здесь изменяется от 15 до  $40 \text{ Ки}/\text{км}^2$  по мере приближения к государственной границе. Между городами Стародуб и Трубчевск, в районе городов Навля, Дятьково, Карачев поверхностное загрязнение составляет  $1–5 \text{ Ки}/\text{км}^2$ . На юге Калужской области южнее г. Киров поверхностное загрязнение составляет  $1–5 \text{ Ки}/\text{км}^2$  и на одном участке –  $5–15 \text{ Ки}/\text{км}^2$ .

Для характеристики уязвимости грунтовых вод к загрязнению  $^{137}\text{Cs}$  была разработана категоризация степени уязвимости по соотношению техногенной нагрузки по  $^{137}\text{Cs}$  к защищенности грунтовых вод от загрязнения  $^{137}\text{Cs}$ .

На схематической карте уязвимости грунтовых вод от загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  показано, что в долине р. Ипуть в Брянской области распространены очень сильно и сильно уязвимые к загрязнению  $^{137}\text{Cs}$  грунтовые воды, на территории севернее р. Ипуть у государственной границы также распространены очень сильно уязвимые и сильно уязвимые грунтовые воды; в долине р. Сож и её притоков грунтовые воды преимущественно сильно уязвимые и уязвимые с отдельным участком очень сильно уязвимых грунтовых вод. По линии южнее городов Сураж, Стародуб, Трубчевск, Навля до государственной границы распространены сильно уязвимые, уязвимые и слабо уязвимые к загрязнению  $^{137}\text{Cs}$  грунтовые воды. На севере Брянской области от г. Дятьково и вдоль границы области степень уязвимости грунтовых вод к загрязнению  $^{137}\text{Cs}$  изменяется от уязвимых до слабо уязвимых. В долинах рек распространены условно неуязвимые грунтовые воды, а на остальной территории – неуязвимые к загрязнению  $^{137}\text{Cs}$  грунтовые воды. На территории Калужской области вдоль ее границы с Брянской областью грунтовые воды характеризуются степенью уязвимости от слабо уязвимых до уязвимых к загрязнению  $^{137}\text{Cs}$ . В долинах рек распространены условно неуязвимые грунтовые, а на остальной территории – неуязвимые грунтовые воды.

## Заключение

Подтверждением наших оценок того, что грунтовые воды реально загрязнены радионуклидами чернобыльского происхождения, служат данные проекта [11]. Результаты полевых исследований, проведенные в рамках этого проекта, показали, что концентрация радионуклидов в грунтовых водах в районе Новозыбков – Клинцы на территории Брянской области во много раз превышает фоновые концентрации, даже в эксплуатационных скважинах, вскрывающих глубокозалегающие подземные воды, концентрация  $^{137}\text{Cs}$  превышает фоновую в пять раз.

Грунтовые воды, в свою очередь, являются источником загрязнения для нижележащих подземных вод.

## Литература

1. Кудельский А.В. О радиоактивном загрязнении природных вод и водной миграции радионуклидов на юго-востоке Белоруссии, Доклад АН БССР, 1990, Т. 34. № 11. С. 1039-1042.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2006 году». М.: АНО «Центр международных проектов», 2007. 500 с.
3. Белоусова А. П. Качество подземных вод. Современные подходы к оценке. М.: Наука, 2001. 340 с.
4. Белоусова А.П. К методике оценки естественной защищенности подземных вод от радиоактивного загрязнения / А.П. Белоусова,

## Ключевые слова:

подземные воды,  
защищенность,  
уязвимость,  
защитная зона,  
радионуклиды,  
сорбция,  
миграция

ва, О.В. Галактионова // Водные ресурсы, 1994. Т. 21. № 3. С. 340-345.

5. Белоусова А.П. Ресурсы подземных вод и их защищенность от загрязнения в бассейне реки Днепр и отдельных его областях: Российская территория. М.: ЛЕНАНД, 2005. 168 с.

6. Государственная почвенная карта СССР. Масштаб 1:1000000. Академия наук СССР. Почвенный институт им. В.В. Докучаева. М.: Главное управление геодезии и картографии МВД СССР, 1953.

7. Гидрогеологическая карта СССР. Масштаб 1:200000. Л.: Министерство геологии СССР, ВСЕГЕИ, 1972-1976.

8. Геологическая карта СССР (четвертичных отложений). Масштаб 1:200000. М.: Министерство геологии СССР, 1976-1980.

9. Биндеман Н.Н. Оценка эксплуатационных запасов подземных вод. М.: Госгеотехиздат, 1963. 203 с.

10. Карта радиоактивного загрязнения Европейской части и Уральского региона России цезием-137 по состоянию на январь 1993 года. Масштаб 1:500000. Израэль Ю. А. (ответственный редактор), Назаров И.М., Фридман Ш. Д. и др. Росгидромет, ИГКЭ, ИПГ, НПО «Тайфун», ВНИСХМ, ГМП «Рамон», ГНТП «Аэрогеофизика», Невск-геология, ГПП «Севзапгеология», ПГО «Казгеофизика».

11. Оценка и прогноз качества воды в районах, пораженных в результате Чернобыльской аварии (Брянская область) (1997-2001 гг.). Окончательный отчет по проекту. М.: ПРООН, 2001. 200 с.



A.P. Belousova

## RADIONUCLIDE POLLUTION OF GROUNDWATER – SECURITY ASSESSMENT

Security assessment and vulnerability of groundwater to pollution radionuclides has been observed. The results of evaluation and mapping of security and vulnerability of groundwater in Bryansk and Kaluga regions as the

most affected by the accident at the Chernobyl nuclear station are presented. The groundwater was shown to be vulnerable to the radioactive contamination, especially at sites with high surface radionuclide contamination. The migration of

radionuclides through the protection zone proceeds slowly, which is confirmed by monitoring.

**Key words:** groundwater, security, protection zone, radionuclides sorption, migration

# СОВРЕМЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА САПРОБНОСТИ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПО ФИТОПЛАНКТОНУ

**По результатам исследований фитопланктона в 2000-2005 гг. дана оценка сапробности и качества вод Рыбинского водохранилища. Показано, что по сравнению с данными предыдущих исследований уровень органического загрязнения водоема продолжал увеличиваться.**

## Введение

**К**омплексное использование водохранилищ предполагает определённые требования к качеству их вод. Водоросли – главные продуценты органического вещества и кислорода; благодаря высокой чувствительности к условиям окружающей среды, они одними из первых реагируют на изменения, происходящие в водоёме. Это их свойство используют для оценки степени загрязнения и определения качества поверхностных вод [1-3]. В первой половине прошедшего столетия до строительства плотин р. Волга по индексу сапробности Пантле-Букка, рассчитанному по показателям фитопланктона, относили к олиго-β-мезосапробной зоне. С конца 1960-х годов – β-мезосапробной, но в отдельные периоды на участках около крупных городов – β-мезосапробной [4-7]. Многолетние исследования на Рыбинском водохранилище, третьем в каскаде волжских водохранилищ (площадь акватории при НПУ 4550 км<sup>2</sup>, объём водной массы 25,4 км<sup>3</sup>), показали увеличение органического загрязнения водоема с конца 50-х годов к началу 80-х гг. прошлого столетия [4-12]. Наиболее представительный ряд данных по сапробности имеется для центрального озеровидного Главного плёса водохранилища [4, 6], составляющего основную часть его акватории. Для остальных речных плесов: Волжского, Моложского и Шекснинского, эти сведения практически отсутству-

**В.В. Соловьева\***,  
научный сотрудник,  
ФГБУН Институт  
биологии  
внутренних вод  
им. И.Д. Папанина  
Российской  
академии наук

**Л.Г. Корнева**,  
доктор биологических  
наук, доцент,  
заведующая  
лабораторией  
альгологии, ФГБУН  
Институт биологии  
внутренних вод  
им. И.Д. Папанина  
Российской  
академии наук



ют. Цель работы – дать характеристику сапробности различных участков Рыбинского водохранилища и оценить качество его вод по фитопланктону в современных условиях.

## Материалы и методы исследования

**Д**ля этой цели проводился анализ таксономического состава, оценка численности и биомассы фитопланктона Рыбинского водохранилища, собранного на 30 станциях (рис. 1), расположенных в различных плёсах Рыбинского водохранилища с мая по октябрь 2000-2005 гг. (203 пробы). Отбор проб осуществляли пластмассовым метровым батометром системы Элгморка объемом 4 л последовательно с каждого метрового горизонта от поверхности до дна, смешивая затем в одну интегральную. Пробы воды концентрировали путем прямой фильтрации при слабом давлении поочередно через мембранные

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

фильтры с диаметром пор 5 и 1,2 мкм. Консервацию живого фитопланктона осуществляли раствором Люголя с добавлением формалина и ледяной уксусной кислоты [13]. Подсчет клеток водорослей для оценки численности осуществляли в счетной камере типа «Учинская-2» объемом 0,02 мл, определение биомассы – счетно-объемным методом [13]. Оценку сапробности вод проводили с помощью индекса Пантле-Букка [2] в модификации Сладечека [3], рассчитанного как по численности (Sn), так и по биомассе фитопланктона (Sb), оценку качества воды – по шкале, предложенной в [1].

## Результаты и их обсуждение

**В** фитопланктоне Рыбинского водохранилища за период нашего исследования выявлено 406 таксонов рангом ниже рода, из которых 206 (51 %) являлись видами-индикаторами сапробности вод. Состав



**Рис. 1.** Схема расположения станций на Рыбинском водохранилище (2000-2005 гг.). Обозначения: I – Волжский, II – Моложский, III – Шекснинский, IV – Главный.

индикаторных таксонов в основном был представлен зелеными водорослями (Chlorophyta) – 105. В остальных группах их число распределилось следующим образом: диатомовые (Bacillariophyta) – 32, синезелёные (Cyanophyta) – 32, эвгленовые (Euglenophyta) – 13, золотистые (Chrysophyta) – 9, криптофитовые (Cryptophyta) – 6, желтозелёные (Xanthophyta) – 3 и динофитовые (Dinophyta) – 6. В Главном плёсе обнаружили 160 видов – индикаторов. Их число уменьшалось в речных участках водоема от 154 (Шекснинский плёс) до 122 (Моложский плёс). Два последних плёса отличались наибольшим относительным количеством индикаторов из эвгленовых водорослей (7 и 5 %) по сравнению с остальными участками водоема (2 %), а Главный плёс – из синезелёных водорослей (18 % против 13-15 %). Основная часть видов – показателей органического загрязнения относилась к β-мезосапробным (56 %) организмам. Их наибольшее относительное число отмечено в Моложском (61 %), а наименьшее – в Главном плёсе (56 %) (табл. 1 и 2).

Второе место принадлежало олиго-β-мезосапробным организмам (23 %). Число водорослей – показателей высокого уровня органического загрязнения (α-мезосапробов и α-мезо-полисапробов) было выше в Волжском и Шекснинском плёсах.

Сравнение наших результатов с данными предыдущих исследований [4] показало, что в последние годы в Главном плёсе Рыбинского водохранилища наблюдалось уменьшение числа водорослей – индикаторов чистых вод (ксеносапробов, ксеноолигосапробов и олигосапробов) с 23 % до 8 % и увеличение доли видов – индикаторов умеренного загрязнения (олиго-β-мезосапробов и β-мезосапробов) с 63 % до 82 % (табл. 2). Виды – показатели сапробности составляли основную часть общей численности (72 % – средняя за 2000-2005 гг.) и биомассы (81 %) фитопланктона водохранилища. Относительные численность и биомасса β-мезосапробов во всех плёсах увеличивались от весны к осени (в среднем от 16 до 79 % и от 19 до 64 %, соответственно), а таковые α-мезосапробов, наоборот, снижались (от 9 до 0 % и от 8 до 0 %), что отражает постепенное самоочищение водоема.

Связь числа индикаторных видов с общей биомассой фитопланктона описывалась экспоненциальной функцией:  $y = 30,75 - 13,40 e^{-x}$  ( $r = 0,47$ ), где  $y$  – число видов,  $x$  – биомасса,  $e$  – основание натурального логарифма. При осреднении числа видов по рангам биомассы с интервалом 1 г/м<sup>3</sup> эта зависимость аппроксимировалась унимо-

**Таблица 1**

Изменение числа видов – индикаторов различных зон сапробности в речных плёсах Рыбинского водохранилища в 2000-2005 гг.

Сапробность	Плёсы					
	Волжский		Моложский		Шекснинский	
	Число видов	% от общего числа видов	Число видов	% от общего числа видов	Число видов	% от общего числа видов
χ	1	1	0	0	0	0
ο	8	6	9	7	12	8
ο-β и β-ο	32	25	30	25	36	23
β	75	57	75	61	90	58
β-α и α-β	6	5	1	1	7	5
α	7	5	6	5	7	5
α-	2	1	1	1	2	1
Всего	131	100	122	100	154	100

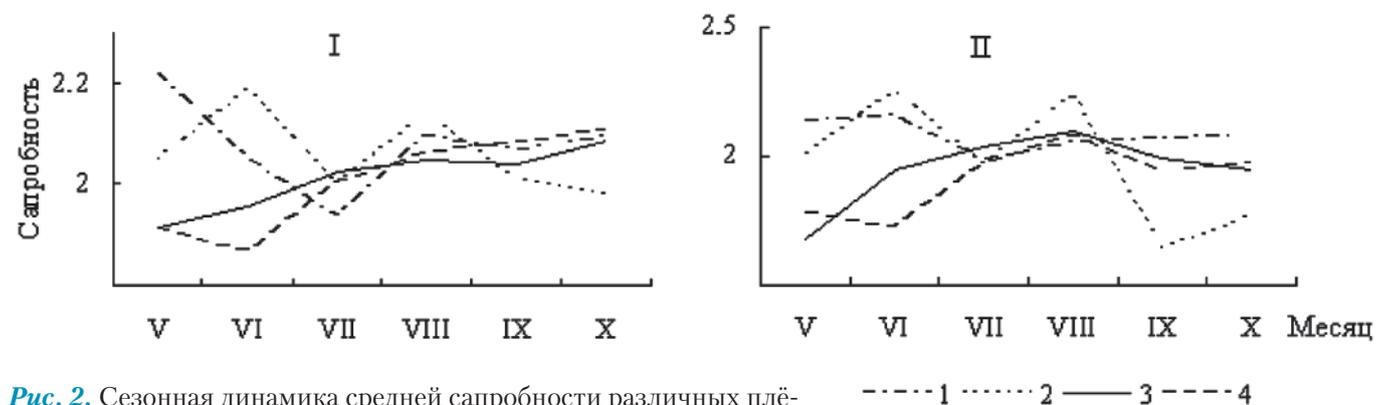
Примечание: χ – ксеносапробная, ο – олигосапробная, β – β-мезосапробная, α – α-мезосапробная, ρ – полисапробная зоны.

**Таблица 2**

Изменение числа видов – индикаторов различных зон сапробности в Главном плёсе Рыбинского водохранилища в разные годы

Сапробность	1954-1973 гг.		2000-2005 гг.	
	Число видов	% от общего числа видов	Число видов	% от общего числа видов
χ	14	4	1	0
χ-ο и ο-χ	13	4	1	1
ο	47	15	11	7
ο-β и β-ο	60	19	42	26
β	140	44	89	56
β-α и α-β	19	6	8	5
α	23	7	5	4
α-ρ	5	1	2	1
Всего	321	100	160	100

Примечание: сокращения те же, что в табл. 1, данные за 1954-1973 гг. взяты из работы [4].



**Рис. 2.** Сезонная динамика средней сапробности различных плёсов Рыбинского водохранилища (2000-2005 гг.). Обозначения: 1 – Волжский, 2 – Моложский, 3 – Шекснинский, 4 – Главный; I – S<sub>n</sub>, II – S<sub>b</sub>.

дальной кривой:  $y = 21,95 - 0,87x^2 + 0,065x^3 + 8,68x^{0.5}$  ( $n = 8, r = 0,93, F = 9,23$ ) с максимумом при биомассе 3 г/м<sup>3</sup>. В диапазоне биомассы  $\leq 3$  г/м<sup>3</sup> число индикаторных таксонов увеличивалось параллельно с ростом биомассы и трофии водоема ( $n = 169, R = 0,49, F = 55,2, P < 0,0000$ ). При биомассе  $> 3$  г/м<sup>3</sup> связь между этими двумя параметрами становилась слабо отрицательной ( $n = 33, R = -0,16, F = 0,85, P < 0,36$ ).

Сезонная динамика сапробности отдельных плёсов различалась (рис. 2). В Шекснинском и Главном плёсах прослеживалось ее плавное увеличение от весны к лету–осени. Динамика сапробности Волжского и Моложского плёсов характеризовалась двумя пиками – весенним и летним, максимумом весной, спадом в июле и осенью. Наибольшая сезонная вариабельность S<sub>n</sub> и S<sub>b</sub> прослеживалась в Моложском (коэффициент вариации 10,1%), наименьшая (4,5 и 6,6%) – в Шекснинском плёсе.

В период весеннего максимума сапробности в Волжском плёсе (S<sub>n</sub> = 2,22 ± 0,08, S<sub>b</sub> = 2,13 ± 0,11) в основном развивались криптофитовые и диатомовые водоросли – индикаторы повышенных зон сапробности. Их вегетацию в этот период обычно связывают с высоким содержанием органических веществ, поступающих с водами весеннего половодья с площади водосбора [4, 6, 8]. Первые были представлены β-α-мезосапробом *Chroomonas acuta* Uterm., β-мезосапробом *Cryptomonas ovata* Ehr. и β-мезосапробом *C. curvata* Ehr.. Из диатомовых водорослей преобладали виды из рода *Stephanodiscus* Ehr. (α-мезосапробы *Stephanodiscus hantzschii* Grun. и *S. minutulus* (Kütz.) Cleve et Müller, β-мезосапроб *S. binderanus* (Kütz.) Krieg.) и *S. invisitatus* Hohn et Hellerman). Наряду с ними в число доминантов входила *Aulacoseira subarctica* (O.F. Müll.) Haworth. – основной компонент планктона Рыбинского водохранилища,

начиная с 1950-х годов [14]. Повышенная сапробность данного участка водохранилища может быть обусловлена поступлением вод из вышележащих Иваньковского и Угличского водохранилищ, испытывающих значительное антропогенное воздействие. В Моложском плёсе весной доминировали *Aulacoseira subarctica* и криптофитовые (те же виды, что и в Волжском). В центральную часть водоёма воды весеннего паводка из речных плёсов поступают позднее, как и из расположенного севернее Шекснинского водохранилища в Шекснинский плёс. Поэтому весенние значения сапробности в Главном и Шекснинском плёсах были значительно ниже ( $S_n = 1,68 \pm 0,04$ ,  $S_b = 1,92 \pm 0,01$  и  $S_n = 1,78 \pm 0,03$ ,  $S_b = 1,92 \pm 0,04$ , соответственно), чем Волжском и Моложском, и характеризуют нижнюю границу  $\beta$ -мезосапробной зоны. В конце мая – начале июня в обоих плёсах развивались олиго  $\beta$ -мезосапробы *Aulacoseira islandica* (O.F. Müll.) Sim. и *Stephanodiscus binderanus*.

При последующей сезонной перестройке фитопланктона, на спаде развития весеннего комплекса водорослей и в результате процессов самоочищения, наблюдалось снижение сапробности в Главном плёсе в июне, а в Волжском и Моложском – в июле. Основную биомассу в центральной части водоёма в конце июня и первой половине июля создавали олиго  $\beta$ -мезосапробы *Asterionella formosa* Hass., *Fragilaria crotonensis* Kitt. и *Stephanodiscus neoastraea* (Håk. et Hick.) emend. Casper, Scheff. et Aug.. В Волжском плёсе продолжали вегетировать мелкоклеточные виды из рода *Stephanodiscus*, *Skeletonema subsalsum* (A. Cl.) Bethge, а также зеленые жгу-

**Ключевые слова:**

фитопланктон,  
сапробность,  
Рыбинское  
водохранилище

тиковые – в верхнем и бесшовные пеннатные диатомовые – в нижнем участке. В Моложском плёсе развивались  $\beta$ -мезосапроб *Aulacoseira granulata* (Ehr.) Sim. и *A. subarctica*. Состав доминирующего комплекса водорослей Шекснинского плёса был более разнообразен. Наряду с диатомовыми из родов *Aulacoseira* Thw. и *Stephanodiscus* его верхний участок обогащался зелеными водорослями –  $\alpha$ -мезосапробом *Chlamydomonas reinhardtii* Dangeard и  $\beta$ -мезосапробом *Pandorina morum* (O.F. Müll.) Bory.

Повышение индексов сапробности на всей акватории водохранилища к концу июля – началу августа ( $S_n = 2,05-2,10$  и  $S_b = 2,05-2,23$ ) связано с массовым развитием синезеленых водорослей. В летний период и до конца осени в водохранилище активно вегетировали синезеленые  $\beta$ -мезосапробы *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs и *Microcystis aeruginosa* Kütz., в меньшем количестве отмечались *M. wesenbergii* Kom. и виды из рода *Anabaena* Bory. В Волжском плёсе вклад *Aphanizomenon flos-aquae* в общую биомассу фитопланктона был наименьшим при их предпочтительной вегетации в нижней расширенной части, прилегающей к акватории Главного. На данном участке отмечалась высокая представленность фитофлагеллат, показателей высокого уровня сапробности: динофитовых из рода *Glenodinium* (Ehr.) Stein и зеленых из рода *Chlamydomonas* Ehr.. Вклад жгутиковых форм снижался от плотины Угличской ГЭС к нижней расширенной части плёса. Сапробность воды плёса соответствовала верхней границе  $\beta$ -мезосапробной зоны. В летний период 1950-60-х гг. на данном участке отмечали увеличение разно-





образия и численности хлорококковых водорослей, а жгутиковые формы водорослей встречались редко [10].

В августе–сентябре на всей акватории водоема совместно с синезелёными продолжали развиваться диатомовые: *Aulacoseira granulata* (Ehr.) Sim., *A. subarctica*, *Skeletonema subsalsum*, *Stephanodiscus binderanus*, *S. hantzschii*, *S. neoastraea* и *Aulacoseira islandica* (сентябрь–октябрь). Сапробность различных плёсов продолжала оставаться на высоком уровне. Исключение составил Моложский плёс, где значения индексов были близки к нижней границе β-мезосапробной зоны и в котором преимущественно развивались виды из р. *Aulacoseira*.

В 2000-2005 гг. изменение величин сапробности по всей акватории водоема ( $S_n = 1,81-2,27$ ,  $S_b = 1,61-2,54$ ) соответствовало диапазону их варьирования в пределах β-мезосапробной – β-α-мезосапробной зон. Наибольшая корреляция между  $S_n$  и  $S_b$  выявлена в Моложском ( $R = 0,8$ ), наименьшая – в Шекснинском плёсе ( $R = 0,6$ ), а для водохранилища в целом коэффициент корреляции составил 0,7. Средние для водоема индексы ( $S_n = 2,04 \pm 0,01$  и  $S_b = 1,97 \pm 0,01$ ) характеризуют его как β-мезосапробный. Наиболее низ-

кий уровень сапробности отмечен в Главном ( $S_n = 2,00 \pm 0,01$  и  $S_b = 1,92 \pm 0,04$ ) (табл. 3), наиболее высокий – в Волжском ( $S_n = 2,09 \pm 0,03$ ,  $S_b = 2,08 \pm 0,03$ ) и Моложском ( $S_n = 2,07 \pm 0,03$ ,  $S_b = 2,03 \pm 0,06$ ) плёсах. В Шекснинском плёсе он составлял  $2,01 \pm 0,02$  и  $1,97 \pm 0,04$ , соответственно.

Величины сапробности в Волжском и Моложском плёсах были выше значений, полученных в 1970-80-е годы [7-9]. Сравнение с результатами предыдущих исследований указывает на дальнейшее многолетнее увеличение сапробности и в центральной части водоема (табл. 3).

Оценка качества воды Рыбинского водохранилища по эколого-санитарным показателям [1] показала, что в целом по средним величинам сапробности водоем можно отнести к разряду достаточно чистых, 3-му классу качества (удовлетворительной чистоты) воды.

## Заключение

В мае–октябре 2000-2005 гг. в фитопланктоне Рыбинского водохранилища обнаружено 206 видов – индикаторов сапробности, представленных, в основном, зелёными водорослями. Их основная часть относилась к β-мезосапробам. Сапробность водохранилища изменялась от величин, характерных для β-мезосапробной, до таковых, свойственных β-α-мезосапробной зоне, при наибольших значениях в Волжском и минимальных в Главном плёсах. Анализ многолетней динамики индексов сапробности показал, что в водохранилище происходило дальнейшее увеличение содержания легкоусвояемого органического вещества. Качество воды в водоеме в целом по средним показателям сапробности соответствовало 3-му классу удовлетворительной чистоты, достаточно чистому разряду качества вод.

### Таблица 3

Динамика сапробности Главного плёса Рыбинского водохранилища в разные годы

Годы	Сапробность	
	$S_n$	$S_b$
1954-1958	$1,72 \pm 0,007$	$1,72 \pm 0,008$
1959-1963	$1,74 \pm 0,010$	$1,73 \pm 0,010$
1964-1968	$1,76 \pm 0,008$	$1,78 \pm 0,010$
1969-1973	$1,82 \pm 0,010$	$1,83 \pm 0,010$
2000-2005	$2,02 \pm 0,013$	$1,93 \pm 0,017$

Примечание. Данные 1954-1973 взяты из работы [6].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 11-05-01067-а.

### Литература

- Оксиюк О.П. др. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши / О.П. Оксиюк, В.Н. Жукинский, Л.П. Брагинский и др. // Гидробиол. журн. 1993. Т. 29, № 4. С. 62-77.
- Pantle F. Die Biologische bewachung der Gewasser und die Darstellung der Ergebnisse / Pantle F., Buck H. // Gas- und Wasserfach. 1955. Bd. 96. H. 18. 604 s.

3. Sl de ek V. System of water quality from the biological point of view // Arch. Hydrobiol., Beih. Ergebn. Limnol., 1973. Н. 7. Р. 1-218.
4. Кузьмин Г.В. Фитопланктон как индикатор сапробности вод Главного плёса Рыбинского водохранилища / Г.В. Кузьмин, А.Г. Охапкин, А.Л. Ильинский // Биология низших организмов. 1978. Вып. 40 (43). С. 36-52.
5. Минеева Н.М. Структурные и функциональные характеристики планктонных альгоценозов как показатели экологического состояния водохранилищ Верхней Волги / Н.М. Минеева, И.В. Митропольская // Биол. внутр. вод. 2003. № 1. С. 23-32.
6. Охапкин А.Г. Альгологическая характеристика сапробности водохранилищ Волжского каскада. Автореф. дисс. канд. биол. наук. Киев, 1978. 24 с.
7. Охапкин А.Г. Оценка сапробности волжских водохранилищ по фитопланктону / А.Г. Охапкин, Г.В. Кузьмин // Водные ресурсы. 1978. № 1. С. 187-190.
8. Корнева Л.Г. Изучение некоторых структурных характеристик фитопланктонных сообществ при оценке состояния водохранилищ // Биол. внутр. вод. 1992. № 94. С. 3-9.
9. Охапкин А.Г. Оценка сапробности Волжского плеса Рыбинского водохранилища по фитопланктону / А.Г. Охапкин, Г.В. Кузьмин // Биол. внутр. вод. 1978. № 38. С. 24-28.
10. Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука, 1972. 364 с.
11. Экология фитопланктона Рыбинского водохранилища. Тольятти: Самарский науч. центр, 1999. 264 с.
12. Korneva L.G. Phytoplankton composition and pigment concentrations as indicators of water quality in the Rybinsk Reservoir / Korneva L.G., Mineeva N.M. // Hydrobiologia. 1996. V. 322. P. 255-259.
13. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 239 с.
14. Гусева К.А. Фитопланктон Рыбинского водохранилища. (Сезонная динамика и распределение его основных групп) // Тр. биол. ст. «Борок» АН СССР. 1956. Вып. 2. С. 5-23.



V.V. Solovyova, L.G. Korneva

## MODERN CHARACTERISTIC OF RYBINSK RESERVOIR SAPROBITY ON PHYTOPLANKTON

According to studies of phytoplankton (2000–2005) saprobity and water quality of Rybinsk Reservoir was assessed. It is

shown that in comparison with previous studies the level of organic pollution of the reservoir continued to rise.

**Key words:** phytoplankton, saprobity, Rybinsk Reservoir

# ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ БПК

**Изложены вопросы, касающиеся несоответствия существующей практики организации мониторинга биохимической потребности в кислороде (БПК) накопленным научным знаниям, причем не только в России, но и в мире – об этом свидетельствуют, в частности, материалы, публикуемые UNEP GEMS/WATER [1].**

**А**вторы уже обращались к этой теме [2, 3], указывая на путаницу в определениях БПК, ошибки в формулах и методических рекомендациях, допущенные как в отечественных, так и в зарубежных публикациях. Так, например, из анализа многих Интернет-источников следует, что часто пишут "BOD", а подразумевают "BOD<sub>5</sub>". Т.е. имеют в виду «величину биохимического потребления кислорода за 5 сут» (Biochemical Oxygen Consumption for 5 day incubation period), а пишут «биохимическая потребность в кислороде» (Biochemical Oxygen Demand).

В качестве иллюстрации сошлемся на интернет-презентацию "Unlocking the Secrets of C-BOD" – автор Amy F. Fuller [4]. В презентации приводится место и год рождения БПК (Великобритания, 1908 г.) и предыстория его рождения, связанная с решением проблемы загрязнения р. Темза в районе Лондона с начала XIX века. Приводится разъяснение причины выбора 5-ти суточного интервала измерения: "Why not 4 days, or 6? There is no scientific reasoning behind a 5 day incubation period. It was estimated that it took 5 days for river estuaries in London to reach the Thames River and empty into the sea". Из презентации следует, что автор не разделяет (или отождествляет) понятия BOD<sub>5</sub> и BOD. В Глобальной системе мониторинга водных объектов (GEMS/WATER) [14] также нет четкости: в публикациях приводят данные по «потреблению» BOD<sub>5</sub>, а в заголовках разделов пишут "BOD" (см., например, рис. 1). При этом определение BOD<sup>1</sup> дается верное. В Российских ежегодниках также приводят значения лишь БПК<sub>5</sub> [53]. В мировой

практике мониторинг БПК<sub>5</sub> выполняется на реках, водохранилищах и сточных коллекторах. Результаты этих измерений публикуются в национальных периодических изданиях (для России см., например, [3]) и обобщаются в публикациях GEMS (Global Environmental Monitoring System) [14].

Величина БПК<sub>5</sub> является важным показателем качества воды, однако недостаточно информативным, поскольку не позволяет определить такие важнейшие характеристики качества воды, как биохимическая потребность в кислороде и скорость биохимического окисления. Данное утверждение справедливо для всех случаев, кроме тех, когда состав органического загрязняющего вещества априори известен.

Впрочем, даже для известного состава органического загрязняющего вещества не так все просто, как может показаться на первый взгляд. Например, принято считать, что для бытовых стоков значение БПК<sub>5</sub> составляет около 70 % от значения БПК<sub>П</sub> (полного, БПК<sub>П</sub> ≈ БПК), а коэффициент скорости распада  $k_1$  при этом принимает следующее значение:  $k_1 = 0,1$  (сут)<sup>-1</sup> для десятичного основания;  $k_1 = 0,23$  для экспоненты.

Очень часто эти числа (и представления) экстраполируются и на другие виды органических загрязняющих веществ, что является грубой ошибкой (недопустимость подобного подхода подробно рассмотрена в работах [2, 3]). Дело в том, что даже для бытовых стоков приведенные числа имеют ограниченное применение, поскольку они справедливы лишь при «стандартизованном» составе загрязнителей и, что крайне важно – в отсутствие токсинов, подавляющих работу микроорганизмов по окислению (минерализации) органических веществ. Проблемы оценки биологической активности затронуты в [6]. Наличие токсинов снижает скорость окислительных процессов; возможны случаи, когда даже для органически мягких бытовых стоков вместо значения  $k_1 = 0,23$

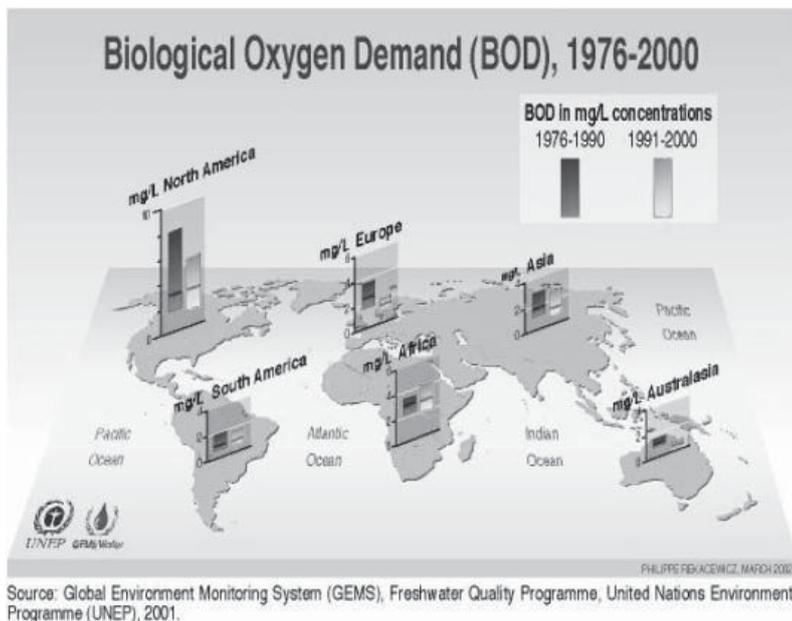
**А.В. Готовцев\***,  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

**В.И. Данилов-Данильян,**  
член-корреспондент РАН, директор, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

**А.М. Никаноров,**  
член-корреспондент РАН, директор, Гидрохимический институт Росгидромета и Российской академии наук, Ростов-на-Дону

<sup>1</sup> Biochemical Oxygen Demand (BOD)

\* Адрес для корреспонденции: [gotov44@mail.ru](mailto:gotov44@mail.ru)



**Рис. 1.** Пример небрежности в обозначениях: написано "BOD", а подразумевается "BOD<sub>5</sub>". Ниже будет показано, что эта небрежность не столь безобидна, как может показаться на первый взгляд.

получим  $k_1 \leq 0,04$  (сут)<sup>-1</sup>. Очевидно, что в такой ситуации измеренное значение БПК<sub>5</sub> будет составлять не 70 % от значения БПК<sub>П</sub>, а около 20 % [2]. А это, в свою очередь, означает, что «удовлетворительному» (по критерию ПДК<sup>2</sup>) значению БПК<sub>5</sub> = 2 мг/л будет соответствовать значение БПК<sub>П</sub> ≥ 11 мг/л вместо допустимого БПК<sub>П</sub> ≤ 3 мг/л [2].

Поэтому крайне важно знать не только и не столько БПК<sub>5</sub>, а два других, гораздо более важных и информативных показателя, а именно – БПК и  $k_1$ , которые могут быть вычислены по формулам:

$$БПК = BOD = \frac{BOD_T^2}{2BOD_T - BOD_{2T}}, \quad (1)$$

$$k_1 = \frac{1}{T} \ln \frac{BOD_T}{BOD_{2T} - BOD_T}, \quad (2)$$

где BOD<sub>T</sub> и BOD<sub>2T</sub> – биохимическое потребление кислорода за периоды времени T и 2T сут (или других временных единиц измерения), соответственно. Вывод этих формул можно найти, например, в работах [2, 3].

Вернемся к рис. 1. Из приведенных на нем диаграмм следует существенное снижение BOD в Европе и Северной Америке за период 1991-2000 гг. (по сравнению с периодом 1976-1990 гг.). Если бы эти диаграммы дей-

<sup>2</sup> ПДК – предельно допустимая концентрация. Для водного объекта рыбохозяйственного назначения обычно принимают: ПДК = 2 мг/л, – при оценке БПК<sub>5</sub>; и 3 мг/л – при оценке БПК.

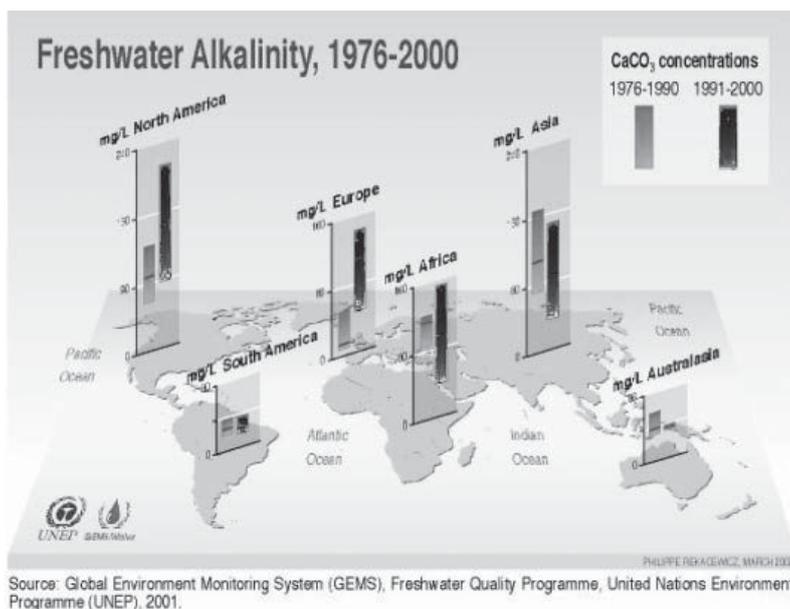
ствительно соответствовали BOD, а не BOD<sub>5</sub> (как выясняется из контекста), то можно было бы отметить улучшение качества воды в реках Европы и Северной Америки. Действительно, BOD характеризует концентрацию органического загрязнения воды. Уменьшение BOD свидетельствует об улучшении качества воды. Однако на рис. 1 представлено уменьшение BOD<sub>5</sub>, из чего вовсе не следует вывод об обязательном уменьшении BOD. Такой вывод мог иметь место, если бы имелась информация о том, что коэффициент  $k_1$ , характеризующий скорость окисления органики, остался прежним. К сожалению, в отчетах GEMS/WATER данные по  $k_1$  не приводятся. Можно попытаться сделать лишь косвенные оценки тенденции изменения величины  $k_1$ . Так, из приведенного в отчетах GEMS/WATER (рис. 2) следует значительное увеличение концентрации CaCO<sub>3</sub> в реках Европы и Северной Америки за исследуемый период, на основании чего можно сделать предположение об уменьшении  $k_1$ .

В частном случае для T=5 сут из (1)-(2) получим:

$$БПК = BOD = \frac{BOD_5^2}{2BOD_5 - BOD_{10}}, \quad (1^*)$$

$$k_1 = \frac{1}{5} \ln \frac{BOD_5}{BOD_{10} - BOD_5}. \quad (2^*)$$

Чтобы оценить динамику биохимического окисления, интересно было бы вычислить значения БПК и  $k_1$  еще для одного инкубационного периода, например, для T=2,5 сут:



**Рис. 2.** Из увеличения концентрации CaCO<sub>3</sub> в реках Европы и Северной Америки можно сделать предположение об уменьшении  $k_1$  и возможном увеличении BOD.

$$БПК = BOD = \frac{BOD_{2,5}^2}{2BOD_{2,5} - BOD_5}, (1^{**})$$

$$k_1 = \frac{2}{5} \ln \frac{BOD_{2,5}}{BOD_5 - BOD_{2,5}}. (2^{**})$$

Сравнение значений БПК и  $k_1$ , вычисленных по формулам (1\*)-(2\*) и (1\*\*)-(2\*\*), позволит оценить динамику биохимического окисления и сделать качественно новые выводы о состоянии водного объекта.

В идеале желательно было бы иметь непрерывный ряд измерений биохимического потребления кислорода

$$BOD_T(t) = X(t;T), (3)$$

где  $t$  – дата изъятия из водного объекта пробы на анализ;  $T$  – длительность инкубационного периода при определении биохимического потребления кислорода.

Наличие ряда натуральных измерений (3) позволит оперировать с функциональными зависимостями:

$BOD(t;T)$  – биохимическая потребность в кислороде, (4)

$k_1(t;T)$  – коэффициент скорости биохимического окисления. (5)

В принятых обозначениях формулы (1)-(2) примут вид:

$$BOD(t;T) = \frac{X^2(t;T)}{2X(t;T) - X(t;2T)}, (1^0)$$

$$k_1(t;T) = \frac{1}{T} \ln \frac{X(t;T)}{X(t;2T) - X(t;T)}. (2^0)$$

Здесь  $X(t;T)$  и  $X(t;2T)$  – биохимическое потребление кислорода за  $T$  и  $2T$  сут (или других временных единиц измерения) соответственно.

Наличие функциональных зависимостей (10), (20), вычисленных на основе ряда натуральных измерений (3), открывает новые горизонты для анализа и прогноза качества воды, которые невозможно увидеть, обладая лишь знаниями о БПК<sub>5</sub>.

Так, например, в условиях «благоприятной» информации по БПК<sub>5</sub> (т.е. при БПК<sub>5</sub> ( $t$ ) ≤ 2 мг/л) наличие функциональных зависимостей (10), (20) позволит своевременно выявить следующие возможные ситуации (как благоприятные, так и опасные).

**Ситуация 1 (благоприятная).** Функция  $k_1(t;T)$  (т.е. скорость разложения органики, она же скорость минерализации, она же скорость окисления) убывает с увеличением времени инкубации

$$\frac{\partial}{\partial T} k_1(t;T) < 0$$

#### Ключевые слова:

математическое моделирование, качество воды, биохимическая потребность в кислороде (БПК), биохимическое потребление кислорода, коэффициенты скорости биохимического потребления кислорода, мониторинг БПК

Это означает, что численность микроорганизмов и их активность была достаточной. Поэтому вначале была окислена (минерализована) легко окисляемая «мягкая»<sup>3</sup> органика, а затем стала «осваиваться» более «жесткая» – в результате скорость процесса окисления падает.

**Ситуация 2 (потенциально опасная).** Функция  $k_1(t;T)$  возрастает с увеличением времени инкубации:

$$\frac{\partial}{\partial T} k_1(t;T) > 0.$$

Это означает, что концентрация микроорганизмов в водном объекте (или их активность) была недостаточной для эффективной минерализации органики, поэтому вначале был период размножения (или восстановление их активности). Возможно, произошел залповый сброс органики и/или микроорганизмы не успели восстановить активность после предшествующего воздействия токсинов.

**Ситуация 3 (опасная).** Одновременное увеличение  $BOD(t;T)$  и уменьшение  $k_1(t;T)$  в некоторый момент времени  $t=t^*$ :

$$\frac{\partial}{\partial T} BOD(t;T) \Big|_{t=t^*} > 0$$

$$\frac{\partial}{\partial T} k_1(t;T) \Big|_{t=t^*} < 0.$$

При этом  $BOD(t^*;T)$  может существенно превысить допустимый предел, а  $BOD_5$  оставаться в норме:  $BOD(t^*;T) \gg 3$  при  $BOD_5 < 2$ . **Ситуация 4 (крайне опасная).** Резкое снижение величины  $k_1(t;T)$  в некоторый момент времени  $t=t^*$ :  $k_1(t;T) \approx 0$ .

Это может быть следствием несанкционированного сброса токсичных стоков в водный объект. В этом случае надо срочно проводить дополнительные гидрохимические анализы на предмет поиска токсинов.

Самое парадоксальное, что при сбросе токсинов, подавляющих деятельность микроорганизмов по окислению органики, традиционный (он же «классический», он же «архаичный») показатель БПК<sub>5</sub> покажет «улучшение», поскольку при снижении скорости окисления снизится и значение этого показателя. В предельно неблагоприятном (по токсинам) случае БПК<sub>5</sub> может снизиться до нуля –  $BOD_5(t^*) \approx 0$ . Т.е. формально вроде бы «хорошо» (органические загрязнения в воде вроде бы отсутствуют), а по сути

<sup>3</sup> По скорости распада органические вещества принято делить на биологически мягкие ( $k_1 \geq 0,3 \text{ сут}^{-1}$ ), промежуточные ( $0,06 \leq k_1 < 0,3 \text{ сут}^{-1}$ ) и жесткие ( $k_1 < 0,06 \text{ сут}^{-1}$ ). Не следует путать с мягкостью и жесткостью воды.

– экологическая катастрофа: токсины подавили деятельность микроорганизмов, они не успевают восстановиться за 5 сут, в результате измерения покажут  $BOD_5(t^*) \approx 0$ .

## Заключение

**К**орректная оценка качества вод в современных условиях требует расширения информационной базы натуральных измерений биохимического потребления кислорода для вычисления биохимической потребности в кислороде БПК ( $t;T$ ) и коэффициента скорости биохимического окисления  $k_1(t;T)$ .

Необходимы дополнения существующих методических указаний по ведению мониторинга водных объектов рекомендациями по дополнительным (помимо принятых БПК<sub>5</sub>) измерениям.

В заключении необходимо отметить, что при выводе формул (1)-(2) использовалось предположение, что процесс биохимического окисления можно описать с помощью системы уравнений Стритера-Фелпса [7]. Как было показано в работе [8], эта система имеет ограниченную область применения, поэтому в дальнейшем предполагается уточнение формул (1)-(2) на основе модифицированной системы уравнений Стритера-Фелпса, изложенной в [8].

## Литература

1. United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System/Water Programme. website: <http://www.gemswater.org>
2. Готовцев А.В. БПК: как понимать, вычислять и применять / А.В. Готовцев, В.И. Данилов-Данильян, А.М. Никаноров // Методы оценки соответствия. Водный контроль в русле инноваций. 2010. № 9. С. 10-15.

3. Готовцев А.В. Проблема создания информационной базы для оценки биохимической потребности в кислороде / А.В. Готовцев, В.И. Данилов-Данильян, А.М. Никаноров // Известия КБНЦ РАН. 2011. № 1 (39). С. 86-91.

4. Amy F. Fuller. Unlocking the Secrets of C-BOD. A Brief History of B.O.D. Practical Manual of Wastewater Chemistry by Hauser. May 2008 For ОТСО.

5. Государственный водный кадастр. Ресурсы поверхностных и подземных вод, их использование и качество (ежегодное издание). Л.: ГГИ, 1982, 80 с.; 1983, 116 с.; 1984, 116 с.; 1985, 138 с.; 1986, 134 с.; 1987, 140 с.; 1988, 152 с.; 1989, 152 с.; 1990, 136 с.; 1991, 136 с.; 1992, 64 с.; 1993, 86 с.; 1994, 90 с.; 1995, 92 с.; 1996, 96 с.; 1997, 96 с.; 1998, 92; 1999, 94 с.; 2000, 104 с.; 2001, 112 с.; 2002, 114 с.; 2003, 144 с.; 2004, 164 с.; 2005, 166 с.; 2006, 174 с.; 2007, 154 с., 2008, 154; 2009, 166.

6. Баренбойм Г.М., Веницианов Е.В., Чиганова М.А., Кирпичникова Н.В., Авандеева О.П., Савека А.Ю. Мониторинг органических ксенобиотиков, включая лекарства, на водных объектах (проблемы оценки биологической активности) // Сборник трудов всероссийской научной конференции «Устойчивость водных объектов, водосборных и прибрежных территорий; риски их использования», Калининград, 2011 г., с. 16-24

7. Streeter H.W. A study of the pollution and natural purification of the Ohio River / Streeter H.W., Phelps E.B. // U.S. Publ. Health Service Bull. 1925. № 146. P. 1-75.

8. Готовцев А.В. Модификация системы Стритера-Фелпса с целью учёта обратной связи между концентрацией растворённого кислорода и скоростью окисления органического вещества // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 2. С. 250-256.



A.V. Gotovtsev, V.I. Danilov-Danil'yan, A.M. Nikanorov

## BOD – NEW HORIZONS

The paper provides a practical approach dealing with mathematical processing results of chemical analysis of continental water under evaluation of the value

of the total biochemical oxygen demand (BOD), as well as the kinetic BOD rate constant.

**Key words:** mathematical modeling, water quality, biochemical oxygen demand (BOD), biochemical oxygen consumption, speed of biochemical oxygen consumption, BOD monitoring

# АКТИВИРОВАННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

**Рассмотрены процессы фотохимического окисления загрязняющих веществ при подготовке питьевой воды, получившие название «активированные окислительные процессы». Рассмотрены классы загрязняющих веществ, механизмы окисления под воздействием монохроматического и полихроматического ультрафиолетового излучения и окислителей (перекись водорода, озон). Приведены данные о проводимых исследованиях и промышленном внедрении технологии.**

## Введение

**А**ktivированные окислительные процессы (АОП) относятся к методам глубокого окисления, получившим развитие и практическое применение в последние десять лет. Данный метод предполагает совместное использование химических окислителей, таких как озон или перекись водорода, и ультрафиолетового облучения с целью разложения различных загрязняющих веществ. В основе технологии АОП лежат два механизма воздействия: прямой фотолиз и окисление радикалами  $\bullet\text{ОН}$ , которые образуются в воде в результате фотолиза окислителей (перекись водорода, озон). При этом фотолиз является селективным процессом, поскольку соединения имеют различную чувствительность к УФ излучению, а  $\bullet\text{ОН}$  окисление – неселективным, за счет высокого окислительного потенциала радикалов  $\bullet\text{ОН}$  (табл. 1). В результате процессы АОП могут разрушить соединения, устойчивые к обычному озонированию или окислению перекисью водорода. Основной мотивацией использования АОП является необходимость удаления из воды так называемых микрозагрязнителей антропогенного происхождения [1-6], количество

**С.В. Храменков\***,  
кандидат технических наук, генеральный директор, Московское государственное унитарное предприятие «Мосводоканал» (МГУП «Мосводоканал»)

**К.Е. Хренов**,  
первый заместитель генерального директора, МГУП «Мосводоканал»

**Е.В. Шушкевич**,  
заместитель генерального директора – начальник Управления водоснабжения, МГУП «Мосводоканал»

Таблица 1

Окислительная способность различных частиц и реагентов

Частица/соединение	Окислительная способность, В
Фтор	3,03
Гидроксильный радикал	2,80
Атомарный кислород	2,42
Озон	2,07
Перекись водорода	1,77
Перманганат	1,67
Бромноватистая кислота	1,59
Диоксид хлора	1,5
Хлорноватистая кислота	1,49
Йодноватистая кислота	1,45
Хлор	1,36
Бром	1,09
Йод	0,54

которых в водоисточниках в последнее время значительно выросло.

Развитие аналитических методов контроля и накопление данных о неблагоприятном воздействии различных соединений неизбежно приводит к расширению перечня контролируемых соединений и необходимости разработки методов для их удаления. Одной из основных тенденций последнего десятилетия является пристальное общественное и научное внимание к микрозагрязнителям в питьевой воде – веществам, способным оказывать негативное влияние на живые организмы даже при следовых концентрациях (нг/л).

\* Адрес для корреспонденции: [post@mosvodokanal.ru](mailto:post@mosvodokanal.ru)

К микрозагрязнителям относятся:

1. продукты, разрушающие эндокринную систему:

♦ фармацевтически активные вещества (гормоны, антибиотики и пр. лекарства);

♦ продукты личной гигиены;

2. пестициды и гербициды. Фоновое присутствие в воде следовых концентраций пестицидов характерно для стран с развитой аграрной промышленностью. Ряд пестицидов относятся к веществам, разрушающим эндокринную систему, другие обладают токсичными, мутагенными или канцерогенными свойствами;

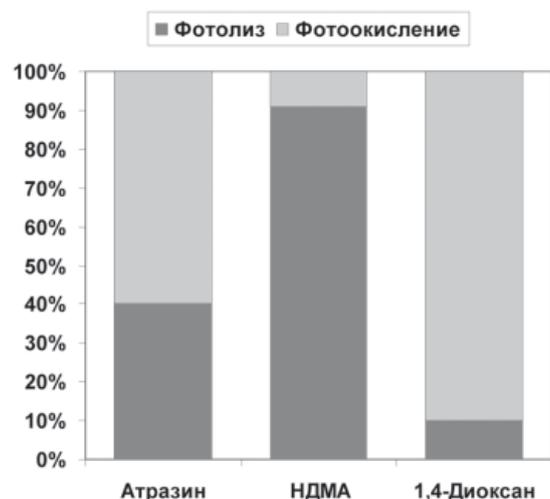
3. устойчивые антропогенные загрязнения, такие как 1,4-диоксан и N-нитрозодиметиламин (НДМА). В последние годы было доказано, что НДМА помимо того, что является продуктом выработки ракетного топлива и каучуковой промышленности, является также побочным продуктом обеззараживания (хлорирования). В Калифорнии (США) предельная допустимая концентрация НДМА в питьевой воде составляет 10 нг/л;

4. вещества, обуславливающие неприятные запахи (геосмин, метилизоборнеол);

5. микроцистины водорослей.

Традиционные методы очистки природных и сточных вод малоэффективны для удаления этих соединений, а такие методы глубокой очистки как сорбция и обратный осмос обладают избирательной эффективностью, что недостаточно для надежного контроля за микрозагрязнителями [6, 7].

Технологии АОП демонстрируют высокий потенциал среди других процессов удаления микрозагрязнителей. Однако на эффективность фотоокисления сильно влияют такие показатели качества воды, как общий органический углерод, обусловленный присут-



**Рис. 1.** Вклад фотолиза и фотоокисления в процесс разложения различных загрязняющих веществ.

**М.Н. Козлов,**  
кандидат технических наук, начальник  
Управления новой техники и системного развития, МГУП «Мосводоканал»

**С.В. Костюченко,**  
кандидат физико-математических наук, председатель совета директоров, НПО «ЛИТ»

**С.В. Волков,**  
коммерческий директор, НПО «ЛИТ»

**Д.А. Левченко,**  
начальник проектно-технологической службы, НПО «ЛИТ»

**П.С. Париков,**  
инженер группы Научно-исследовательских работ Проектно-технологической службы, НПО «ЛИТ»

**Н.Н. Кудрявцев,**  
член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, ректор, ГОУ ВПО Московский физико-технический институт (государственный университет)

**С.Г. Зайцева,**  
генеральный директор, ООО «ТАЛИС»

ствием натуральных органических веществ, жесткость, нитраты и чувствительность веществ к фотолизу. На *рис. 1* показан вклад фотолиза и окисления радикалами •ОН в процесс разложения на примере трех загрязняющих веществ. Так, при разложении пестицида атразин оба процесса задействованы примерно в равных долях НДМА преимущественно разрушается в процессе фотолиза, а 1,4-диоксан с помощью фотоокисления. Поэтому основные технические параметры (доза окислителя, доза ультрафиолета) необходимо определять экспериментальным путем для конкретной воды и целевых загрязняющих веществ [6].

Характерной особенностью процессов АОП является возможность разложения веществ, присутствующих в следовых концентрациях (нг/л) и потому недоступных для большинства других методов очистки.

В качестве источников УФ излучения в процессах АОП используют лампы низкого и среднего давления. С технической точки зрения основными отличиями ламп низкого и среднего давления являются мощность и спектр излучения. Лампы среднего давления имеют мощность единичной лампы в 10-20 раз больше, чем у ламп низкого давления. Второе принципиальное отличие – это спектр излучения. Лампы низкого давления также иногда называют монохроматическими, поскольку спектр их излучения приходится на одну длину волны 254 нм. Лампы среднего давления излучают широкий спектр от 200 до 800 нм, поэтому их еще называют полихроматическими. Это второе отличие является очень важным для процессов фотоокисления. Оно обуславливает различную эффективность ламп низкого и среднего давления в процессах прямого фотолиза и фотоокисления. В общем случае, чем короче длина волны, тем мощнее ее воздействие и выше потенциал применения в процессах фотоокисления.

На практике большая часть коротковолнового спектра поглощается фоновыми органическими соединениями, наиболее эффективно поглощающими УФ излучение до 240 нм (*рис. 2*.) Поэтому процесс фотолиза соединений в природной воде зависит не только от чувствительности самого соединения к УФ излучению, но и от состава и концентрации натуральных органических соединений [1, 2].

Практически с начала развития технологий АОП и до последних лет считалось, что лампы среднего давления более эффективны для прямого фотолиза и генерации гидроксильных радикалов, чем лампы низкого давления благодаря присутствию коротких волн



**Рис. 2.** Спектр излучения монохроматических и полихроматических ламп и поглощения УФ излучения водой питьевого качества.

в своем спектре. Исследования, проведенные компанией KWR, доказали, что несмотря на то, что при одинаковой дозе УФ облучения и дозе перекиси водорода эффективность разложения целевых веществ выше при использовании ламп среднего давления, но применение ламп низкого давления позволяет обеспечить такую же эффективность разложения при меньших затратах электроэнергии. Преимущество ламп низкого давления обусловлено в 2-3 раза более высоким КПД преобразования электрической энергии в УФ излучение и интенсивным поглощением коротковолнового УФ излучения природной водой [5].

Кроме того, при использовании ламп среднего давления в процессе обработки природ-

ной воды происходит образование нитритов. В экспериментах с очищенной московской водой наблюдалось увеличение концентрации нитритов в 3,5-14 раз до 0,27 мг/л. В других исследованиях, в частности на действующей станции Андайк в Нидерландах, наблюдалось формирование нитритов на уровне порядка 0,5 мг/л, это значение приближается к ПДК на нитриты в ЕС [6, 7].

Поскольку доза УФ облучения традиционно измеряется на длине 254 нм, а при фотоокислении в той или иной степени работает весь спектр УФ излучения, то при сравнении различных технологий АОП использование понятия УФ дозы некорректно.

В 2001 г. Bolton и др. ввели в практику показатель ЭЭП (Электрическая Энергия на Порядок, Electrical Energy per order – EEO), который показывает расход электрической энергии, затрачиваемый на уменьшение концентрации целевого загрязняющего вещества на один порядок. Этот показатель может быть использован как для сравнения различных технологий АОП в аспекте энергопотребления, так и для оценки размеров УФ-оборудования, исходя из необходимой электрической мощности, требуемой для решения конкретных задач водоочистки [1]. Техническая реализация технологии АОП осуществляется введением окислителей (перекись или озон) непосредственно перед УФ реактором. Доза окислителей составляет от 0,5 до 5 мг/л для озона и 2-10 мг/л для перекиси. При этом необходимо обеспечить хорошее перемешивание реагента перед УФ реактором и равномерную экспозицию в УФ реакторе. Поскольку требуемая мощность УФ воздействия для фотоокисления на порядок превышает мощность, используемую для обеззараживания, УФ блок состоит

### Таблица 2

Примеры промышленных станций с внедренной технологией АОП

Расположение	Производительность, куб. м/сутки	Целевое загрязняющее вещество
Водохозяйственное управление округа Оранж, Калифорния, США	378 400	НДМА, 1,4-диоксан
Городской район водопользования Вест Базин, Калифорния, США	47 300	НДМА
Стоктон, Калифорния, США	нет данных	1,4-диоксан
Станция водоподготовки города Андайк, Голландия	95 000	Пестициды
Корнуэлл, Онтарио, Канада	100 320	Запахи
Водохозяйственное управление округа Вэллей, Калифорния, США	42 560	НДМА, 1,4-диоксан
Водная компания долины Сан Габриэль, Калифорния, США	42 560	НДМА, 1,4-диоксан
Департамент коммунальных служб г. Солт Лейк Сити, Юта, США	16 416	Перхлорэтилен

из нескольких последовательно соединенных УФ реакторов с суммарным энергопотреблением 0,5-1,5 МВт/час. Для обеспечения необходимого гидравлического режима при проектировании УФ реакторов используют компьютерное моделирование гидравлических процессов (CFD) [1, 7].

В технологической схеме очистки природной воды фотоокисление применяется после всех этапов очистки, но до угольных фильтров (если таковые имеются или необходимы). Вопрос о необходимости сорбционной доочистки после фотоокисления решается в каждом конкретном случае, в зависимости от свойств обрабатываемой воды, влияющих на образование побочных продуктов, и используемой технологии АОП.

В настоящее время в мире насчитывается более 10 промышленных станций производительностью от 16 до 378 тыс. м<sup>3</sup>/сут, использующих в своих схемах водоподготовки технологии АОП (табл. 2). Еще 10-20 станций находятся в стадии проектирования [6].

НПО «ЛИТ» – одна из немногих компаний в мире, которая имеет практический опыт в области технологий АОП. Уже более 5 лет НПО «ЛИТ» занимается разработками и практическим испытанием в двух крупных проектах в этой области – в разработке технологии АОП для Мосводоканала и аналогичном международном проекте для г. Шанхай в Китае.

Исследования по заказу Мосводоканала проводятся на экспериментальной станции водоподготовки, моделирующей традиционный процесс очистки отстаиванием и фильтрацией с последующей доочисткой воды на нескольких линиях АОП и возможностью последующей сорбции на угольных фильтрах. Например, обнаружено, что гормон прогестерон может сохраняться в воде на протяжении всех основных этапов очистки воды и оставаться в концентрациях до 10 нг/л, при этом он полностью разлагается технологией АОП с окислителями H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или O<sub>3</sub> при удельном энергопотреблении 0,5 кВт·ч/м<sup>3</sup> на УФ лампах низкого давления и при энергопотреблении 1,5 кВт·ч/м<sup>3</sup> на УФ лампах среднего давления. Исследования с другими микрозагрязнителями, искусственно вносимыми в воду, показали, что технологии АОП также эффективны для удаления атразина, флудиоксона, НДМА, веществ обуславливающих привкус и запах.

Исследования проводятся с применением озона и перекиси водорода на УФ реакторах с лампами среднего и низкого давления. Целью исследований является разработка технологии глубокой доочистки воды, спо-

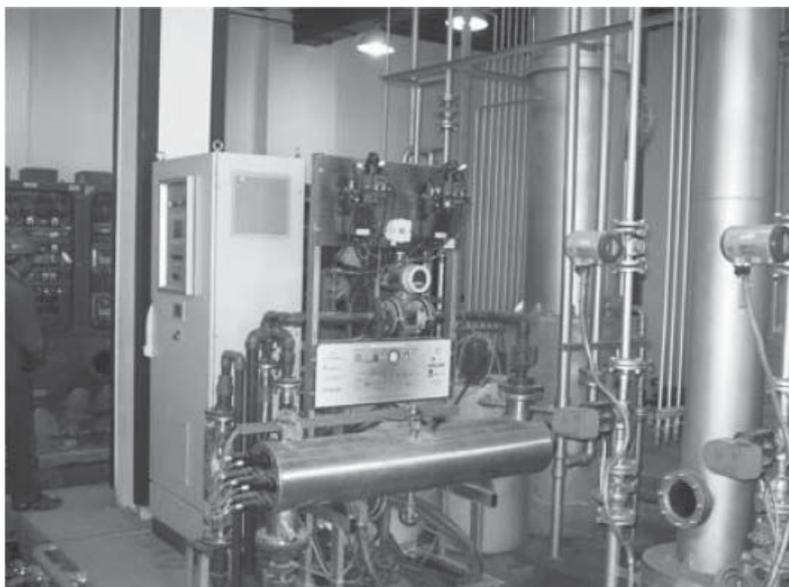


Рис. 3. Пилотная станция в Шанхае.

собной обеспечить универсальный барьер от различных антропогенных загрязняющих веществ.

С 2010 г. НПО «ЛИТ» участвует в международном проекте по разработке технологии, направленной на улучшение качества питьевой воды г. Шанхай. В проекте участвуют компании ЛИТ-УФ Европа, Роял Хасконинг, Филипс, Дунеа, Технологический университет Делфта, Норит, компания по использованию водных ресурсов Де Доммель и Национальный инженерно-исследовательский центр в Шанхае.

Для исследований в Шанхае была построена экспериментальная станция (рис. 3), которая дает возможность сравнивать технологии водоочистки. Одной из задач проекта является улучшение качества воды по органолептическим показателям (привкус и запах), а также разработка перспективной барьерной технологии.

Обобщенные результаты различных исследований в России и международном сообществе, а также опыт эксплуатации действующих станций показывают, что технологии АОП, в рамках экономически приемлемых технологических параметров, обеспечивают удаление таких целевых веществ как:

- ◆ запахи (геосмин, метилизоборнеол) – 0,6 log;
- ◆ пестициды (атразин) – 0,7 log;
- ◆ фармацевтические продукты (гормоны, антибиотики и пр.), а также продукты личной гигиены – 1,5 log;
- ◆ устойчивые антропогенные загрязнители (НДМА, 1,4-диоксан) – 1,2 log;
- ◆ микроцистины – 0,9 log;
- ◆ обеззараживание – 8 log.

## Заклучение

**М**етод АОП является одним из наиболее перспективных среди технологий глубокой доочистки воды и направлен на повышение барьерной роли водоочистных сооружений в отношении уже известных и новых загрязняющих веществ.

## Литература

1. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Edited by S. Parson. 2004., IWA Publishing., ISBN: 1 843390175., 356 p.
2. Topudurti K., Tay S., Monschein E. Advanced photochemical oxidation processes. Dec 1998. U.S. EPA NRMRL.
3. McCormick M., Williamson C., Royce A., Leach M., Festger A. Performance of Cornwall's UV/Hydrogen peroxide system for taste and odor control. 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.
4. Collins J.R., Cotton C.A. UV light taste and odor oxidation: Is it ready for widespread use. 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-

## Ключевые слова:

озон,  
ультрафиолет,  
фотоокисление,  
питьевая вода

Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.

5. Guus F. Ijpelaar, Danny J.H. Harmsen, Erwin F. Beerendonk, Debbie H. Metz, Antonie H. Knol, Alice Fulmer, Krijnen S. Effective UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Contaminated Water with LP Lamps 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.

6. Martijn B.J., Kamp P.C., Kruithof J.C. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment an essential barrier in multi barrier approach for organic contaminant control. 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.

7. Lobo W.S., Ried A. Advanced oxidation processes (AOP) the next "silver bullet"... But which process is best? A comparison of treatment processes combining ozone, UV, and hydrogen peroxide. 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.



S.V. Khramenkov, K.E. Khrenov, E.V. Shushkevich, M.N. Kozlov, S.V. Kostyuchenko, S.V. Volkov, D.A. Levchenko, P.S. Parilov, N.N. Kudryavtsev, S.G. Zaytseva

## ACTIVATED OXIDATION PROCESSES IN DRINKING WATER SYSTEMS

**P**hotochemical oxidation of contaminants in drinking water treatment, so-called «deep photo-oxidation processes» are discussed in the article. The classes of pollutants, the mechanisms of

oxidation under the influence of monochromatic and polychromatic UV radiation and oxidizing agents (hydrogen peroxide, ozone) have been analyzed in the article. The data on current research

and it's practical implementation are presented.

**Key words:** ozone, UV, photooxidation, drinking water

# ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РЕАГЕНТНОЙ ДЕФОСФОТИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНОГО ИЛА

**Представлены результаты исследований по дефосфатизации сточных вод алюминийсодержащим коагулянтом. Приведены данные по устойчивости индикаторных простейших микроорганизмов активного ила по отношению к соединениям алюминия в зависимости от pH среды и доз коагулянта. Представлены данные по влиянию доз коагулянта на седиментационные свойства ила.**

## Введение

**Ц**елесообразность применения того или иного метода удаления фосфора из сточных вод (СВ), по составу близких к хозяйственно-бытовым, определяется его исходной концентрацией. Если концентрация общего фосфора в СВ населенных пунктов, оборудованных централизованными системами водоснабжения и водоотведения, не превышает 1,5-5,0 мг/л, то возможна биологическая дефосфотизация СВ.

Как показали наши исследования, в СВ, поступающих от малых населенных пунктов, в которых имеется натуральное хозяйство и в качестве первой ступени сбора СВ используются выгребные ямы, концентрация общего фосфора может достигать 50 мг/л. Например, в СВ станицы Кушевская, на базе очистных сооружений которой были проведены исследования по теме статьи, концентрация общего фосфора колеблется в широких пределах – от 5 до 55 мг/л (рис. 1).

При высоких концентрациях фосфора в СВ целесообразно использовать реагентный метод его удаления, применяемый самостоятельно или в качестве дополнительного к биологической дефосфатизации. Исследования, позволяющие определить факторы, возникающие в процессе водоочистки и усиливающие или ослабляющие негативное воздействие коагулянта на биоценоз активного ила, являются актуальными.

**Е.В. Вильсон\***,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение», ФГБОУ ВПО Ростовский государственный строительный университет

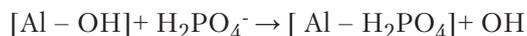
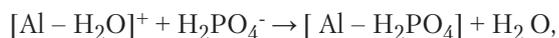
**Е.А. Мельник,**

магистр кафедры «Водоснабжение и водоотведение», ФГБОУ ВПО Ростовский государственный строительный университет

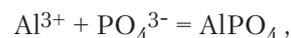


## Результаты и их обсуждение

**Н**аиболее часто для удаления фосфат-ионов из СВ применяют алюминийсодержащие коагулянты. На продуктах гидролиза коагулянта возможна хемосорбция фосфат-ионов, протекающая по ионообменному механизму, обусловленному обменом фосфат-ионов на молекулы воды или на гидроксидные группы [1]:

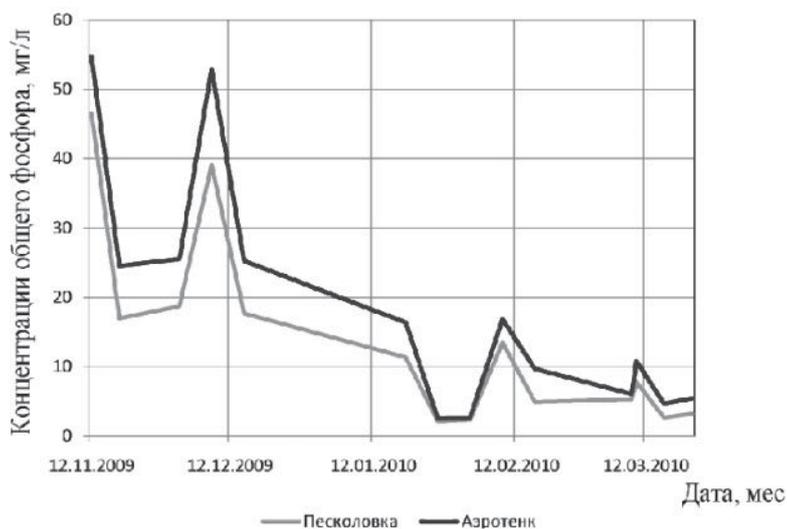


Теоретическая доза коагулянта определяется по соотношению стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ. Например, в ионном виде уравнение реакции алюминия с фосфат-ионом имеет следующий вид:



27 мг алюминия взаимодействует с 95 мг  $PO_4^{3-}$ , для связывания 1 мг  $PO_4^{3-}$ , требуется

\* Адрес для корреспонденции: elena\_v58@mail.ru



**Рис. 1.** Концентрации общего фосфора в сточных водах на канализационных очистных сооружениях станции «Кушевская».

0,28 мг реагента по алюминию или 1,06 мг по оксиду алюминия. Следовательно, необходимую теоретическую дозу реагента можно определить, умножив 1,06 на концентрацию фосфат-ионов. Литературные данные свидетельствуют о том, что оптимальные дозы реагентов значительно превышают стехиометрические и составляют 1,5-2:1 (Al:P) в зависимости от требуемой степени очистки СВ от ортофосфатов [2].

Результаты наших исследований подтвердили литературные данные. Оптимальные дозы коагулянта определяли в процессе пробного коагулирования сточной жидкости, отобранной из вторичного отстойника. Исходная концентрации ортофосфатов – 4,5 мг/дм<sup>3</sup>, температура обрабатываемой воды – 16 °С; рН 6,8-7,5. Методики проведения пробного коагулирования и определения

ортофосфатов стандартные [3]. Эффективными дозами коагулянта полагали те, которые позволяют достигнуть ПДК фосфатов в фильтрате. Фактическая потребность в реагенте превысила теоретически определенную в 1,3-2,2 раза в зависимости от вида коагулянта. Результаты исследований представлены в *табл. 1*. Установлено, что фильтрование СВ после процесса коагуляции позволяет сократить дозу коагулянта ориентировочно на 30-40 % по сравнению с необходимой дозой для получения того же эффекта дефосфатизации в осветленной воде.

Дальнейшие исследования были направлены на определение оптимальной дозы коагулянта при высоких значениях ортофосфатов, которые обнаруживаются в иловой жидкости (в аэротенке). Исследования проводили на пилотной установке, смонтированной на очистных сооружениях ст. Кушевская. В качестве коагулянта использовали сернокислый алюминий, модифицированный углем, с содержанием активной части (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в техническом продукте 15 %. Раствор коагулянта вводили в аэротенк-смеситель. С учетом результатов исследований, представленных в *табл. 1*, дозу коагулянта, обеспечивающую концентрацию PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в осветленной жидкости от 0,8 до 1,2 мг/л, можно считать оптимальной, так как при этих значениях концентрация PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в фильтрате будет соответствовать нормативной. Результаты исследований представлены в *табл. 2*. Оптимальная экспериментально определенная доза коагулянта по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превышает теоретическую дозу ориентировочно в 1,6 раза. Если добиваться достижения нормативной концентрации PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в осветленной

**Таблица 1**

Результаты коагулирования надильовой жидкости

Вид коагулирующего агента	Доза реагента по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Отношение Al:P, по массе	Концентрация фосфатов в осветленной воде/фильтрате, мг/дм <sup>3</sup> (Эффект очистки, %)
Сульфат алюминия	2,5	0,44:1	4,0 (11 %)
	5,0	0,88:1	1,8 (60 %)/0,9(80 %)
	7,0	2,1:1	0,8(82%)/0,4 (89 %)
	10	1,76:1	0,8 (82 %)/0,3 (93 %)
Оксихлорид алюминия	3,4	0,6:1	2,8 (37 %)
	5,0	0,88:1	2,0 (55 %)/0,7 (84 %)
	9,0	1,6:1	0,8 (82 %)/0,4 (91 %)
Новофлок	12	2,1:1	0,7 ( 84 %)/0,2 (93 %)
	5	0,88:1	3,5 (22 %)/1,4 (69 %)
	10	1,76:1	1,6 (64 %)/0,6 (87 %)



**Таблица 2**

Данные результатов исследований по реагентной дефосфотизации в присутствии активного ила

Концентрация $\text{PO}_4^{3-}$ в исходной воде, мг/дм <sup>3</sup>	Доза коагулянта по $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мг/л	Концентрация $\text{PO}_4^{3-}$ в осветленной воде, мг/дм <sup>3</sup>
16	20	1,0
16	26,7	0,87
15	10	4,25
15	16,7	1,4
13,75	33,3	0,425
13,75	50,0	0,24
13,75	66,7	0,075
13,75	83,3	0,075

жидкости, а не в фильтрате, то соответствующее превышение увеличится до 2,2, что приведет и к повышению дозы коагулянта ориентировочно на 30 %.

В соответствии с рекомендациями справочного пособия к СНиП концентрацию вводимого оксида металла следует ограничивать, так как возможно угнетение микроорганизмов активного ила при введении реагента в иловую смесь. При использовании сернокислого алюминия рекомендуется принимать не более 18 мг/л по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , [4]. По данным *табл. 1* и *2* несложно рассчитать, что указанная доза реагента может быть эффективной, если концентрация  $\text{PO}_4^{3-}$  в аэротенке будет не более 9-13 мг/л. Однако, как показано выше, концентрация ортофосфатов в аэротенке и в СВ небольших населенных пунктов может значительно превышать указанные значения, поэтому целесообразно установить приоритетные факторы, способствующие возрастанию или снижению негативного влияния алюминийсодержащих коагулянтов на биоценоз активного ила. Прежде всего, речь идет о значении pH системы, так как величина этого показателя определяет растворимость соединений алюминия, что, в свою очередь, влияет на токсичность соединения для биоценоза ила [5]. Так, наиболее токсичным является  $\text{Al}^{3+}$ , а менее токсичным –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Исходное значение pH городских СВ, как правило, не ниже 7,0-7,2, однако в процессе их очистки pH может понижаться в результате протекания процесса нитрификации и (или) при введении коагулянта в сточную жидкость. Влияние на pH системы кислотности раствора коагулянта было установлено в процессе соответствующих исследований, результаты которых представлены в *табл. 3*. Анализ результатов исследований свидетельствует о том, что использование

сульфата алюминия в дозах, значительно превышающих среднестатистическую, существенно не снижает pH среды. Значительное понижение pH иловой жидкости – до 4,5-5 происходит в процессе нитрификации, протекающем с выделением азотной кислоты ( $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ). Для оценки влияния дозы алюминия на жизнеспособность микроорганизмов активного ила при различных значениях pH были проведены исследования. Жизнеспособность биоценоза в целом определяли по состоянию простейших, их активности и подвижности. Для этого была использована методика визуального контроля, в соответствии с которой оценка состояния простейших активного ила производится в %. Принято: 100% – ил с высокой степенью видового разнообразия, с активными, подвижными микроорганизмами в общей совокупности; 0% – движение и активность микроорганизмов полностью отсутствуют в исследуемой пробе [6].

Моделирование различных исходных параметров СВ осуществляли путем изменения в аликвотном объеме иловой жидкости pH и дозы алюминийсодержащего коагулянта. Значения pH среды устанавливали соответственно: 1 проба – pH 7,0; 2 проба – pH 4,0; 3 проба – pH 9. Были исследованы четыре варианта: 1 – контрольный – без введения коагулянта; 2, 3 и 4 – с введением коагулянта, при этом во 2 и 3 вариантах дозу коагулянта принимали из расчета содержания фосфатов в иловой жидкости 15 и 40 мг/л, соответственно. В 4 варианте использовали дозу коагулянта, заведомо превышающую потребную, для получения более полного представления о тенденциях негативного влияния коагулянта на биоценоз активного ила. Коагулирование осуществляли сульфатом алюминия техническим очищенным модифицированным (ТУ 2163-173-05795731-2005), с массовой долей оксида алюминия 15 %. В процессе исследований получены следующие результаты по жизнеспособности простейших активного ила: вариант 1 (конт-

**Таблица 3**

Изменение величины pH в зависимости от дозы коагулянта

Доза коагулянта по $\text{Al}_2\text{O}_3$ мг/л	Изменение значения pH при введении коагулянта		
	Исходное значение pH		
	3,8	7,4	9,6
33,3	3,72	7,2	9,25
116,6	3,68	6,8	8,95
283,3	3,62	6,6	8,67

рольный): 1 проба – рН 7 – 100 %; 2 проба – рН 4 – 100 %; 3 проба – рН 9 – 100 %.  
 Вариант 2 (введение коагулянта дозой 33,3 мг/л по  $Al_2O_3$ ): 1 проба – рН 7 – 100 %; 2 проба – рН 4 – 50 %; 3 проба – рН 9 – 100 %.  
 Вариант 3 (введение коагулянта дозой 83,3 мг/л по  $Al_2O_3$ ): 1 проба – рН 7 – 100 %; 2 проба – рН 4 – 30 %; 3 проба – рН 9 – 70 %.  
 Вариант 4 (введение коагулянта дозой 166,7 мг/л по  $Al_2O_3$ ): 1 проба – рН 7 – 80 %; 2 проба – рН 4 – 0 %; 3 проба – рН 9 – 70 %.  
 Результаты исследований представлены на рис. 2.

Анализ полученных зависимостей показывает, что жизнеспособность микроорганизмов резко снижается при введении коагулянта в систему с кислой реакцией среды, что можно объяснить тем, что при  $pH < 5$  в системе преобладают растворимые соединения алюминия, которые оказываются более токсичными, чем малорастворимые, следовательно, реагентная дефосфатизация с введением коагулянта в аэротенк-нитрификатор без предварительного подщелачивания безопасна для биоценоза ила только при концентрации фосфатов менее 5 мг/л (рис. 2). В работе [1] предложено уравнение, позволяющее определять расчетным способом концентрацию растворенного фосфата алюминия при известном значении рН:

$$pH_2PO_4^- = 10,7 - pH$$

Если концентрация  $pH_2PO_4^-$  будет выше расчетной, то присутствуют растворимые

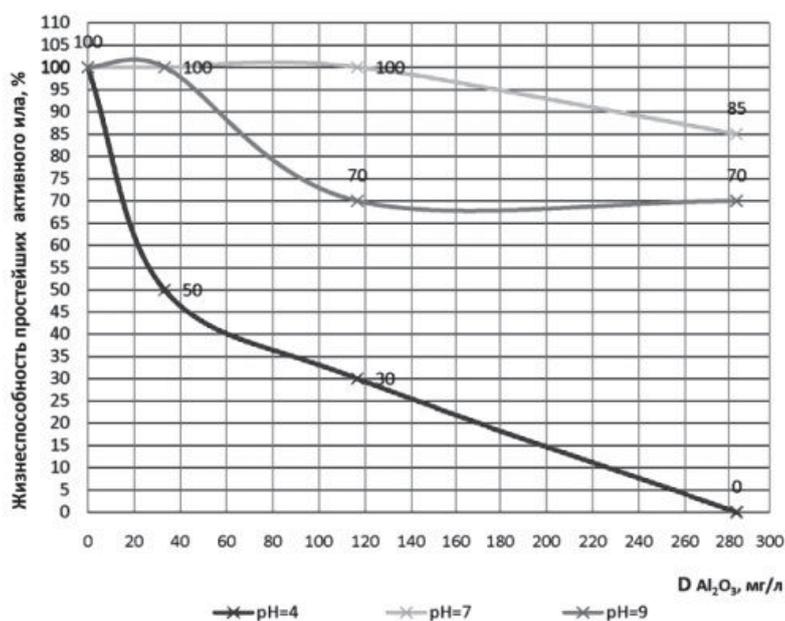


Рис. 2. Жизнеспособность простейших активного ила при введении алюминесодержащего коагулянта при разных значениях рН среды.

Таблица 4

Значения  $pH_2PO_4^-$  при различном содержании  $PO_4^{3-}$  в исходной воде

$[PO_4^{3-}]$ , мг/л	$[pH_2PO_4^-]$ , моль/л (мг/л)	$-lg[pH_2PO_4^-] = pH_2PO_4^-$
1	0,0000105 (1,02)	4,98
3	0,0000315 (3,06)	4,50
5	0,0000526 (5,1)	4,28
10	0,000105 (10,18)	4,00
15	0,000158 (15,32)	3,80
20	0,00021 (20,37)	3,68

Таблица 5

Оптимальные значения рН для формирования труднорастворимых фосфатов алюминия

Вид коагулянта	$pH_2PO_4^-$	Формула для расчета рН	Оптимальное значение рН
Алюминий-содержащие	4,98	$pH = 10,7 - pH_2PO_4^-$	5,72
	4,50		6,2
	4,28		6,42
	4,00		6,70
	3,80		6,90
	3,68		7,07

соединения. Можно решить и обратную задачу – зная концентрацию фосфора в очищаемой воде, можно определить оптимальное значение рН, при котором образуется наименее растворимое соединение фосфата алюминия. Нами были рассчитаны минимальные значения рН для различных значений концентраций фосфатов в исходной воде или в аэротенке. В табл. 4 приведены значения  $pH_2PO_4^-$  при различном содержании  $PO_4^{3-}$  в исходной воде, а в табл. 5 представлены значения рН, выше которых отсутствует алюминий в растворенном виде. Если рН среды опустится до значений, ниже указанных в табл. 5, то приоритетным негативным фактором влияния коагулянта на процесс очистки СВ будет не его токсичное действие на биоценоз активного ила, а повышение содержания растворенного алюминия и фосфатов в очищенной воде в концентрациях, превышающих ПДК.

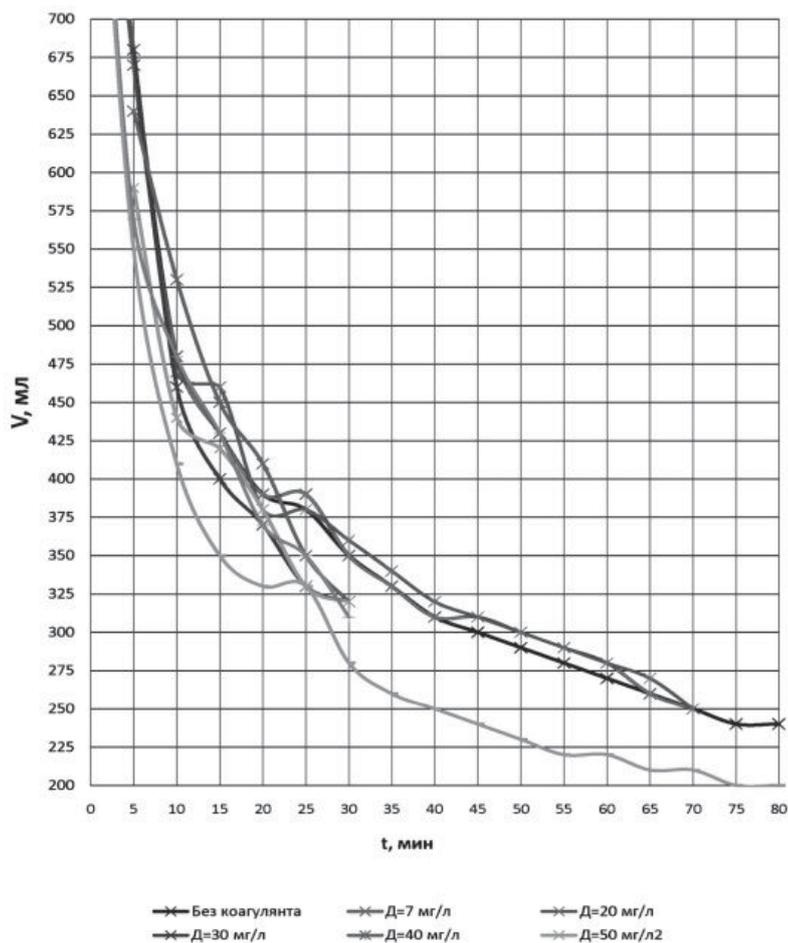
Дальнейшие исследования были направлены на определение влияния различных доз алюминийсодержащего коагулянта при его введении в аэротенк на седиментационные свойства активного ила. В качестве коагулянта применяли сульфат алюминия, модифицированный углем с содержанием в техническом продукте активной части –  $Al_2O_3$

(15 %). Дозы коагулянта по оксиду алюминия составляли 7-70 мг/л. Из аэротенка было отобрано 8 порций иловой жидкости, каждая помещена в цилиндр объемом 1000 мл, высотой 415 мм, диаметром 76 мм. Первая проба является контрольной и в нее коагулянт не вводили, в остальные пробы был введен коагулянт, дозы которого по оксиду алюминия соответственно составили: – во втором цилиндре 7 мг/л, в третьем – 20 мг/л, в четвертом – 30 мг/л; пятом – 40 мг/л; в шестом – 50 мг/л; в седьмом – 60 мг/л и в восьмом – 70 мг/л. Результаты динамики осаждения активного ила фиксировали каждые 5 мин, соответствующие кривые седиментации представлены на *рис. 3*.

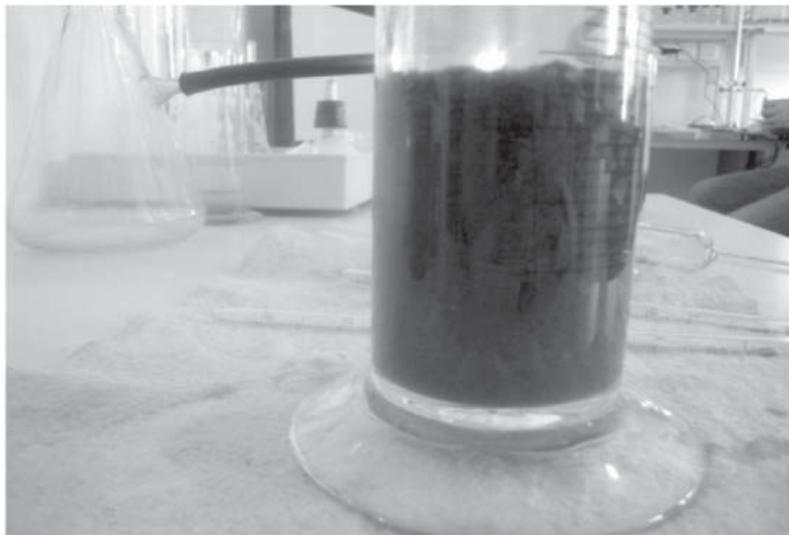
Установлено, что значительное (более 20 %) изменение илового индекса наблюдается при концентрации коагулянта по  $Al_2O_3$  30 мг/л и более. Наибольшее изменение илового индекса (в сторону его уменьшения) наблюдается при введении коагулянта дозой 70 мг/л и достигает 44 %. Интерпретируя полученные результаты с точки зрения концентрации фосфатов, можно заключить, что седиментационные свойства ила изменяются



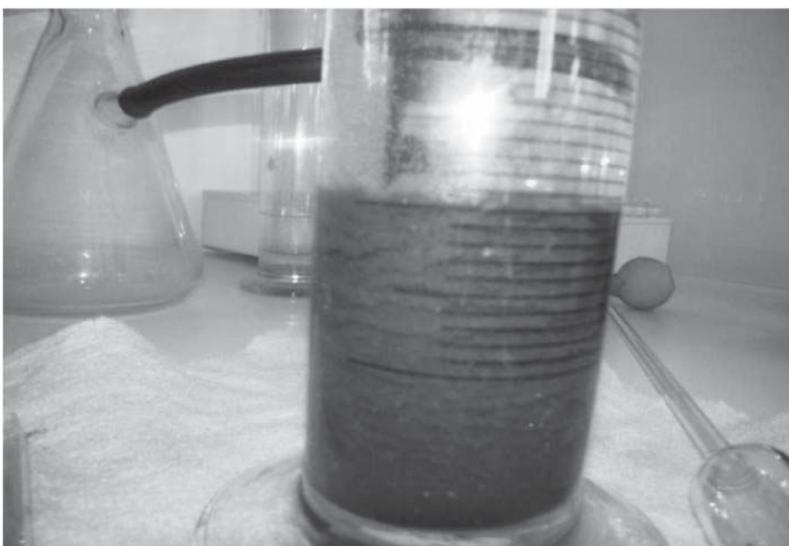
в процессе реагентной дефосфатизации при содержании фосфатов в иловой жидкости аэротенка более 15 мг/л. Эти изменения могут иметь как отрицательное, так и положительное влияние на процесс обработки СВ. Например, если иловый индекс высокий и наблюдается вспухание ила, то его уменьшение в результате изменения седиментационных свойств может благоприятно сказаться на работе системы аэротенк – вторичный отстойник (что мы наблюдали в процессе проведения исследований на очистных сооружениях в ст. Куцевская). Если иловый индекс имеет значение около 80, введение коагулянта может провоцировать утяжеление ила и образование застойных зон в аэротенке, что следует учитывать при расчете систем аэрации и расчете кратности рециркуляции иловой жидкости в системе аэротенк – вторичный отстойник. Для определения влияния коагулянта на структуру осевшего ила были проведены следующие исследования: из аэрационной зоны аэротенка – отстойника было отобрано две пробы объемом 1000 мл каждая, первая проба была контрольной (в нее коагулянт не вводился), во вторую пробу был введен коагулянт дозой 70 мг/л по оксиду алюминия, выбранная доза обусловлена ее значительным влиянием на седиментационные свойства ила. Через 30 мин после начала опыта исследовали состояние осевшего активного ила. В первой пробе осадок состоит из двух слоев, имеющих четко выделенную поверхность раздела. Верхний слой (25 %) имеет обводненный слоистый вид, нижний слой (75 %) имеет вид плотного, однородного осадка. Во второй пробе осадок также образован двумя слоями. Верхний слой (66 %) объема осадка имеет обводненную структуру, нижний слой (34 %) имеет вид плотного, однородного осадка (*рис. 4, 5*). Обе системы можно отнес-



**Рис. 3.** Седиментационные свойства ила при введении различных доз алюминесодержащего коагулянта.



**Рис. 4.** Контрольная проба без введенного коагулянта.



**Рис. 5.** Проба с дозой коагулянта 70 мг/л по  $Al_2O_3$ .

ти к кинетически неустойчивым суспензиям. Формирующаяся пространственная сетка из хлопьев ила захватывает большое количество дисперсионной среды. Осевший осадок занимает большой объем, так как частицы сохраняют то случайное взаимное расположение, в котором они оказались при соприкосновении во время осаждения, в осадках наблюдаем большое количество дисперсионной среды. При наличии коагулянта иловая жидкость становится не только кинетически, но и агрегативно неустойчивой, так как известно, что в диапазоне рН от 4 до 9 хлопья активного ила заряжены отрицательно, а продукты гидролиза коагулянта положительно. Следовательно, при реagentной дефосфатизации СВ с применением высоких доз коагулянта (свыше 70 мг/л) возможна частичная нейтрализация заряда хлопьев ила за счет сорбции на них ПГК, в результате этого формирование пространственной

сетки происходит быстрее, а жидкостные прослойки утолщаются (рис. 5). Очевидно, что осадки, сформированные активным илом, близки по строению и свойствам к коагуляционным структурам. В частности, мы наблюдали явление синерезиса, то есть самопроизвольное уменьшение объема осадка с одновременным выделением дисперсионной среды, содержащейся в петлях структуры. На фотографиях отчетливо видны два слоя осадка – нижний уплотненный (с выдавленной жидкостью) и верхний более обводненный. Образующиеся осадки можно отнести к тиксотропным системам [7]. Сущность тиксотропии заключается в том, что связи между частицами, которые были разрушены в результате механического воздействия, восстанавливаются, и сформированные вновь агрегаты способны к осаждению. Способность осадков, образованных при осаждении активного ила из иловой жидкости, не обработанной и обработанной коагулянтом, к разрушению и тиксотропии была проверена в результате эксперимента. В иловые осадки были погружены аэраторы с идентичными рабочими параметрами. В первой пробе (без коагулянта) ил мгновенно занял весь объем цилиндра. После прекращения аэрирования ил начал осажаться, образовавшийся осадок имел те же характеристики, что и до механического разрушения. Во второй пробе (с коагулянтом) 150 мл осадка остались без изменений, в исходно плотном состоянии, остальная часть распространилась по всему объему. После прекращения аэрирования ил вновь начал осажаться, при этом объем образовавшегося осадка увеличился относительно первоначального объема, сохранив характеристики своего первоначального состояния – объем осевшего ила также был пронизан линзами воды.

## Заключение

**Д**оза коагулянта, необходимая для реagentной дефосфатизации СВ возрастает в зависимости от увеличения исходной концентрации фосфора. Установлено, что оптимальная доза превышает теоретическую дозу в 1,6-2,2 раза.

Жизнеспособность микроорганизмов при одних и тех же дозах коагулянта в кислой среде резко снижается, это связано со степенью растворимости фосфатов алюминия при различных значениях рН среды. Существенное влияние коагулянта на жизнеспособность микроорганизмов обнаруживается при дозе коагулянта более 33 мг/л.

Коагулянт, введенный в аэротенк в дозе более 70 мг/л, способствует изменению седиментационных свойств и структуры осадка, что следует учитывать при расчете системы аэрации (или перемешивающих устройств) и параметров вторичных отстойников.

### *Литература*

1. Орлов Д.С. Химия почв: учебник. М.: Моск. Ун-т, 1985. 376 с.
2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.:Наука, 1977. 356 с.
3. ПНД Ф 14.1:2.112–97 (издание 2004 г.) Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой.
4. Проектирование сооружений для очистки сточных вод / Всесоюз. комплекс. Н.и. и

### **Ключевые слова:**

дефосфотизация,  
активный ил,  
коагулянт,  
седиментация

конструкт.-технолог. Ин-т водоснабжения, канализации, гидротехн. сооружений и инж. Гидрогеологии. Справ. пособие к СНиП. М.: Стройиздат, 1990. 192 с. ISBN5274-01454-2

5. Вильсон Е.В. Влияние вида коагулянта на жизнеспособность микроорганизмов в аэротенке / Е.В. Вильсон, Ю.П. Горина // «Строительство – 2005»: материалы Междунар. научн.-практич. конф. ( Ростов н/Д 2005): РГСУ, 2005. С. 25-27.
6. Липеровская Е.С. Гидробиологические индикаторы состояния активного ила и их роль в биологической очистке сточных вод. Итоги науки и техники. Общая экология. Биценология. Гидробиология. Т. 4. ВИНТИ АН СССР. М., 1977. С. 169-217.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 517 с.



E.V. Vil'son, E.A. Mel'nik

## REAGENT DE-PHOSPHATIZATION IN PRESENCE OF ACTIVATED SLUDGE

Results on sewage de-phosphatization by aluminum containing coagulant have been represented in the article. Stability data of the simplest indicator microorganisms of activated sludge in

relation to compounds of aluminum, depending on pH and coagulant dosage are presented. The data on the effect of coagulant dose on the sedimentation properties of the sludge are given.

**Key words:** de-phosphatization, activated sludge, coagulant, sedimentation

# ПОЛУПРОНИЦАЕМЫЕ мембранные УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОФОБНЫХ **ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Обзор посвящён теоретическим аспектам применения полупроницаемых мембранных устройств (ППМУ) для оценки средней концентрации растворённой формы гидрофобных органических веществ за время нахождения ППМУ в экспозиционной среде.**

**И**з всего спектра существующих на сегодняшний день пассивных пробоотборников ППМУ характеризуются наиболее широким применением. Для этих пассивных аккумулирующих устройств накоплен целый ряд экспериментальных калибровочных данных, позволяющий с необходимой точностью и воспроизводимостью осуществлять количественную оценку водных концентраций широкого спектра соединений.

Большинство представленных в литературе пределов обнаружения веществ с использованием пассивных аккумулирующих устройств относятся к ППМУ. Пределы обнаружения, достигаемые с помощью ППМУ, отвечают требованиям, установленным для мониторинговых программ, ставящих задачей определение хлорсодержащих органических пестицидов, полихлорированных бифенилов, полиароматических углеводородов и других гидрофобных соединений.

На точность определения концентраций гидрофобных веществ с помощью ППМУ большое влияние оказывают такие факторы, как температура и скорость течения воды, её турбулентность, биообрастание поверхности ППМУ при его экспозиции, а также возможная фотодеградация аккумулированных в ППМУ соединений. Оценка и учёт влияния этих факторов на процесс пробоотбора во многом зависит от понимания самого процесса.

При сравнении уровня загрязнения двух независимых водных источников гидрофоб-

**Т.В. Комарова\***,  
кандидат химических наук, научный сотрудник, криминалистический и научный центр при Министерстве здравоохранения штата Квинсленд, Австралия (Queensland Health Forensic and Scientific Services)

ными органическими веществами, определёнными с помощью ППМУ, также необходимо принимать во внимание различие экспозиционных условий. Повышенное содержание этих веществ в ППМУ, размещённых в одном месте пробоотбора, не обязательно означает их количественное преобладание в этом месте. Этот факт может быть связан с более высокими значениями скорости пробоотбора гидрофобных органических веществ с помощью ППМУ в рассматриваемом месте. Для решения этой дилеммы могут быть использованы референсные соединения (РС), которые обычно добавляют в треолин ППМУ. Данные по высвобождению РС из пробоотборников во время их экспозиции позволяют однозначно ответить на вопрос, какое из двух мест является более загрязнённым, даже в случае существенного различия экспозиционных условий. В этой связи открываются перспективы дальнейшего комплексного исследования в этом направлении.

Таким образом, правильное понимание процесса пробоотбора с помощью ППМУ и влияния на него различных экспозиционных факторов является определяющим при проведении грамотного мониторинга и при сравнительной оценке различных мест пробоотбора.

*Механизм пробоотбора с помощью полупроницаемых мембранных устройств*  
ППМУ были созданы с целью имитации природных диффузионных и распределительных этапов биоконцентрирования, обеспечивая при этом полуколичественную или количественную оценку концентраций гид-

\* Адрес для корреспонденции: [Tatiana\\_Komarova@health.qld.gov.au](mailto:Tatiana_Komarova@health.qld.gov.au)

рофобных органических веществ (ГОВ) в окружающей среде.

Хотя ППМУ довольно просты в дизайне, механизм, описывающий их работу в качестве пассивных пробоотборников ГОВ, довольно сложен. Полиэтилен низкого давления (ПНД) состоит из кристаллической (50 %) и аморфной (50 %) частей. В безпорых полимерах, таких как ПНД, свободный объём образуется благодаря случайному тепловому движению полимерных цепей в аморфных частях матрицы. Объём, ассоциированный с “фиксированными порами” кристаллических областей полимера, очень незначителен [1] по сравнению с объёмом, ассоциированным с его аморфными областями. Таким образом, пассивный пробоотбор растворённых компонентов представляет собой растворение индивидуальных молекул в аморфных частях полимера. Диаметры “проезжих” полимерных полостей (полостей, пропускающих молекулы растворённых компонентов извне) разнятся в пределах  $10 \text{ \AA}$  [2], что исключает отбор компонентов, ассоциированных с твердофазным органическим углеродом или растворённым органическим углеродом, например с гуминовыми кислотами. Частота образования таких полостей в основном контролируется зависящей от температуры подвижностью сегментов цепи. Следует отметить, что размер “проезжих” полостей в биомембранах составляет  $9,8 \text{ \AA}$  [3]. Ограничения молекулярных размеров в безпорых полимерах позволяют предположить, что только растворённые вещества (с молекулярным весом менее 600 Д) будут отбираться ППМУ, что было подтверждено в работе Эллиса [4]. Такая “размерная” характеристика безпорых полимеров объясняет довольно медленную диффузию треолина в ПНД, т.е. его небольшие потери при использовании ППМУ.

Ионные формы органических и неорганических веществ не аккумулируются в ППМУ, поскольку заряженные частицы являются гидрофильными и в заметной степени не растворяются в неполярном ПНД. Характеристики водных сред, такие как рН и солёность [5], могут влиять на растворимость некоторых компонентов в воде (например, растворимость органических соединений со значениями рКа более 4 и менее 9).

#### *Области применения полупроницаемых мембранных устройств*

ППМУ не являются универсальными пробоотборниками органических веществ, хотя они и аккумулируют широкий спектр гидрофобных органических соединений. ППМУ не работают в случае очень больших органических молекул, ионизированных органических соединений и металлов. Для таких соединений, как хлорированные фенолы, значение рН окружающей среды определяет соотношение их ионизированных и нейтральных форм, что непосредственно влияет на способность ППМУ аккумулировать эти соединения. Селективность ППМУ ограничивается пропускной способностью ПНД мембраны и полярностью среды. Гидрофобные соединения характеризуются отсутствием полярных функциональных групп и очень низкой способностью к ионизации при рН, характерных для окружающей среды (область 4,5-9). ППМУ заметно аккумулируют почти все гидрофобные соединения с  $\log K_{ОВ}$  ( $K_{ОВ}$  – коэффициент распределения вещества в системе октанол-вода), равными или более 3. Характеристики качества воды, такие как солёность [6], могут влиять на концентрацию растворённых гидрофобных соединений в окружающих водах и, следовательно, на их количество, аккумулируемое в ППМУ. Однако эти



характеристики не должны влиять на константы скоростей отбора.

Для соединений с  $\log K_{ОВ}$  менее 3 использование ППМУ может быть не таким успешным, как использование интегрирующего пробоотборника для полярных гидрофильных органических соединений (РОСИС) [7]. Следует ожидать, что только небольшие количества соединений с  $\log K_{ОВ}$  более 7,5 могут определяться с помощью ППМУ, поскольку большая часть этих соединений сорбируется на частицах и растворённом органическом углероде. ППМУ были успешно использованы для определения веществ с очень высокими значениями  $K_{ОВ}$  в водных системах [8, 9]. В этих случаях может возникнуть необходимость комбинирования образцов ППМУ, то есть объединение и анализ экстрактов от трёх до девяти устройств, размещённых в одном месте.

На сегодняшний день ППМУ используют в следующих целях:

- ♦ установление присутствия, источников и направлений передвижения гидрофобных газообразных органических загрязнителей;
- ♦ оценка средней временной (в пределах экспозиционного периода) концентрации растворённых компонентов в окружающей водной или воздушной средах;
- ♦ определение потоков растворённых в воде или газообразных гидрофобных органических веществ в окружающей среде со временем;
- ♦ биоимитирующая экстракция легко доступных веществ в месте пробоотбора для последующей оценки их токсичности;
- ♦ оценка влияния загрязнителей на живые организмы и оценка биоконцентрационных факторов (БКФ) растворённых и газообразных соединений;
- ♦ диализ полимерных мембран в органическом растворителе, направленный на увеличение количества гидрофобных веществ, выделяемых из различных объектов окружающей среды с помощью экстракции.

Важное значение при использовании ППМУ имеет среда пробоотбора. Оценка концентраций загрязняющих компонентов в окружающей среде на основе их содержания в ППМУ существенно различается в зависимости от характеристик пробоотборных сред. Важное допущение метода пассивного пробоотбора состоит в том, что процесс пробоотбора существенно не изменяет концентрацию компонента в окружающей среде. Это допущение является фундаментальным при использовании математических моделей для экстраполяции концентраций. Проводимые до настоящего времени теоретические и практические исследования показывают, что

это допущение не нарушается в случаях пробоотбора в поверхностных водах и воздухе. Исключения могут наблюдаться в случае пробоотбора в почве, грунтовых водах и небольших закрытых помещениях. В случае пробоотбора в грунтовых водах для поддержания концентрации компонентов в воде необходим их постоянный приток в пробоотборную среду благодаря десорбции с частиц и растворённого органического углерода, причём десорбция должна происходить быстрее, чем пробоотбор [10].

ППМУ являются биоимитаторами только тогда, когда распределительно-диффузионные процессы приводят к концентрации компонента. Корректность использования данных, полученных с помощью ППМУ, для предсказания равновесных концентраций способных к биоаккумуляции в организмах загрязнителей зависит от целого ряда факторов [11]. ППМУ, как и другие пассивные пробоотборники, не могут учитывать физиологические различия, а также особенности поведения различных видов живых организмов, приводящие к возможному метаболизму загрязнителей, их непосредственному поглощению с пищей и дальнейшему передвижению в организме, приводящему к концентрации в тканях в количествах, значительно отличных от равновесных [11, 12]. В отличие от многих гидробионтов, ППМУ, как правило, не достигают равновесия с гидрофобными химическими веществами (т.е. с соединениями с  $\log K_{ОВ}$  более 5) при экспозиции в течение 42 сут или менее. Таким образом, непосредственное сравнение коэффициентов распределения в системе ППМУ-вода (КПВ) и биоконцентрационных факторов зачастую невозможно.

Однако ППМУ позволяют проводить довольно правильную оценку усреднённой во времени концентрации растворённых компонентов. Комбинирование методов оценки концентраций компонентов в воде путём определения их концентраций в тканях организмов с методами пассивного пробоотбора (ППМУ) позволяет разработать модель для оценки реальных значений биоконцентрационных факторов ГОВ. Такое заключение основано на том, что некоторые недостатки современных моделей оценки БКФ связаны с проблемой определения усреднённых во времени концентраций биологически доступных загрязняющих веществ в экспозиционных водах. Несмотря на трудности определения соотношения концентраций компонентов в ППМУ и БКФ, ППМУ обеспечивают правдивую оценку экспозиции устойчивых гидрофобных орга-

нических веществ на живые водные организмы через растворённую фазу [11, 13].

### Основы пробоотбора микрозагрязнителей с помощью полупроницаемых мембранных устройств

В 1993 г. Хакинс показал [14], что процесс пробоотбора с помощью ППМУ является кинетическим процессом первого порядка. Такие типы кинетического обмена характеризуются величинами “полужизни” ( $t^{1/2}$  – время, необходимое для аккумуляции компонента в количестве, равном половине его равновесного значения), являющимися постоянными для определённых веществ и определённых условий, и константами скоростей, не зависящими от концентрации. Скорость изменения концентрации компонента в ППМУ ( $C_{II}$ ) описывается уравнением (1):

$$dC_{II}/dt = k_O C_B - k_B C_{II} \quad (1)$$

$k_O$  – константа скорости отбора (поглощения) компонента из водной среды с помощью ППМУ;

$k_B$  – константа скорости высвобождения компонента из ППМУ в водную среду;

$C_B$  – концентрация компонента в водной среде;

$t$  – время нахождения ППМУ в воде (время пробоотбора или экспозиции).

На первоначальной стадии пробоотбора величина  $k_B C_{II}$  гораздо меньше величины  $k_O C_B$ . Следовательно, уравнение (1) можно записать в виде:

$$dC_{II}/dt \sim k_O C_B \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что концентрация компонента в пассивном устройстве ППМУ  $C_{II}$  увеличивается линейно со временем в случае, когда его концентрация в водной среде (среде пробоотбора) остаётся постоянной. Поэтому первоначальная стадия процесса отбора компонента с помощью ППМУ называется линейной стадией пробоотбора. Интегрирование уравнения (2) показывает, что  $C_{II}$  линейно пропорциональна средней концентрации компонента в воде в течение промежутка времени  $t$  (средней концентрации за время пробоотбора) –  $C_{B,CP}$ .

$$C_{II}(t) = \int dC_{II} = k_O \int C_B dt = k_O C_{B,CP} t \quad (3)$$

При достижении равновесия скорость отбора балансирует скорость высвобождения. Следовательно, уравнение (1) можно представить в виде:

$$C_{II} = C_B k_O / k_B \quad (4)$$

### Ключевые слова:

полупроницаемые мембранные устройства, средняя концентрация, гидрофобные органические вещества

Эта стадия пробоотбора, соответственно, называется равновесным пробоотбором.

Время, необходимое для достижения 50 %-ой равновесной концентрации компонента в ППМУ, соотносится с константой скорости его высвобождения следующим образом:

$$t^{1/2} = \ln 2 / k_B \quad (5)$$

Таким образом, процесс аккумуляции компонента с помощью ППМУ может соответствовать линейной, криволинейной или равновесной стадиям пробоотбора в зависимости от типа компонента, условий окружающей среды и продолжительности экспозиции (рис. 1). На рис. 1 показано, что пробоотбор является интегральным (накопительным) в основном до момента достижения времени  $t = t^{1/2}$ , т.е. при  $t < t^{1/2}$ . К моменту времени  $t > 4 t^{1/2}$  система достигает равновесия на более чем 94 %.

Рассмотрение ППМУ в качестве двухкомпонентной системы (мембрана и липид) при моделировании процесса обмена представляется довольно комплексным [5, 14]. Такой обмен можно описать и с помощью однокомпонентной модели в случаях, если используется величина  $K_{ПВ}$  – коэффициент распределения определяемого компонента между ППМУ и водой, сопротивляемость массопереносу контролируется пограничным слоем и между мембраной и липидной массой устанавливается равновесие. Величина  $K_{ПВ}$  представляет собой усреднённый по объёму коэффициент распределения компонента между мембрано – липидной массой и водой:

$$K_{ПВ} = (V_M K_{MB} + V_L K_{LB}) / (V_M + V_L) \quad (6)$$

где:  $K_{MB}$  и  $K_{LB}$  – коэффициенты распределения компонента в системе мембрана-вода

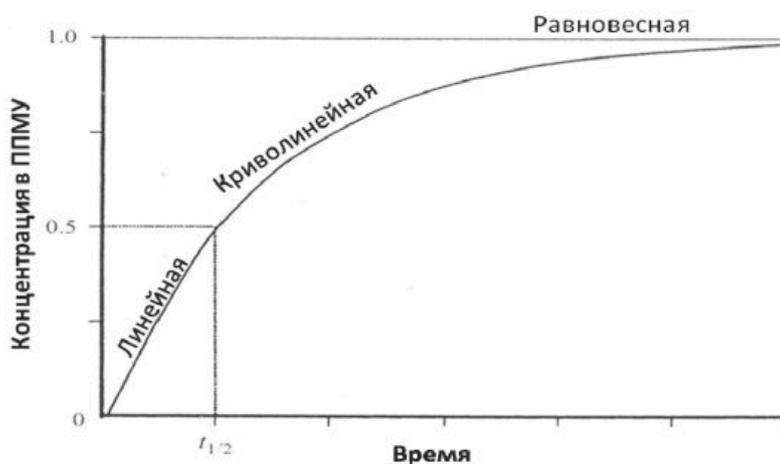
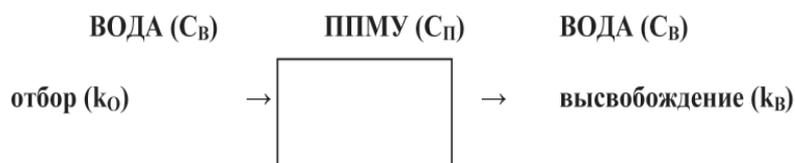


Рис. 1. Зависимость концентрации определяемого компонента в ППМУ от времени экспозиции, представляющая три стадии пробоотбора – линейную, криволинейную и равновесную.



**Рис. 2.** Однокомпонентная модель отбора и высвобождения гидрофобных органических соединений в водных средах.

и липидная масса-вода, соответственно,  $V_M$  и  $V_L$  – объёмы мембраны и липидной массы, соответственно.

В простых однокомпонентных моделях концентрация компонента в любой момент времени определяется соотношением скоростей его отбора и высвобождения (рис. 2).

Эта обобщенная модель широко используется для оценки концентрации гидрофобных веществ в липидной составляющей организмов, обитающих в водной среде.

До изобретения ППМУ и твердофазных микроэкстракционных волокон пассивные аккумулирующие устройства в своей основе ограничивались интегрирующими “диффузионными” или “проницаемыми” образцами [15] с установленными барьерами, контролирующими скорость отбора. Скорость контролируемые барьеры этих классических образцов представляли собой неподвижную водную среду (в случае диффузионных образцов) или безпорые полимерные мембраны (для проницаемых образцов). В обоих случаях эти барьеры обеспечивали более 90 % общего сопротивления образца пробоотбору. Преимуществом использования таких барьеров являлось то, что любые изменения скорости поверхностной воды или турбулентности значительно не влияли на скорость пробоотбора и, следовательно, не принимались во внимание. Кроме того, диффузионные образцы относительно просты для калибровки, поскольку уравнения для расчёта коэффициентов диффузии в воде и воздухе хорошо известны и соответствующий диффузионный путь или длина диффузии является фиксированной величиной для каждого конкретного случая. Недостаток таких образцов состоял в том, что их поглощающие (пробоотборные) потоки ( $\text{нг см}^{-2} \text{сут}^{-1}$ ) были гораздо ниже (обычно более чем на порядок) скоростей пробоотбора с помощью ППМУ, обладающего внешним пограничным контролирующим слоем.

Все пассивные мониторинговые устройства работают на основе диффузионного массопереноса, независимо от их классификации (диффузионные, проницаемые или такие как ППМУ), и барьер, контролирующий скорость массопереноса (контролирующий барьер) – это часть пробоотборной системы,

характеризующаяся самой большой сопротивляемостью массопереносу. Первый закон Фика является фундаментальным законом диффузии. Он утверждает, что поток какого-либо компонента в направлении  $X$  ( $j_X$ ,  $\text{нг см}^{-2} \text{сут}^{-1}$ ) является пропорциональным концентрационному градиенту ( $dC/dx$ ):

$$j_X = -D_i (dC/dx) = -D_i \Delta C / \delta_i \quad (7)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии в контролирующем барьере,  $\delta_i$  – эффективная толщина контролирующего барьера и  $\Delta C$  – различие концентраций в пограничных точках.

Первый закон Фика также применим и в случае диффузии следовых количеств гидрофобных органических соединений через мембраны ППМУ и ассоциированные с ними пограничные слои. Следует, однако, отметить, что в некоторых работах (например [2]) утверждается, что коэффициенты диффузии мембран не являются постоянной величиной, что требует применения второго закона Фика.

В отличие от упомянутых выше классических образцов, ограниченный барьером (пограничным слоем) пробоотбор с помощью ППМУ зависит от физико-химических свойств определяемых компонентов и условий экспозиции. Например, в условиях слабого течения и низкой турбулентности ( $\text{менее } 1 \text{ см сек}^{-1}$ ) водный пограничный слой (ВПС) является довольно широким и соединения с  $\log K_{ОВ} \geq 4,5$ , как правило, находятся под контролем ВПС, и  $\delta_V$  представляет собой эффективную толщину ВПС. В этом случае ППМУ работают как диффузионные пробоотборники [5]. Однако в тех же самых условиях соединения с  $\log K_{ОВ} < 4,5$  находятся под контролем мембраны ( $\delta_M$ ) и ППМУ работают как проницаемые мембраны. Причиной такого двухмодельного контроля является то, что порядок коэффициента распределения в системе мембрана–вода влияет на сопротивляемость массопереносу через мембрану. Более точно, высокие коэффициенты распределения значительно сокращают сопротивляемость массопереносу через мембрану. Граница перехода между мембранными и пограничными скоростью контролирующими процессами меняется в зависимости от скорости течения и турбулентности воды вдоль внешней поверхности мембраны. Уменьшение пограничного слоя сокращает сопротивляемость массопереносу. Поскольку скорости пробоотбора с помощью ППМУ зависят от условий окружающей среды, их величины в определённые моменты времени могут заметно различаться в различных местах пробоотбора. В связи с этим

было предложено использование РС с целью учёта влияния условий экспозиции на скорость пробоотбора.

С точки зрения процесса пробоотбора величину  $k_O$  можно представить как объём воды, “очищенный” от определяемых компонентов единицей массы или объёма пассивного пробоотборника за единицу времени ( $\text{мл г}^{-1} \text{сут}^{-1}$  или  $\text{мл мл}^{-1} \text{сут}^{-1}$ ), а  $R_{\Pi}$  (скорость пробоотбора компонента с помощью ППМУ) как объём воды, “очищенный” от определяемых компонентов за единицу времени ( $\text{л сут}^{-1}$ ). Таким образом, единственное различие между величинами  $k_O$  и  $R_{\Pi}$  в том, что  $R_{\Pi}$  не нормализована на единицу массы или единицу объёма пассивного образца. В контексте экспозиции химических веществ на живые организмы величина  $k_O$  эквивалентна “объёму соприкасаемой с телом воды”, умноженному на их биодоступность (в этом случае поглощение химических веществ через пищевой тракт не учитывается).

Константа скорости высвобождения ( $\text{сут}^{-1}$ ) эквивалентна величине  $k_O \times \text{КПВ}^{-1}$ . Сорбционная способность ППМУ по отношению к неполярным органическим соединениям  $E_{\Pi}$  может быть представлена как  $V_{\Pi} K_{\text{ПВ}}$  (где  $V_{\Pi}$  – объём ППМУ). Эта величина представляет собой объём воды, очищенный от определяемых компонентов к моменту, когда ППМУ достигло равновесия с окружающей средой. Для соединений со средними или высокими значениями  $K_{\text{ОВ}}$  величина  $E_{\Pi}$  обычно не достигается в большинстве экспозиционных случаев, что представляется вполне возможным в случае соединений с относительно низкими значениями  $K_{\text{ОВ}}$  при идентичных условиях экспозиции. Зная величины  $K_{\text{ПВ}}$  и допуская равенство  $K_{\text{ОВ}} \sim K_{\text{ПВ}}$ , возможна оценка объёма воды  $E_{\Pi}$ . Эти величины  $E_{\Pi}$  можно использовать для сопоставления с объёмами воды, необходимыми при её анализе другими методами с точки зрения достаточности определяемого компонента для достижения пределов обнаружения методов последующего аналитического или биологического анализа. Кроме того, знание  $E_{\Pi}$  может быть полезно при оценке необходимости комбинирования ППМУ (объединения двух или более экстрактов ППМУ в один образец для последующей количественной оценки).

В случае пробоотбора в воздушной среде Као [16] установил, что сорбенты, “очищающие” более  $0,1 \text{ м}^3 \text{ г}^{-1}$  (т.е. с коэффициентом распределения  $[K_{\text{ПВ}}] \sim 10^5$  в системе ППМУ-воздух), способны к интегрированному пробоотбору органических соединений. Для водных сред этот минимальный предел соответствует величине  $0,12 \text{ л г}^{-1}$  (т.е.

$K_{\text{ПВ}} \sim 120$ ). Для большинства пассивных образцов величины коэффициентов распределения в системе пассивный образец-вода/воздух слишком незначительны, чтобы обеспечивать линейную стадию пробоотбора более недели. Следовательно, соответствующие величины  $E$  для таких пробоотборников будут низкими и пробоотборники не смогут аккумулировать минимальное количество загрязняющих компонентов, необходимое для превышения пределов обнаружения последующих методов количественного анализа.

В случаях, когда целью исследования является определение средней концентрации компонента в воде в определённый промежуток времени, необходимо использовать интегрирующие пробоотборники. В этом случае время отклика  $t_o$  даёт полезную информацию о работе образца в окружающей среде, где концентрации компонентов изменяются со временем. При изменении экспозиционной концентрации  $t_o$  можно рассматривать в качестве времени, необходимым для того, чтобы поток загрязняющего вещества в пассивный пробоотборник ( $R_{\Pi} C_B$ ) количественно отреагировал на полное изменение концентрации этого компонента в экспозиционной среде [15]. Величины  $t_o$  представляют собой усреднённое время, которое вещество проводит в пределах контролирующего барьера. В случае, когда предполагается линейное изменение концентраций через контролирующий барьер:

$$t_o = \delta_i^2 / 2D_i \quad (8)$$

где  $t_o$  – время отклика как интегрирующих, так и обычных отборников.

Другая, нелинейная интерпретация величины  $t_o$ , основанная на втором законе Фика, состоит в том, что  $t_o$  – это время, необходи-



мое для  $\approx 63$  %-ого увеличения концентрации вещества в контролирующей зоне (по отношению к его конечной изменённой концентрации), происходящего благодаря изменению его концентрации в окружающей экспозиционной среде.

Для большинства случаев использования пассивных пробоотборников величины  $t_0$  находятся в пределах нескольких минут [15]. В случае, когда целью исследователя является определение равновесных концентраций компонентов в пробоотборнике, подходящим параметром для сравнения пассивных пробоотборников является время жизни  $t_{\text{Ж}}$  (residence time). Время жизни  $t_{\text{Ж}}$  – это среднее время, которое молекула проводит (живёт) в пассивном образце, где обменный процесс подчиняется кинетическим законам первого порядка. Эта величина определяется уравнением:

$$t_{\text{Ж}} = 1/k_{\text{В}} \quad (9)$$

где  $t_{\text{Ж}}$  составляет около  $1,5 t^{1/2}$ . Этот параметр можно оценить с помощью кривой, описывающей три стадии пробоотбора (рис. 1), путём экстраполяции концентраций компонента, приближающихся к криволинейной или равновесной стадиям кинетического обмена. Кроме того, его можно рассчитать, зная величины  $k_{\text{О}}$  и  $K_{\text{ПВ}}$ . Времена жизни веществ в ППМУ гораздо больше, чем времена отклика. Например, в условиях слабого течения и при температуре  $18^\circ\text{C}$  в случае ППМУ время жизни фенантрена составляет 45,4 сут. Величина  $k_{\text{В}}$  для бензо[g,h,i] перилена настолько мала, что её очень трудно измерить. Это означает, что время его жизни достаточно высоко – более  $10^3$  сут.

Величина  $t_{\text{Л}}$  – время, необходимое для достижения стабильного потока определяе-

мого компонента через барьер. Эта величина близко соотносится с величиной  $t_{\text{Ж}}$ , но обычно используется для описания диффузионных процессов с мембранным контролем. Она определяется по уравнению:

$$t_{\text{Л}} = \delta_i^2/6D_i \quad (10)$$

В случае, когда сопротивляемость пограничного слоя незначительна, уравнение (10) позволяет рассчитать коэффициенты диффузии мембраны или полимера.

#### *Математическое моделирование процесса обмена между полупроницаемыми мембранными устройствами и средой пробоотбора*

Прежде чем детально рассмотреть математическую модель кинетического обмена между ППМУ и средой пробоотбора, полезно остановиться на понятии сопротивления массопереносу – силы, которую растворённые загрязнители должны преодолеть, чтобы достичь аккумулирующую составляющую пассивного устройства, находящегося в экспозиционной среде. На расстоянии нескольких миллиметров от поверхности ППМУ любое передвижение компонента определяется конвекцией. По мере приближения компонентов к поверхности ППМУ значимость молекулярной диффузии значительно возрастает по сравнению с конвекцией. Область, где преобладает молекулярная диффузия, обычно называют водным диффузионным слоем или водным пограничным слоем (ВПС), диффузионным подслоем или диффузионным пограничным слоем. После пересечения ВПС молекулы загрязнителя могут столкнуться с довольно сложным слоем или покрытием на внешней поверхности мембраны ППМУ, часто называемым биоплёнкой. Материальная композиция этого слоя может быть органической и/или неорганической в зависимости от места экспозиции и сезона. Транспортировка загрязнителей через биоплёнку происходит благодаря молекулярной диффузии или, в некоторых случаях, благодаря жизнедеятельности присутствующих в ней организмов. После пересечения биоплёнки загрязнитель подходит к поверхности мембраны, проходит через неё и концентрируется в ПНД, после чего окончательно переходит и аккумулируется в треолине.

Существуют два типа моделей для количественного описания обмена ГОВ в системе ППМУ-вода: кинетическая модель и модель с использованием коэффициента массопереноса (КМ). Отличие этих моделей связано с определением констант скоростей.



### 1. Кинетическая модель

Этот тип моделирования основан на модели, описывающей биоконцентрирование по аналогии с кинетикой химических реакций. По этой причине этот тип модели называется моделью кинетики химических реакций или кинетической моделью. Процесс обмена представляется как результат прямой (отбор) и обратной (высвобождение) реакций, которые являются реакциями первого порядка по отношению к концентрации реагирующего компонента. Следовательно, скорость изменения концентрации компонента в ППМУ (СП) определяется в соответствии с уравнением (11):

$$dC_{II} / dt = k_O C_B - k_B C_{II} \quad (11)$$

где  $C_B$  – концентрация компонента в воде;  $k_O$  и  $k_B$  – константы скорости процессов отбора и высвобождения определяемого компонента, соответственно.

Уравнение (11) для начальных условий  $C_{II} = 0$  при  $t = 0$  записывается в следующем виде:

$$C_{II} = K_{ПВ} C_B [1 - \exp(-k_B t)] \quad (12)$$

где коэффициент распределения в системе ППМУ-вода ( $K_{ПВ}$ ) равен соотношению двух констант скоростей ( $k_O/k_B$ ).

Единственным допущением этой модели является то, что оба процесса (отбор и высвобождение) подчиняются кинетике первого порядка. Уравнение (12) можно использовать для сравнения кинетик пробоотбора с помощью ППМУ и биоконцентрирования, а также для определения степени близости пассивного пробоотбора к биоконцентрированию для конкретных случаев экспозиции ППМУ [11]. Эта модель является чисто эмпирической, поэтому существует необходимость представления констант скоростей реакций отбора и высвобождения с точки зрения фундаментальных процессов.

### 2. Использование коэффициента массопереноса при моделировании

В основе этой модели лежит моделирование с использованием КМ. Эта модель базируется на математическом описании массопереноса определяемого компонента через последовательные, отличные друг от друга фазы или области экспозиционной среды. В случае ППМУ такими фазами являются водный пограничный слой, биоплёнка (может присутствовать не во всех случаях), мембрана и треолин. КМ ( $k$ ) может рассматриваться как скорость (например, см сек<sup>-1</sup>) компонента, движущегося через фазу/регион, и является эквивалентом величины  $D/\delta$ , где  $D$  – коэф-



фициент диффузии и  $\delta$  – эффективная толщина фазы.

Допущением настоящей модели является утверждение, что потоки компонента через какую-либо область/фазу линейно пропорциональны разнице его концентраций в начальной и конечной точках данной фазы или области.

Предполагается, что поток компонента (масса через единицу площади поверхности в единицу времени) через водный пограничный слой ( $j_B$ ) пропорционален разнице его концентраций в окружающей воде ( $C_B$ ) и водном слое у границы биоплёнка-вода ( $C_B^-$ ):

$$j_B = k_B (C_B - C_B^-) \quad (13)$$

где  $k_B$  – КМ для водного пограничного слоя. Аналогично, поток компонента через биоплёнку ( $j_\zeta$ ) определяется по формуле:

$$j_\zeta = k_\zeta (C_{\zeta+} - C_{\zeta-}) \quad (14)$$

где  $C_{\zeta+}$  и  $C_{\zeta-}$  – концентрации компонента в биоплёнке со стороны воды и у мембраны, соответственно, и  $k_\zeta$  – КМ для биоплёнки.

И, наконец, поток компонента через мембрану ( $j_M$ ) определяется как:

$$j_M = k_M (C_{M+} - C_{M-}) \quad (15)$$

где  $C_{M+}$  и  $C_{M-}$  – концентрации компонента в мембране со стороны биоплёнки и треолина соответственно и  $k_M$  – КМ для мембраны.

При использовании этой модели принимаются следующие допущения: на всех границах (биоплёнка-вода, биоплёнка-мембрана и мембрана-треолин) устанавливается сорбционное равновесие; потоки через различные фазы равны ( $j_B = j_\zeta = j_M$ ); фаза треолина хорошо перемешана (однородна). Допущение о равновесии на границах и равенстве потоков через фазы используется

для исключения из рассмотрения величин концентраций компонента у границ [17], соответственно представляя выражение для потока компонента ( $j$ ) между фазами как:

$$j = k_0 (C_B - C_L/K_{ЛВ}) \quad (16)$$

где  $C_L$  – концентрация компонента в липидной фазе,  $K_{ЛВ}$  – коэффициент распределения в системе липид-вода,  $k_0$  – общий КМ. Величина  $k_0$  также известна как общая проводимость, поскольку она представляет собой постоянную пропорциональности между потоком компонента и его концентрационной разницей, которая приводит к этому потоку. Аналогично, величина  $1/k_0$  известна как общее сопротивление переносу (препятствие  $I_0$ ), которая также является суммой сопротивлений для каждой отдельной рассмотренной фазы – вода, биоплёнка, мембрана ( $I_B, I_G, I_M$ , соответственно):

$$I_0 = I_B + I_G + I_M \quad (17)$$

Соответственно уравнение (17) можно представить в виде:

$$1/k_0 = 1/k_B + 1/(k_G K_{GB}) + 1/(k_M K_{MB}) \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что сопротивление переносу является суммарной величиной и что высокие значения коэффициентов распределения компонента в системе биоплёнка-вода и мембрана-вода ( $K_{GB}$  и  $K_{MB}$ , соответственно) сокращают сопротивление массопереносу в соответствующих фазах. Как было упомянуто ранее,  $K_M$  можно представить в виде  $D/\delta$ . Влияние толщины фазы на сопротивляемость массопереносу можно оценить, представив уравнение (18) в следующем виде:

$$1/k_0 = \delta_B/D_B + \delta_G/(D_G K_{GB}) + \delta_M/(D_M K_{MB}) \quad (19)$$

Из уравнения (19) следует, чем больше толщина ( $\delta$ ) каждой фазы, тем больше её сопротивляемость переносу компонента.

В настоящее время стало привычным анализировать гидрофобные органические соединения в мембране и липидной фазах одновременно в противоположность анализу только липидной фазы. Предполагая, что концентрации в липидной фазе и мембране близки к равновесной, уравнение (16) можно представить в следующей форме:

$$j = k_0 (C_B - C_{II}/K_{ПВ}) \quad (20)$$

где  $C_{II}$  – концентрация в обеих составляющих (мембрана и липид) ППМУ, а  $K_{ПВ}$

представляет собой усреднённую по объёму величину коэффициентов распределения в системах мембрана-вода и липид-вода:

$$K_{ПВ} = (V_M K_{MB} + V_L K_{ЛВ}) / (V_M + V_L) \quad (21)$$

Из уравнения (20) скорость изменения концентрации компонента в ППМУ ( $C_{II}$ ) можно представить как:

$$\begin{aligned} dC_{II}/dt &= A j / V_{II} = \\ &= A k_0 / V_{II} (C_B - C_{II}/K_{ПВ}) \quad (22) \end{aligned}$$

где  $A$  – площадь поверхности ППМУ, а  $V_{II}$  – его объём. При начальных условиях  $C_{II} = 0$  и  $t = 0$  уравнение (22) принимает следующий вид:

$$C_{II} = K_{ПВ} C_B [1 - \exp(-k_B t)] \quad (23)$$

Уравнение (23) идентично уравнению (12). Константа скорости обмена  $k_B$  соответствует следующему выражению:

$$k_B = A k_0 / V_{II} K_{ПВ} \quad (24)$$

Преимуществом модели КМ над кинетической моделью является то, что константа скорости обмена  $k_B$  не является эмпирической постоянной, эта величина определена с точки зрения фундаментальных процессов, которые могут быть отдельно смоделированы. Уравнения (11) и (22) можно объединить в следующее соотношение:

$$k_O = k_0 A / V_{II} \quad (25)$$

Уравнение (25) представляет величину  $k_O$  в единицах времени (напр. сут<sup>-1</sup>) в случае выражения  $C_{II}$  в единицах объёма. В случае представления  $C_{II}$  в единицах массы, величина  $k_O$  выражается в единицах объёма на единицу массы в единицу времени (например, мл г<sup>-1</sup> сут<sup>-1</sup>). Константа скорости отбора, представленная в этих единицах, может быть переведена в константу скорости отбора в единицах времени (сут<sup>-1</sup>) путём простого умножения на плотность ППМУ (0,91 г мл<sup>-1</sup>). Многие авторы предлагали более сложные математические модели пробоотбора. Например, Хофманс [18] представил модель пробоотбора, основанную на втором законе Фика. Гейл [19] предложил модель, позволяющую изучать влияние переходных экспозиционных концентраций, а также изменения в физико-химических свойствах компонента и дизайне ППМУ. Бойдж [20] представил аналитическое решение уравнения пробоотбора для случая водных концентраций, линейно изменяющихся со временем.

### *Пробоотбор при равновесии*

В соответствии с уравнением (23) концентрация определяемого компонента в ППМУ постепенно увеличивается со временем до достижения максимального (равновесного) значения. В случае, когда величина  $k_B t$  много больше 1,  $C_{II}$  достигает равновесного значения:

$$C_{II} = K_{II} C_B \quad (26)$$

В этом случае процесс пробоотбора называется равновесным пробоотбором. В случае, когда  $k_B t$  много меньше 1 (короткое время экспозиции и/или высоко гидрофобные соединения), выражение внутри квадратных скобок в уравнении (23) приближается к величине  $k_B t$  и  $C_{II}$  можно представить как:

$$C_{II} = K_{II} C_B k_B t \quad (27)$$

Поскольку  $C_{II}$  увеличивается линейно со временем, эта стадия экспозиции называется кинетическим пробоотбором или линейным пробоотбором.

Количество компонента ( $N$ ), аккумулированное в ППМУ во время кинетического пробоотбора, определяется по уравнению (28):

$$N = V_{II} K_{II} k_B C_B t \quad (28)$$

$$N = R_{II} C_B t \quad (29)$$

Уравнение (29) определяет скорость пробоотбора ( $R_{II}$ ) для кинетического пробоотбора. Следовательно,

$$R_{II} = V_{II} K_{II} k_B \quad (30)$$

Величина скорости пробоотбора обеспечивает концептуальную связь между классическим методом экстракции больших объёмов воды и пассивным пробоотбором с помощью ППМУ, поскольку величина  $R_{II} t$  эквивалентна объёму экстрагированной воды.

Путём замещения величины  $R_{II}$  (уравнение (30)) в общей модели пробоотбора, описываемой уравнением (23), можно установить связь между калибровочными данными (величинами  $R_{II}$  и  $K_{II}$ ), адсорбированным количеством компонента в ППМУ после экспозиции и концентрацией этого компонента в экспозиционной среде.

$$N = V_{II} K_{II} C_B (1 - \exp(-R_{II} t / V_{II} K_{II})) \quad (31)$$

Следовательно, концентрация компонента в воде может быть определена по уравнению (32) после определения содержания определяемого компонента в ППМУ (величины  $N$ ) после его экспозиции.

$$C_B = N / V_{II} K_{II} (1 - \exp(-R_{II} t / V_{II} K_{II})) \quad (32)$$

В пограничных случаях, когда  $t$  стремится к нулю или  $t$  стремится к бесконечности, уравнение (32) представляется в форме, соответствующей этим случаям – линейному пробоотбору и равновесному пробоотбору (уравнения (29) и (26)), соответственно.

### *Использование референсных соединений при пассивном пробоотборе*

Для того чтобы правильно оценить моментную кинетику обмена в системе пассивный пробоотборник (ППМУ) – вода, в треолин, являющийся аккумулярующей составляющей ППМУ, добавляют РС перед непосредственной его экспозицией [4, 21-23]. Обязательным условием применения этого подхода является отсутствие в природе соединений, используемых в качестве референсных (например, полихлорированные бифенилы 14, 29, 50 или ряд соединений, меченных дейтерием  $^{13}C$  или  $^{14}C$ ).

Высвобождение РС из ППМУ описывается следующим уравнением:

$$N = N_0 \exp(-k_B t) \quad (33)$$

где  $N_0$  – количество РС, находящееся в ППМУ в момент времени  $t = 0$ . Если  $N$  и  $N_0$  известны, постоянная скорости высвобождения РС ( $k_B$ ) может быть определена из уравнения (34):

$$k_B = -\ln(N/N_0) / t \quad (34)$$

В случае, когда  $k_B$  и коэффициент распределения референсного соединения в системе ППМУ-вода известны, его скорость пробоотбора  $R_{II}$  может быть рассчитана из уравнения (30). В случае использования референсных соединений предполагается, что их скорость пробоотбора представляет собой моментные скорости пробоотбора определяемых компонентов с близкими к референсным соединениям физико-химическими свойствами.

### *Коэффициенты распределения в системе полупроницаемые мембранные устройства – вода*

Поскольку ПНД и треолин являются неполярными органическими фазами, объективно предположить, что распределение в системе ППМУ-вода регулируется гидрофобными взаимодействиями, и что существует сильная корреляция между коэффициентами распределения в системах ППМУ-вода и октанол-вода ( $K_{II}$  и  $K_{ОВ}$ ). Экспериментальные значения величин  $K_{II}$  для полиароматических углеводородов

(ПАУ), полихлорированных бифенилов (ПХБ) хлорбензолов и неполярных и умеренно полярных пестицидов широко представлены в литературе [5, 11, 20, 23, 30, 31-34]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что величины  $K_{ПВ}$  не зависят от температуры в области 2–30 °С. Хакинс [23] установил, что фенантрен не подчиняется общим правилам – при изменении температуры от 8 до 30 °С значение коэффициента распределения уменьшается на 0,4 log первоначальной величины. Величины log  $K_{ПВ}$  наилучшим образом описываются квадратным уравнением (35). Использование различных постоянных для умеренно полярных и неполярных соединений значительно улучшает соответствие уравнения с реальными величинами.

$$\log K_{ПВ} = a_0 + 2,321 \log K_{ОВ} - 0,1618 (\log K_{ОВ})^2 \quad (35)$$

Для ПХБ, ПАУ и 4,4'-ДДЕ величина  $a_0 = -2,61$ , а для полярных пестицидов  $a_0 = -3,20$ . В случае умеренно полярных пестицидов, например гексахлорциклогексанов, диэдрина, хлорпирифоса, гептахлора и трифлуралина, величины  $K_{ПВ}$  на 0,6 log величины меньше, чем аналогичные значения для ПАУ и ПХБ с близкими значениями  $K_{ОВ}$ . Хакинс [35] привёл зависимость log  $K_{ОВ} - \log K_{ПВ}$  для соединений с log  $K_{ОВ} > 5$  и обнаружил, что эта зависимость теряет линейность. Такое поведение наблюдали также и для зависимости биоконцентрационного фактора от log  $K_{ОВ}$  [12]. Чиоу [34] показал, что похожее отклонение от линейности происходит и в системе треолин-вода в случае компонентов с log  $K_{ОВ} > 5,5$  в результате их несовместимости с треолином. Бенерджи и Баухман [36] утверждали, что величины БКФ для больших молекул меньше, чем должны быть в соответствии с их гидрофобностью, что является следствием их разрушающего воздействия на структуру липидной фазы. Маловероятно, что отклонение от линейной зависимости вызвано сорбцией компонентов на растворённом органическом углероде в экспериментальных системах, поскольку такие отклонения наблюдали уже для компонентов с log  $K_{ОВ}$  около 5, в то время как эффект адсорбции компонента на растворимом органическом углероде (РОУ) проявляется только при log  $K_{ОВ} > 7$ .

#### *Скорость пробоотбора*

Скорости пробоотбора как в лабораторных, так и в полевых условиях были определены для целого ряда соединений, представляю-

щих собой несколько классов – ПАУ [5, 11, 14, 20, 28], ПХБ [13, 14, 20], хлорбензолы [20, 31], полихлорированные дибензодоксины (ПХДД)/полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) [29] и ряд полярных пестицидов [30, 31]. Сравнение экспериментальных скоростей пробоотбора затруднено из-за различий в экспериментальных условиях – температуры, скоростей течения и геометрии устройств для укрепления пассивных пробоотборников (так называемых клеток). При оценке скоростей пробоотбора следует учитывать тот факт, что возможная сорбция определяемого компонента на растворённом органическом углероде приводит к переоценке концентрации его растворённой формы, а следовательно к недооценке скоростей пробоотбора.

Влияние температуры на скорости пробоотбора можно представить с точки зрения энергии активации ( $\Delta E_a$ ) массопереноса в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$R_{П} = R_{П,\infty} \exp(-\Delta E_a / RT) \quad (36)$$

где  $R_{П,\infty}$  – скорость пробоотбора при гипотетическом верхнем пределе, где температура близка к бесконечности;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Величины  $\Delta E_a$  можно определять по графику зависимости натурального логарифма величины  $R_{П}$  ( $\ln R_{П}$ ) от обратной величины абсолютной температуры ( $1/T$ ). Энергия активации в этом случае соответствует произведению наклона линии регрессии и газовой постоянной. Величины  $\Delta E_a$  незначительно увеличиваются с увеличением коэффициентов распределения веществ в системе октанол-вода: от 20 кДж моль<sup>-1</sup> (log  $K_{ОВ} \sim 4$ ) до 40 кДж моль<sup>-1</sup> (log  $K_{ОВ} \sim 7$ ) [5, 20]. Исключения представляют ПХДД /ПХДФ и ПХБ с незамещённым орто-положением. Для этих соединений величины энергий активации лежат в области 40-100 кДж моль<sup>-1</sup> [29]. Среднее значение всех энергий активации составляет 37 кДж моль<sup>-1</sup> со стандартным отклонением 21 кДж моль<sup>-1</sup>. Это означает, что увеличение температуры от 10 до 20 °С вызывает увеличение скорости пробоотбора примерно в 1,7 раз. Самое высокое (103 кДж моль<sup>-1</sup>) и самое низкое (-3 кДж моль<sup>-1</sup>) значение энергии активации соответствует изменениям в скорости пробоотбора соответственно в 4,5 и 1 раз в пределах указанного выше температурного интервала. Следовательно, влияние температуры на скорость пробоотбора с помощью ППМУ в полевых условиях незначительно при отсутствии большой температурной разницы между точками пробоотбора или сезонных колебаний температур.



Для низко и среднегидрофобных соединений ( $\log K_{ОВ} = 3-5$ ) величины  $\log R_{\Pi}$  увеличиваются линейно с увеличением  $\log K_{ОВ}$ . Максимальное значение  $R_{\Pi}$  наблюдается для соединений с  $\log K_{ОВ}$  от 5 до 6, а затем величины  $R_{\Pi}$  уменьшаются с увеличением  $\log K_{ОВ}$ . Как следует из упомянутой выше литературы, скорости пробоотбора соединений с величинами  $\log K_{ОВ}$  в интервале 6-7 находятся в пределах от 2 до 12 л/сут при скоростях течения воды (скоростях потока) ниже 10 см/сек (или 4,2 л/сут). Эти данные подчеркивают важность использования референсных соединений для учёта влияния экспозиционных условий на результаты определения концентраций компонентов в воде с помощью ППМУ.

*Биологические образования (биообрастание) на поверхности полупроницаемых мембранных устройств в водной среде*

Толщина биоплёнки на ППМУ, погружённом в воду, является неравномерной вдоль его поверхности и изменяется от экспозиции к экспозиции. Биоплёнки толщиной около 1 мм наблюдали на мембране ППМУ при длительной экспозиции (более 30 сут) в тёплой воде. Состав биоплёнок может значительно меняться в зависимости от водной системы. Биоплёнки могут включать в себя не только биологические составляющие, но и мелкие частицы и осадки. Хакинс [5] определил скорости пробоотбора ПАУ с помощью свежеприготовленных ППМУ и ППМУ, которые перед использованием помещали в пруд для образования биоплёнок на их поверхности. Соотношение скоростей пробоотбора (ППМУ с биоплёнками к ППМУ без биоплёнок) изменялось от 0,7 при  $\log K_{ОВ} = 4$  до 0,3 при  $\log K_{ОВ} = 7$ . С точки зрения диффузии органических загрязнителей в ППМУ биоплёнку можно рассматривать как слой неподвижной воды с рассеянными сорбционными местами, представляющими собой органический углерод.

Из уравнения (18) следует, что проводимость биоплёнки определяется как:

$$1/I_6 = k_6 K_{6B} \quad (37)$$

Благодаря сходству передвижения компонента в биоплёнках и неподвижных осадочных породах, информация о параметрах, контролирующих проводимость биоплёнки, может быть получена из моделей, представляющих диффузию компонента в грунтовых водах. Предположив, что молекулярная диффузия является доминирующим механизмом переноса компонента и что существует мгновенное сорбционное равновесие между свя-

занным с частичками и растворённым компонентом, вертикальный поток ( $j$ ) через неподвижную осадочную породу определяется по следующему уравнению [37]:

$$j = \phi D_B / \epsilon (1+K) dC/dt \quad (38)$$

где  $\phi$  – пористость,  $\epsilon$  – извилистость диффузионного пути в осадках,  $D_B$  – молекулярный диффузионный коэффициент в свободной от частичек воде,  $K$  – общий коэффициент распределения компонента в системе осадок-вода, определяемый как соотношение концентраций сорбированного и растворённого компонента (в расчёте на общий объём осадка или воды, соответственно). Поскольку  $K_{6B}$  определяется как концентрационное соотношение сорбированного плюс растворённого компонента (в расчёте на объём биоплёнки) к растворённому компоненту (в расчёте на свободный от частичек объём воды), величина  $1+K$  определяется как:

$$1+K = K_{6B} / \phi \quad (39)$$

Объединяя уравнения (38) и (39) и предполагая линейный концентрационный градиент через биоплёнку толщиной  $\delta_6$ , поток определяемого компонента через биоплёнку можно представить в виде:

$$j = (\phi^2 D_B / \epsilon K_{6B} \delta_6) \Delta C = k_6 \Delta C \quad (40)$$

Из уравнения (40) следует, что проводимость биоплёнки определяется как:

$$1/I_6 = \phi^2 D_B / \epsilon \delta_6 \quad (41)$$

Уравнение (41) указывает на то, что биоплёнка ведёт себя аналогично неподвижному водному слою с сопротивлением, не зависящим от коэффициента распределения компонента в системе биоплёнка-вода. В случае, когда скорость роста биоплёнки и скорость диффузии компонентов являются близкими величинами, такая идеализированная модель перестает работать. Следует ожидать, что процесс движения компонента к мембране в случае высоко гидрофобных соединений будет происходить гораздо сложнее, чем в случае менее гидрофобных (более подвижных) соединений. Кроме того, уравнение (41) не сможет предсказать передвижение компонентов в биоплёнке с ощутимой популяцией биовидов из-за сложности происходящих в ней процессов, влияющих на диффузию компонентов.

Изменение скорости пробоотбора ( $R_{\Pi\text{биоп}} / R_{\Pi\text{небиоп}}$ ) существенно не зависит от степени

гидрофобности соединений с  $\log K_{ОВ}$  в пределах 4,5–7. Первоначальное резкое падение соотношения  $R_{Пбиоп} / R_{Пнебиоп}$  в случае ПАУ с  $\log K_{ОВ}$  ниже 4,5 является показателем того, что влияние контролируемого мембраной пробоотбора сокращается и возрастает влияние водного пограничного слоя и биоплёнки. Уменьшение скоростей пробоотбора в 3 раза благодаря биообрастанию является довольно ощутимым. В этом случае следует также ожидать аналогичного уменьшения скорости удаления (вымывания) референсных соединений из пассивного образца, хотя существует ограниченное число экспериментальных данных, подтверждающих это предположение. Хакинс [23, 38] показал, что в случае ППМУ с биоплёнками скорости пробоотбора, оценённые из данных для референсных соединений (дейтерированных аценафтена, фенантрена и пирена), в 1,5 раза отличались от скоростей пробоотбора соответствующих природных соединений.

## Заключение

Таким образом, ППМУ не являются универсальными пробоотборниками органических веществ, хотя они и аккумулируют широкий спектр гидрофобных органических соединений. Селективность ППМУ ограничивается пропускной способностью ПНД мембраны и полярностью среды.

Важное значение при использовании ППМУ имеет среда пробоотбора. Оценка концентраций загрязняющих компонентов в окружающей среде на основе их содержания в ППМУ существенно различается в зависимости от характеристик пробоотборных сред.

Важное допущение метода пассивного пробоотбора с помощью ППМУ состоит в том, что процесс пробоотбора существенно не изменяет концентрацию компонента в окружающей среде. Это допущение является фундаментальным при использовании математических моделей для экстраполяции концентраций.

ППМУ позволяют проводить довольно правильную оценку усреднённой во времени концентрации растворённых компонентов. Процесс пробоотбора с помощью ППМУ является кинетическим процессом первого порядка. В случае диффузии следовых количеств гидрофобных органических соединений через мембраны ППМУ и ассоциированные с ними пограничные слои применим первый закон Фика.

Аккумуляция компонента из пробоотборной среды с помощью ППМУ может соответ-

ствовать линейной, криволинейной или равновесной стадиям пробоотбора в зависимости от типа компонента, условий окружающей среды и продолжительности экспозиции. Каждая из этих стадий пробоотбора характеризуется своим набором количественных характеристик, используемых для расчёта концентрации определяемого компонента в экспозиционной среде на основе его количества, аккумулированного в ППМУ.

Данные, полученные при использовании ППМУ, заполняют пробел между оценками экспозиции, основанными на непосредственном аналитическом определении общего содержания загрязнителей в воде и определением загрязнителей, присутствующих в биологических организмах (биомониторингом). ППМУ обеспечивают биоимитационный подход (т.е. имитируют более комплексный биологический процесс) при определении концентраций ГОВ в окружающей среде и их источников. Степень аккумуляции загрязнителей в ППМУ отражает их биологическую доступность в окружающей среде. Концентрации загрязняющих компонентов, оценённые с помощью ППМУ, можно легко сравнить с данными токсикологического анализа воды (обычно основанными на концентрациях растворённой фазы компонентов), а экстракты ППМУ можно использовать для оценки токсичности гидрофобных органических веществ с помощью биологических тестов.

## Литература

1. Rogers C.E. Permeation of gases vapours in polymers // In Polymer Permeability. Comyn J. Ed. Elsevier Applied Science LTD: London, England. 1985. P. 11-73.
2. Comyn J. Polymer Permeability // Elsevier Applied Science LTD: London, England. 1985. P. 60.
3. Opperhuizen A. Relationship between bioconcentration in fish and steric factors of hydrophobic chemicals / van der Velde E.W., Gobas F.A.P.C., Liem A.K.D., van der Steen J.M.D., Hutzinger O. // Chemosphere. 1985. V. 14. P. 1871-1896.
4. Ellis G.E. Evaluation of lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi River / Huckins J.N., Rostad C.E., Schmitt C.J., Petty J.D., MacCarthy P. // Environ. Toxicol. Chem. 1995. V. 14. P. 1875-1884.
5. Huckins J.N. Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in

- water / Petty J.D., Orazio C.E., Lebo J.A., Clark R.C., Gibson V.L., Gala W.R., Echols K.R. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 3918-3923.
6. Brown R.A. Fate and effects of polynuclear aromatic hydrocarbons in the aquatic environment // Report No. 4297. American Petroleum Institute (API). Washington, DC. 1978. P. 54.
7. Alvarez D.A. Development of passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments / Petty J.D., Huckins J.N., Jones-Lepp T.L., Getting D.C., Goddard J.P., Manahan S.E. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2004. V. 23. P. 1640-1648.
8. McCarthy K.A. Evaluation of persistent hydrophobic organic compounds in the Columbia River Basin using semipermeable membrane devices / Gale R.W. // *Hydrol. Process.* 2001. V. 15. P. 1271-1283.
9. Booij K. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive samplers / Smedes F., van Weerlee E.M. // *Chemosphere.* 2002. V. 46. P. 1157-1161.
10. Booij K. Dissolved PCBs, PAHs and HCB in pore waters and overlying waters of contaminated harbor sediments / Hoedemaker J.R., Bakker J.F. // *Environ. Sci. Technol.* 2003b. V. 37. P. 4213-4220.
11. Huckins J.N. Overview and comparison of lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) and oysters (*Crassostrea gigas*) for assessing chemical exposure / Prest H.F., Petty J.D., Lebo J.A., Hodgins M.M., Clark R.C., Alvarez D.A., Gala W.R., Steen A., Gale R.W. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2004. V. 23. P. 1617-1628.
12. Connell D.W. Bioaccumulation of xenobiotic compounds // CRC Press: Boca Raton, FL. 1990. P. 23.
13. Meadows J.C. Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*) / Echols K.R., Huckins J.N., Borsuk F.A., Carline R.F., Tillitt D.E. // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 1847-1852.
14. Huckins J.N. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water / Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 2489-2496.
15. Fowler W.K. Fundamentals of passive vapor sampling // *Am. Lab.* 14. 1982. P. 80-87.
16. Cao X-L. Determination of specific retention volumes at 200 C for hydrocarbons on microporous carbons // *J.Chromatogr.* 1991. V. 586. P. 161-165.
17. Flynn G.L. Correlation and prediction of mass transport across membranes I: Influence of alkyl chain length on flux-determining properties of barrier and diffusant / Yalkowsky S.H. // *J.Pharm.Sci.* 1972. V. 61. P. 838-852.
18. Hofmans H.E. Numerical modeling of the exchange kinetics of semipermeable membrane devices // MSc Thesis. Netherlands Institute for Sea Research: Den Burg. The Netherlands. 1998. P. 52.
19. Gale R.W. Three-compartment model for contaminant accumulation by semipermeable membrane devices // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 2292-2300.
20. Booij K. Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes / Hofmans H.E., Fischer C.V., van Weerlee E.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 361-366.
21. Booij K. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards / Sleiderink H.M., Smedes F. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1998. V. 17. P. 1236-1245.
22. Ockenden W.A. Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: Application to PCBs / Corrigan B.P., Howsam M., Jones K.C. // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4536-4543.
23. Huckins J.N. A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants / Petty J.D., Prest H.F., Clark R.C., Alvarez D.A., Orazio C.E., Lebo J.A., Cranor W.L., Johnson B.T. // Publication No. 4690. American petroleum institute (API): Washington. DC. 2002. PP. 10-15, 30-38.
24. Landrum P.F. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to



- Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters / Nihart S.R., Eadie B.J., Gardner W.S. // *Environ. Sci. Technol.* 1984. V. 18. P. 187-192.
25. Mackay D. Unraveling the Choreography of Contaminant Kinetics: Approaches to Quantifying the Uptake of Chemicals by Organisms. In *Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions* / Hamelink J.L., Landrum P.F., Bergman H.L., Benson W. Eds. // CRC Press: Boca Raton, FL. 1994. P. 171-177.
26. Burkhard L.P. Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 4663-4668.
27. Huckins J.N. Development of the permeability/performance reference compound (PRC) approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices (SPMDs) / Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F.V., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 85-91.
28. Luellen D.R. Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for polycyclic aromatic hydrocarbons in water / Shea D. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 1791-1797.
29. Rantalainen A-L. Uptake rates of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment / Cretney W., Ikonomou M.G. // *Chemosphere.* 2000. V. 40. P. 147-158.
30. Sabaliunas D. Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: a laboratory test and field verification / Södergren A. // *Environ. Pollut.* 1997. V. 96. P. 195-205.
31. Vrana B. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: Impact of hydrodynamics / Schürmann G. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 290-296.
32. Lefkovitz L. The use of polyethylene alone to predict dissolved-phase organics in the Columbia river / Crecelius E., McElroy N. // Presented at the 17th annual meeting Society of Environmental Toxicology Chemistry. Washington, D.C. November 17-21. 1996. P. 30.
33. Reynolds G.W. Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater / Hoff J.T., Gillham G.W. // *Environ. Sci. Technol.* 1990. V. 24. P. 135-140.
34. Chiou C.T. Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factors // *Environ. Sci. Technol.* 1985. V. 19. P. 57-62.
35. Huckins J.N. Monitors of organic chemicals in the environment. *Semipermeable Membrane Devices* / Petty J.D., Booij K. // Springer Science+Business Media, LLC. NY. 10013. USA. 2006. P. 80.
36. Banerjee S. Bioconcentration factors and lipid solubility / Baughman G.L. // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V.25. P. 536-539.
37. Berner R.A. *Early Diagenesis. A Theoretical Approach.* Princeton University Press: Princeton, NJ. 1980. P. 47.
38. Huckins J.N. Semipermeable membrane device (SPMD) sampling rates for trace organic contaminants in air and water / Petty J.D., Orazio C.E., Zajicek J.L., Gibson V.L., Clark R.C., Echols K.R. // Abstracts of the 15th Annual Meeting of Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Denver, CO. Abstract MB01. 1994. P. 23.



T.V. Komarova

## SEMI-PERMEABLE MEMBRANE DEVICES TO ASSESS CONCENTRATION OF HYDROPHOBIC ORGANIC COMPOUNDS

Theoretical aspects of the use of semi-permeable membrane devices to assess the average concentration of

dissolved forms of hydrophobic organic compounds for the time of exposure to the environment.

**Key words:** semi-permeable membrane, average concentration, hydrophobic organic compounds.



# Пространственное РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТТРАНСФОРМИРУЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССЕ БИОФИЛЬТРАЦИИ **СТОЧНЫХ ВОД**

**Представлены результаты идентификации микроорганизмов, участвующих в процессах биотрансформации соединений азота в объеме биофильтрационной системы при биофильтрации коммунально-бытового стока. Качественно и количественно идентифицированы нитрифицирующие, денитрифицирующие и анаммокс-бактерии. Проанализирована корреляция микробного состава микробиоценоза с особенностями потребления субстрата.**

## Введение

**В** настоящее время проблема удаления биогенных элементов из коммунально-бытовых сточных вод остается весьма актуальной. При этом в компактных, модульных системах водоочистки предпочтение отдается биофильтрационным системам благодаря возможности создания в них условий, благоприятных для протекания разнообразных биотрансформаций, в частности, как аэробных, так и анаэробных процессов. Последнее особенно актуально для биотрансформации соединений азота, поскольку для удаления азота ключевым процессом является нитрификация с окислением аммонийного азота в нитриты и нитраты в аэробных условиях с их последующим восстановлением в анаэробных или анаэробных условиях.

Микробиоценоз очистного сооружения является ключевым элементом, определяющим эффективность биологической очистки. Поэтому анализ развития различных групп микроорганизмов в биоценозе очистного сооружения и выявление закономерностей процессов биологического превращения субстрата являются приоритетными направлениями в области исследования процессов очистки сточных вод.

**Т.В. Кирилина\***,  
кандидат технических наук, ассистент кафедры промышленной биотехнологии, ГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

**А.С. Сироткин**,  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленной биотехнологии, ГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

В соответствии с этим цель работы заключалась в выявлении закономерностей распределения микроорганизмов, участвующих в биотрансформации соединений азота, в процессе биофильтрации в объеме биофильтрационной системы и их корреляции с особенностями потребления субстрата.

Метод флуоресцентной *in-situ* гибридизации (FISH), основанный на связывании специфических флуоресцентно окрашенных олигонуклеотидных зондов с комплементарными участками 16S или 23S рРНК биологических объектов, является полезным инструментом для идентификации микроорганизмов в составе микробиоценоза очистных сооружений [1].

## Материалы и методы исследования

**Э**кспериментальные исследования проводились на базе трех последовательно соединенных биофильтров (рис. 1). Биофильтры представляли собой выполненные из органического стекла цилиндрические резервуары высотой 250 мм и внутренним диаметром 90 мм, оснащенные индивидуальными системами аэрации. Нижняя и верхняя части биофильтров оставались свободными от загрузки керамзитом, что обуславливало простоту отбора проб образцов биомассы.

Непрерывный процесс биофильтрации продолжался на протяжении более 120 сут. Гидравлическое время пребывания сточной воды в системе поддерживалось в диапазоне от 6 до 7 ч [2].

Осуществлялась аэрация всех биофильтров. Концентрация растворенного кислорода составляла в среднем 1,0 мг/дм<sup>3</sup>, 3,0 мг/дм<sup>3</sup>

\* Адрес для корреспонденции: tvkirilina@gmail.com

и 3,5 мг/дм<sup>3</sup> на выходе из 1-го, 2-го и 3-го биофильтров, соответственно.

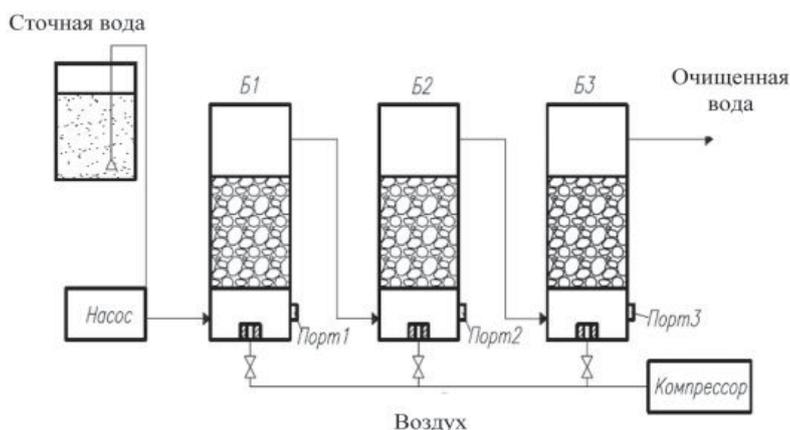
Инокуляция и накопление биомассы на керамзите осуществлялись выдерживанием загрузочного материала в сточной воде городских очистных сооружений в среднем в течение 10 сут. В последующие сутки в биофильтр подавался модельный раствор сточной воды, основные компоненты которого соответствовали характеристике сточной воды (табл. 1) [3].

В процессе непрерывной биофильтрации периодически проводился отбор проб мик-

**М. Денеке,**  
доктор наук,  
руководитель  
научной группы  
водоподготовки  
и водоотведения  
строительного  
отделения факультета  
инженерных наук,  
Университет  
Дуйсбург-Эссен  
(Германия)

робных пленок из биофильтров для последующей идентификации микроорганизмов в их составе. Идентификация микроорганизмов в составе биопленок производилась методом флуоресцентной *in-situ* гибридизации [1]. Для идентификации нитрифицирующих, денитрифицирующих и анаммокс-бактерий использовались генные зонды, указанные в табл. 2 [4].

Для контроля всей совокупности микробных клеток в образцах биопленки использовалось окрашивание раствором 4',6'-диамидино-2-фенилиндолдигидрохлорида (DAPI). Контролируемые показатели потребления субстрата и накопления продуктов метаболизма оценивались по изменению концентрации аммонийного азота, азота нитритов и нитратов. В экспериментах использовались стандартные методы определения вышеуказанных показателей.



**Рис. 1.** Экспериментальная биофильтрационная установка, Б1, Б2, Б3 – биофильтры.

**Таблица 1**

Характеристика сточной воды и ее модельного раствора

Показатель	Сточная вода	Модельный раствор
pH	6,7-7,5	6,7-7,5
ХПК	100-160	100-340
БПК <sub>5</sub> *	65-80	65 до 225
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	18,1-38,5	12,1-40,0
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	не более 1,2	не обнаружено
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	0,3-2,2	не более 2,2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	5,7-10,2	8,4-13,4

\* БПК<sub>5</sub> = 0,7 БПК<sub>полн</sub>

**Таблица 2**

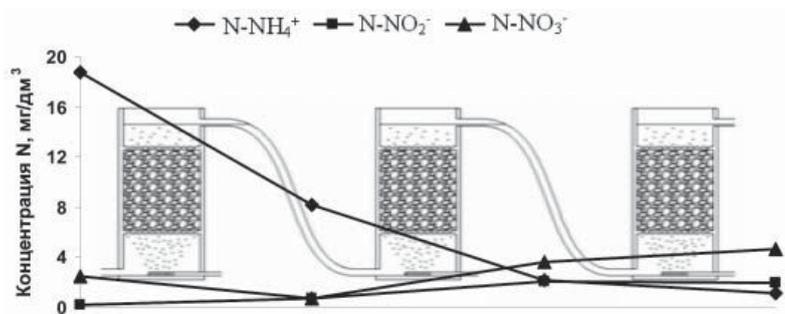
Перечень и характеристика использованных генных зондов

Наименование зонда	Последовательность нуклеотидов 3'-5'	Определяемые микроорганизмы
Nso 1225	CGC CAT TGT ATT ACG TGT GA	все аммонийокисляющие -протеобактерии
Nso 190	CGA TCC CCT GCT TTT CTC C	
Ntspa 712	CGT CTT CGC CAC CGG CCT TCC	p. Nitrospirae
NIT3	CCT GTG CTC CAT GCT CCG	p. Nitrobacter
Curvi 997	CTC TGG TAA CTT CCG TAC	p. Curvibacter
AZA 645	GCC GTA CTC TAG CCG TGC	p. Azoarcus
Amx 368	CCT TTC GGG CAT TGC GAA	все Anammox-бактерии
Amx 820	AAA ACC CCT CTA CTT AGT GCC C	Brocadia anammoxidans, Kuenenia stuttgartiensis

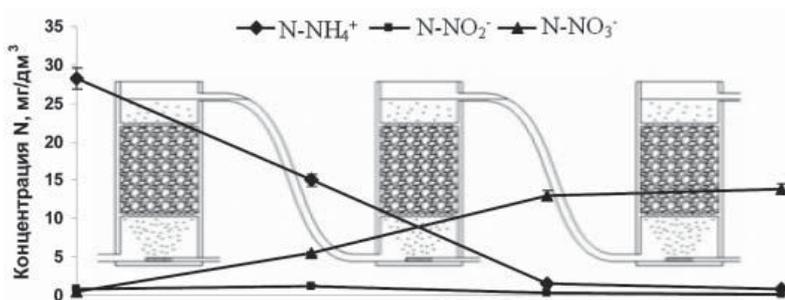
## Результаты и их обсуждение

**В** процессе экспериментальных исследований в составе биопленок системы трех последовательных биофильтров было выявлено наличие аммонийокисляющих β-протеобактерий, нитритоокисляющих бактерий р. *Nitrospira*, денитрифицирующих бактерий рр. *Curvibacter*, *Azoarcus*, а также анаммокс-бактерий *Brocadia anammoxidans* и *Kuenenia stuttgartiensis*. При этом количество бактерий и форма их существования изменялась и в объеме системы биофильтров и в процессе непрерывной биофильтрации, коррелируя с эффективностью потребления субстрата и накоплением продуктов метаболизма.

На начальном этапе экспериментальных исследований, в период первоначального накопления биомассы в системе была отмечена высокая эффективность удаления аммонийного азота (рис. 2). При этом 58 % от удаляемого количества аммонийного



**Рис. 2.** Кинетика концентрации азота на 12 сут непрерывной биофильтрации.



**Рис. 3.** Кинетика концентрации азота на 118 сут непрерывной биофильтрации.

азота потреблялось гетеротрофным микробиоценозом 1-го биофильтра для клеточного роста, о чем свидетельствовало отсутствие продуктов нитрификации после прохождения этого биофильтра в данный период.

На заключительном этапе 120-ти суточной биофильтрации, по мере адаптации микроорганизмов к условиям, в процессах удаления аммонийного азота в равной степени участвует микробиоценоз 1-го и 2-го биофильтров. При этом если на протяжении всего процесса непрерывной биофильтрации нитриты и нитраты были обнаружены в воде после 2-го и 3-го биофильтров, то накопление азота нитратов в количестве более чем 5 мг/дм<sup>3</sup> уже после прохождения 1-го биофильтра начиная с 118 сут свидетельствует о смещении зон развития нитрифицирующего микробиоценоза на ранние этапы биофильтрации (рис. 3).

#### Качественный анализ образцов биопленок биофильтрационной системы

##### Нитрифицирующие бактерии

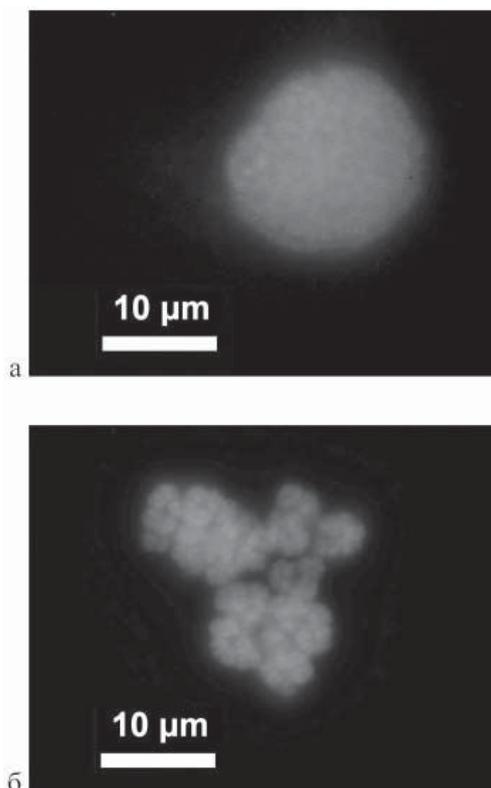
Аммонийокисляющие бактерии (АОБ) представлены, главным образом, сферическими компактными микробными агрегатами бактерий р. *Nitrosomonas* (рис. 4 а), которые, согласно литературным данным, являются доминирующими нитрификаторами, окисляющими аммонийный азот, в системах очистки сточных вод [4].

В составе биопленок на протяжении всего эксперимента не было идентифицировано нитритоокисляющих бактерий (НОБ) р. *Nitrobacter*, что согласуется с информацией о незначительном вкладе бактерий этого рода в процессы очистки коммунально-бытовых стоков [4]. Бактерии р. *Nitrospira* были обнаружены в составе микробных агрегатов сферической и неправильной форм, часть из которых была пронизана узкими «каналами» (рис. 4 б).

Диаметр клеточных агрегатов АОБ, обнаруженных в составе образцов биопленок, культивированных в непрерывном процессе биофильтрации сточных вод, изменялся в диапазоне от 4 мкм до 35 мкм; НОБ – от 4 мкм до 18 мкм (табл. 3).

Обнаружено, что в процессе длительной биофильтрации в 1-м биофильтре количество микробных агрегатов АОБ изменилось от одиночных агрегатов на начальном этапе биофильтрации (12 сут) до их скоплений на последующих этапах, что коррелирует с данными об удалении аммонийного азота, являющегося субстратом для АОБ, и накоплении продуктов их метаболизма – азота нитритов в этот период (рис. 2, 3). При этом наблюдалось увеличение размеров агрегатов в среднем в 3 раза (табл. 3).

Нитритоокисляющие бактерии в составе биопленок этого биофильтра на протяжении



**Рис. 4.** Клеточный агрегат: а – АОБ р. *Nitrosomonas*, зонд Nso 1225 (Cy3, красный); б – НОБ р. *Nitrospira*, зонд Ntspa 712 (Cy3, красный).

всего процесса биофильтрации были обнаружены в составе скоплений микробных агрегатов, размеры которых в процессе биофильтрации увеличились в 2 раза от размеров на начальном этапе (табл. 3).

На протяжении 120-ти суточного процесса непрерывной биофильтрации максимальное количество клеточных агрегатах АОБ и НОБ было идентифицировано в составе биоценоза образцов биопленок 2-го биофильтра, о чем свидетельствует и эффективность удаления аммонийного азота и азота нитритов в этом биофилт্রে. На протяжении всего эксперимента АОБ были обнаружены в составе скоплений крупных (табл. 3) агрегатов, размеры которых в процессе эксперимента увеличивались в среднем в 2 раза. Размеры микробных агрегатов НОБ уменьшились относительно обнаруженных на начальном этапе в среднем в 2 раза, но их количество увеличилось в десятки раз.

В 3-м биофилт্রে в течение 40 сут от начала биофильтрации наблюдалось увеличение размеров микробных агрегатов АОБ и НОБ в среднем в 1,5 раза. В последующие сутки были обнаружены лишь отдельные мелкие агрегаты (до 4 мкм) и бактериальные клетки. Данный факт обусловлен ингибированием нитрификаторов 3-го биофильтра продуктами нитрификации, активно протекающим во 2-м биофилт্রে (рис. 3) и обуславливающим снижение рН сточной воды, поступающей в 3-й биофилтър, до 5,8 при увеличении нагрузки по аммонийному азоту с 20 мг/дм<sup>3</sup> до 30 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 2. 3).

В составе образцов биопленок 3-го биофильтра количество нитрификаторов уменьшалось в процессе эксперимента. Так, в начале исследований АОБ и НОБ были представлены скоплениями крупных микробных агрегатов, а на завершающем этапе – отдельными бактериальными клетками и небольшими одиночными агрегатами.

#### Денитрифицирующие бактерии

Согласно экспериментальным результатам, на 12 сут непрерывной биофильтрации в системе трех биофильтров были идентифицированы отдельные бактериальные клетки денитрификаторов р. *Curvibacter*. Начиная с 43 сут биофильтрации в объеме биомассы системы трех биофильтров были обнаружены денитрифицирующие бактерии рр. *Curvibacter*, *Azoarcus*.

Бактерии р. *Curvibacter* представлены как отдельными бактериальными клетками, так и клеточными агрегатами (рис. 5 а). Бактерии р. *Azoarcus* обнаружены, главным образом, в форме отдельных бактериальных клеток (рис. 5 б).

Таблица 3

Идентификация нитрифицирующих бактерий в процессе биофильтрации сточной воды

Бактерии	Место отбора образцов биопленки	Форма существования микробных клеток		
		Отдельные клетки	Микробные агрегаты	
			Диаметр, мкм	Скопления/одиночные
12 сут непрерывного процесса биофильтрации сточной воды				
р. <i>Nitrosomonas</i>	1 биофилтър	-	до 5	одиночные
	2 биофилтър	-	до 16	скопления
	3 биофилтър	-	до 12	скопления
р. <i>Nitrospira</i>	1 биофилтър	-	до 8	скопления
	2 биофилтър	-	до 18	скопления
	3 биофилтър	-	до 11	скопления
43 сут непрерывного процесса биофильтрации сточной воды				
р. <i>Nitrosomonas</i>	1 биофилтър	-	до 4	скопления
	2 биофилтър	-	до 18	скопления
	3 биофилтър	-	до 20	одиночные
р. <i>Nitrospira</i>	1 биофилтър	-	до 14	скопления
	2 биофилтър	-	до 10	одиночные
	3 биофилтър	+	-	-
84 сут непрерывного процесса биофильтрации сточной воды				
р. <i>Nitrosomonas</i>	1 биофилтър	-	до 10	скопления
	2 биофилтър	-	до 30	скопления
	3 биофилтър	+	до 4	-
р. <i>Nitrospira</i>	1 биофилтър	-	до 4	скопления
	2 биофилтър	-	до 10	скопления
	3 биофилтър	-	до 9	скопления
118 сут непрерывного процесса биофильтрации сточной воды				
р. <i>Nitrosomonas</i>	1 биофилтър	-	до 15	скопления
	2 биофилтър	-	до 35	скопления
	3 биофилтър	+	до 4	одиночные
р. <i>Nitrospira</i>	1 биофилтър	-	до 17	скопления
	2 биофилтър	-	до 12	скопления
	3 биофилтър	+	до 4	-

### Анаммокс-бактерии

Отдельные бактериальные клетки *Brocadia anammoxidans* и *Kuenenia stuttgartiensis* были обнаружены в составе биоценоза биопленок всех трех биофильтров экспериментальной системы. Бактериальные клетки имеют характерную для анаммокс-бактерий «бубликообразную» форму (рис. 6). На завершающем этапе экспериментальных исследований, в частности, начиная с 84 сут биофильтрации в биоценозе образцов биопленок 3-го биофильтра не было идентифицировано анаммокс-бактерий.

### Количественный анализ образцов биопленок биофильтрационной системы

Результаты подсчета всей совокупности бактериальных клеток в составе биоценоза образцов биопленок, иммобилизованных на поверхности керамзита, биофильтрационной системы на 70 сут непрерывного эксперимента представлены на рис. 7.

Результаты определения количественного состава азоттрансформирующих микроорганизмов по результатам FISH-анализа, представлены на рис. 8.

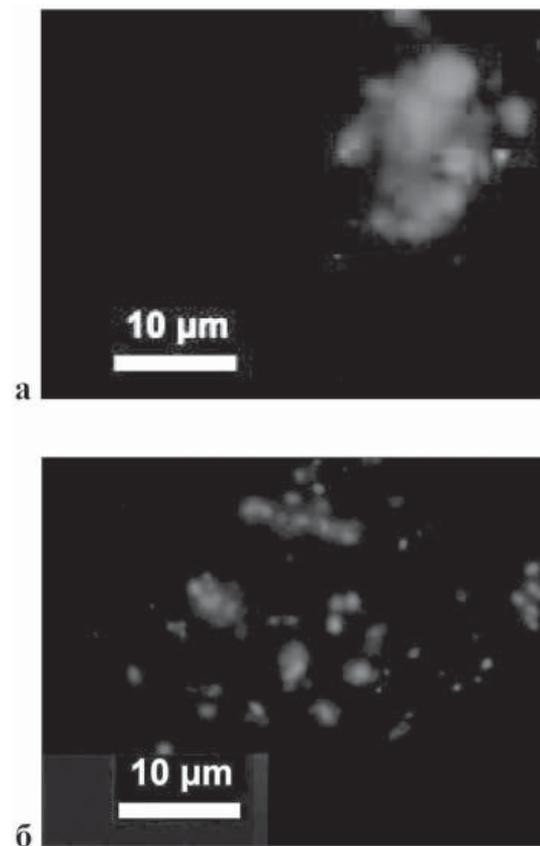


Рис. 5. Денитрифицирующие бактерии в составе образцов биопленок 2-го биофильтра на 43 сут непрерывной биофильтрации: а – р. *Curvibacter*, зонд Curvi 997 (СуЗ, красный); б – р. *Azoarcus*, зонд AZA 645 (СуЗ, красный).

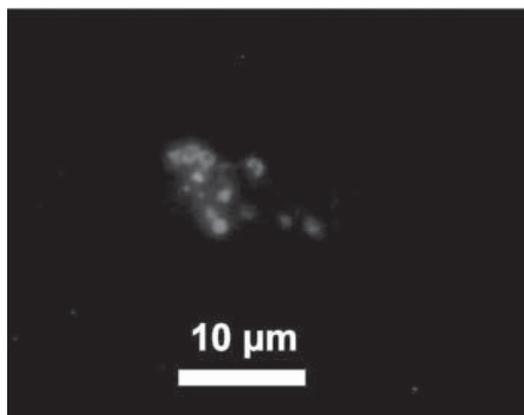


Рис. 6. Анаммокс-бактерии в составе образцов биопленок 2-го биофильтра на 84 сут непрерывной биофильтрации, зонд Amx 820 (СуЗ, красный).

Результаты количественной идентификации свидетельствуют о том, что численность нитрифицирующих бактерий (рис. 8) на порядок ниже, чем гетеротрофных бактерий (рис. 7), а количество НОБ в системе превосходит количество АОБ в среднем в 4,5 раза (рис. 8). Полученные данные наглядно подтверждают известный факт лимитирования процесса нитрификации 1-й стадией с окислением аммонийного азота в азот нитритов за счет меньшей чувствительности нитритоокисляющих бактерий к токсикантам и более высокой скорости роста [5]. При этом наибольшее количество АОБ и НОБ обнаружено во

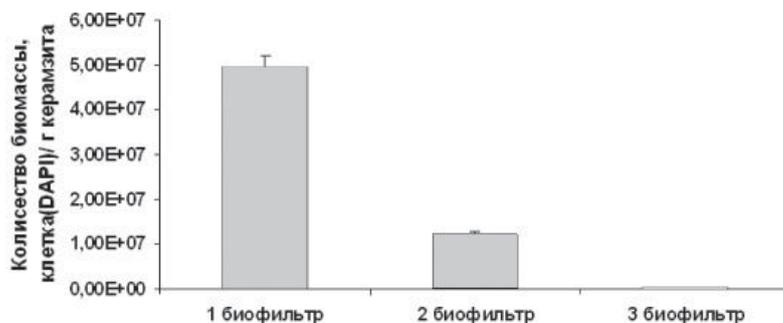


Рис. 7. Количество микробных клеток в составе образцов биопленок системы трех биофильтров.

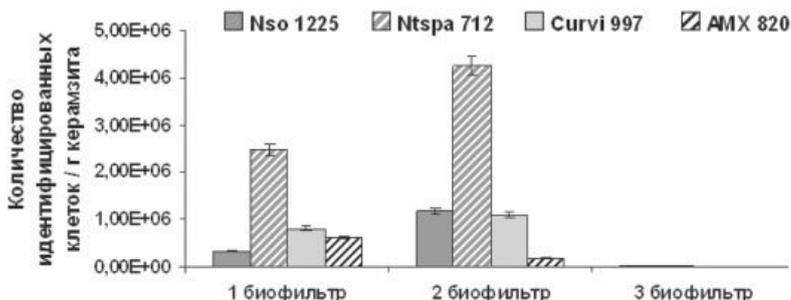


Рис. 8. Количество клеток нитрифицирующих, денитрифицирующих и анаммокс-бактерий в составе образцов биопленок системы трех биофильтров.

2-м биофилтре, что согласуется с результатами удаления аммонийного азота и накопления азота нитратов в этот период.

Количество денитрифицирующих бактерий было практически одинаково в 1-м и 2-м биофилтрах, что связано с наличием анаэробных микрозон в объеме биопленок этих реакторов, доступности органических веществ и нитратов. В целом, количество денитрификаторов рр. *Curvibacter*, *Azoarcus* в системе уступает количеству нитрификаторов рр. *Nitrosomonas*, *Nitrospira* в 2 раза.

Наибольшее количество анаммокс-бактерий обнаружено в составе образцов биопленок 1-го биофилтра, что связано с присутствием, главным образом, в этом реакторе, в объеме развитой гетеротрофной биопленки анаэробных микрозон, необходимых для существования этих бактерий. При этом в системе в целом анаммокс-бактерий в 4,2 раза меньше, чем денитрификаторов.

Незначительное количество бактериальных клеток характеризует 3-й биофилтр. При этом количество в нём АОБ, НОБ, денитрифицирующих и анаммокс-бактерий оценочно составляло 6 %, 15 %, 5 % и 1 %, соответственно, от общего количества клеток (рис. 7).

## Заключение

Таким образом, проанализировано пространственное распределение авто- и гетеротрофных азототрансформирующих микроорганизмов в объеме биофилтрационной системы в процессе биофилтрации. В условиях аэрируемой биофилтрации наряду с нитрифицирующими бактериями качественно и количественно идентифицированы анаэробные микроорганизмы – денитрифицирующие и анаммокс-бактерии, участвующие

## Ключевые слова:

биофилтрация, соединения азота, азототрансформирующие

щие в процессах комплексной биотрансформации соединений азота.

*Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки Российской Федерации «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 гг.)» и научно-исследовательской стипендии Германской службы академических обменов (DAAD) (2010-2011 гг.).*

## Литература

1. Pernthaler J. Fluorescence in situ hybridization. Method in microbiology: marine microbiology / J. Pernthaler, F.O. Glöckner, W. Schönhuber, R. Amann. London, 2002. 127 p.
2. Кирилина Т.В. Биофилтрация сточных вод для комплексного удаления органических веществ и аммонийного азота / Т.В. Кирилина, А.С. Сироткин, Г.И. Шагинурова, Л.И. Сейтвапова // Экология и промышленность России. 2010. № 9. С. 14-17.
3. Кирилина Т.В. Оценка условий процесса биофилтрации сточных вод для глубокого удаления соединений азота и фосфора / Т.В. Кирилина, А.С. Сироткин, Л.И. Сейтвапова, Т.Х. Чан, Н.Х.К. Он // Вода: химия и экология. 2011. № 1. С. 24-28.
4. Nielsen P.H. FISH Handbook for Biological Wastewater Treatment. Identification and quantification of microorganisms in activated sludge and biofilms by FISH / P.H. Nielsen, H. Daims, H. Lemmer. London: IWA Publishing, 2009. 123 p.
5. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос, 2003. 512 с.

T.V. Kirilina, A.S. Sirotkin, M. Deneke

## NITROGEN TRANSFORMING MICROORGANISMS IN WATER BIOFILTRATION

Data on microorganism identification in the process of nitrogen biotransformation in bulk of biofiltration in household stream flow have been presented in the article. Nitrifying, denitrifying, and anammox-

bacteria have been qualitatively and quantitatively identified. The correlation between the microbial composition of the microbiota with the consumption patterns of the substrate has been analyzed.

**Key words:** biofiltration, nitrogen compounds, nitrogen transforming microorganisms, fluorescence in-situ, hybridization

# ИЗУЧЕНИЕ фиторемедиационного ПОТЕНЦИАЛА ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ *Lilaeopsis brasiliensis* и *Utricularia gibba*

**Изучены изменения концентраций тяжелых металлов в растворах экспериментальных систем. Концентрации тяжелых металлов (Zn, Cu, Pb, Cd) измеряли методом инверсионной вольтамперометрии. После двух суток инкубации, концентрации тяжелых металлов во всех микрокосмах с макрофитами (*Lilaeopsis brasiliensis*, *Utricularia gibba*) уменьшались.**

## Введение

**И**сследование антропогенных воздействий на водные экосистемы – одно из важнейших направлений современной науки, необходимых для устойчивого социально-экономического развития и экологической безопасности. Среди потенциально опасных воздействий на водные экосистемы – загрязнение их химическими веществами [1-5].

При анализе проблем химического загрязнения водоемов и водотоков среди важнейших загрязняющих веществ с полным основанием рассматривают тяжелые металлы (ТМ), пестициды, нефтепродукты, хлорорганические соединения и ряд других веществ, которые являются приоритетными при экологическом и гидробиологическом мониторинге [1, 3, 5].

В последнее время все острее стоит проблема загрязнения окружающей среды вредными компонентами. К их числу прежде всего относятся некоторые ТМ [1, 4-6]. Было установлено, что основным путем (до 70 %) поступления их в организм человека являются пищевые продукты [5].

Вследствие антропогенного влияния в окружающую среду, и в частности в пресноводные системы, в глобальном масштабе поступают большие количества токсичных металлов, включая особо опасные: Hg, Cu, Zn, Pb, Cd и др. [1-4].

Ранее были опубликованы работы по изучению взаимодействия ТМ с водными макрофитами [4].

**В.А. Поклонов\***,

аспирант  
биологического  
факультета, ГОУ ВПО  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова

**С.А. Котелевцев,**

доктор биол. наук,  
ведущий научный  
сотрудник  
биологического  
факультета, ГОУ ВПО  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова

**Т.В. Шестакова,**

кандидат химических  
наук, старший  
научный сотрудник  
геологического  
факультета, ГОУ ВПО  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова



Цель работы – изучить фиторемедиационный потенциал двух видов макрофитов в микрокосмах с ТМ.

## Материалы и методы исследования

**В** работе использовали два вида макрофитов: лилеопсис бразильский (*Lilaeopsis brasiliensis* Affolter) и пузырчатку горбатую (*Utricularia gibba* Linne).

Использован исходный раствор металлов следующего состава: Zn (3 мг/л), Cu (3 мг/л), Pb (0,2 мг/л), Cd (0,1 мг/л); pH раствора 6,5.

Температура растворов в микрокосмах во время эксперимента составляла  $20,5 \pm 2,5$  °С. Были созданы семь микрокосмов. Из них 3 микрокосма содержали *Lilaeopsis brasiliensis*, 3 микрокосма – *Utricularia gibba* и один микрокосм был без растений, но с раствором ТМ. (табл. 1). В микрокосмы добавляли растворы ТМ (начальные концентрации в микрокосмах: Zn 3 мг/л, Cu 3 мг/л, Pb 0,2 мг/л, Cd 0,1 мг/л). В микрокосме без растений тоже содержался этот раствор. Во всех мик-

\* Адрес для корреспонденции: ar55@yandex.ru

рокосмах было по 100 мл водной среды. Микрокосмы инкубировали в течение 2 сут. Из воды микрокосмов и контрольных инкубационных сосудов отбирались образцы для проведения химического анализа. За время инкубации образцы для анализа брали 3 раза – спустя 3 ч после начала инкубации, далее через 1 и 2 сут. Анализ проводился на инверсионном вольтамперометрическом анализаторе АКВ-07МК (ООО Аквилон, РФ) с трехэлектродной системой, представленной следующими электродами:

- 1) вращающийся углеситаловый измерительный электрод;
- 2) хлорсеребряный электрод сравнения, заполненный насыщенным раствором КСl;
- 3) третьим электродом служил стеклоуглеродный тигель, в котором происходил электролиз [4].

## Результаты и их обсуждение

**Н**аблюдения показали, что во время инкубации испытуемые макрофиты сохраняли жизнеспособность.

Оба вида макрофитов способствовали снижению концентрации металлов в водной среде (табл. 2 и 3). После 2 сут инкубации в микрокосмах с *L. brasiliensis* концентрация меди снижалась на 90,2 %, свинца – на 92,3%. В микрокосмах с *Utricularia gibba* концентрация меди снижалась на 88,8 %, концентрация свинца на 91,5 %. Макрофиты удаляли из воды цинк медленнее, чем остальные металлы. Удаление кадмия из воды макрофитами *L. brasiliensis* составило 71 %, *U. gibba* 68 %. Наибольшее количество цинка было удалено на 2 сут в микрокосмах с *Utricularia gibba* (70%). В микрокосм с *Lilaeopsis brasiliensis* максимальное удаление цинка было только на 40 %.

По результатам этого эксперимента можно провести ранжирование металлов по степени

### Таблица 1

Макрофиты в экспериментальных микрокосмах, сырой вес растений. Указаны виды, использованные в эксперименте

№ микрокосма	Вид растения	Биомасса растений, сырой вес, г
1	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	6,9
2	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	5,6
3	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	6,5
4	<i>Utricularia gibba</i>	4,6
5	<i>Utricularia gibba</i>	7,0
6	<i>Utricularia gibba</i>	5,0
7		0

**В.Л. Шелейковский,**  
главный специалист,  
Главный  
ботанический сад  
Российской  
академии наук

**С.А. Остроумов,**  
доктор биологических  
наук, ведущий  
научный сотрудник  
биологического  
факультета, ГОУ ВПО  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова

их удаления макрофитами из водной среды. Ниже металлы расположены в ряд в порядке, который соответствует степени снижения их концентрации в водной среде в присутствии макрофитов. Ряды начинаются со свинца, снижение концентрации которого при инкубации было максимальным.

Для *U. gibba*: Pb > Cu > Zn > Cd.

Для *L. brasiliensis*: Pb > Cu > Cd > Zn.

Таким образом, особенно яркий фиторемедиационный эффект наблюдался для свинца и меди.

Необходимо отметить, что водные растения являются важным компонентом водных экосистем, существенным для их функционирования [7]. Высшие водные растения вносят вклад в функционирование системы самоочищения воды в водных экосистемах [8-10]. Поэтому получение дополнительной информации о роли двух конкретных видов водных растений в снижении концентрации опасных загрязняющих веществ (ТМ) в воде вносит вклад в дальнейшую детализацию представлений о биотическом самоочищении воды, подтверждает теорию, сформулированную в работах [8, 10].

## Заключение

**В** условиях экспериментальных микрокосмов макрофиты *Lilaeopsis brasiliensis* и *Utricularia gibba* сохранили жизнеспособность при загрязнении водной среды растворами ТМ. Оба вида макрофитов продемонстрировали способность к эффективному удалению ТМ и могут использоваться для фиторемедиации.

Полученные результаты полезны для понимания экологической роли водных организмов – высших растений *Lilaeopsis brasiliensis* и *Utricularia gibba* при загрязнении водных экосистем ТМ для детализации теории их биотического самоочищения.



**Таблица 2**

Динамика концентраций тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd) в водной среде микрокосмов при инкубации в присутствии макрофитов двух видов

№ микрокосма	Виды макрофитов в составе микрокосмов	Концентрации тяжелых металлов, мг/л				Температура +°C	Длительность инкубации
		Cu	Zn	Pb	Cd		
7	Без макрофитов (контроль)	2,9	2,1	0,14	0,1	18	3 ч
1	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	0,9	1,43	0,09	0,06		
2	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	1	1,7	0,12	0,07		
3	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	0,8	1,9	0,1	0,06		
	Среднее значение	0,9	1,67	0,1	0,06		
4	<i>Utricularia gibba</i>	1,3	1,4	0,14	0,04		
5	<i>Utricularia gibba</i>	1,5	1,6	0,09	0,045		
6	<i>Utricularia gibba</i>	1,3	1,6	0,09	0,055		
	Среднее значение	1,36	1,53	0,1	0,04		
7	Без растений (контроль)	2,7	2	0,13	0,076		
1	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	0,57	1,34	0,09	0,058		
2	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	0,53	1,68	0,1	0,065		
3	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	0,49	1,9	0,1	0,059		
	Среднее значение	0,53	1,64	0,09	0,06		
4	<i>Utricularia gibba</i>	0,48	1,18	0,01	0,028		
5	<i>Utricularia gibba</i>	0,36	1,4	0,01	0,03		
6	<i>Utricularia gibba</i>	0,36	1,4	0,01	0,026		
	Среднее значение	0,4	1,32	0,01	0,028		
7	Без растений (контроль)	2,5	1,9	0,13	0,074	23	2 сут
1	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	0,24	0,95	0,01	0,022		
2	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	0,2	1,15	0,01	0,02		
3	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	0,25	1,36	0,01	0,021		
	Среднее значение	0,23	1,15	0,01	0,021		
4	<i>Utricularia gibba</i>	0,3	0,8	0,013	0,025		
5	<i>Utricularia gibba</i>	0,28	0,5	0,01	0,02		
6	<i>Utricularia gibba</i>	0,28	0,4	0,012	0,024		
	Среднее значение	0,28	0,56	0,011	0,023		

**Таблица 3**

Средние значения концентраций тяжелых металлов в водной среде микрокосмов после 2 сут инкубации. В качестве контроля использовали микрокосм без макрофитов (микрокосм № 7)

№ № микрокосмов	Вид макрофитов в микрокосме	Единицы измерения концентрации металлов	Концентрация тяжелых металлов (в указанных слева единицах)			
			Cu	Zn	Pb	Cd
7	Без макрофитов (контроль)	мг/л	2,5	1,9	0,13	0,074
1, 2, 3	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	мг/л	0,23	1,15	0,01	0,021
4, 5, 6	<i>Utricularia gibba</i>	мг/л	0,28	0,56	0,011	0,023
7	Без макрофитов (контроль)	% от контроля	100	100	100	100
1, 2, 3	<i>Lilaeopsis brasiliensis</i>	% от контроля	9,2	60,5	7,7	28,4
4, 5, 6	<i>Utricularia gibba</i>	% от контроля	11,2	29,5	8,5	31,1

## Литература

1. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина. М.: Наука, 2006. 261 с.
2. Остроумов С.А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. М.: МАКС Пресс, 2001. 334 с.
3. Остроумов С.А. Биологические эффекты поверхностно-активных веществ в связи с антропогенными воздействиями на биосферу. М.: МАКС Пресс, 2000. 116 с.
4. Остроумов С.А. Присутствие макрофитов в водной системе ускоряет снижение концентрации меди, свинца и других тяжелых металлов в воде / С.А. Остроумов, Т.В. Шестакова, С.В. Котелевцев, Е.А. Соломонова, Е.Г. Головня, В.А. Поклонов // Водное хозяйство России. 2009. № 2. С.60-61.
5. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов: пер.с англ. / Под ред.

## Ключевые слова:

водные макрофиты, фиторемедиация, *Lilaeopsis brasiliensis*, *Utricularia gibba*, Zn, Cu, Pb, Cd, тяжелые металлы, микрокосмы, инверсионная вольтамперометрия

- И.М. Скурихина. М.: Агропромиздат, 1985. 183 с.
6. Ягодин Б.А. Тяжелые металлы в системе почва – растение / Б.А. Ягодин, В.В. Кидин, Э.А. Цвирко, В.Н. Маркелова, С.М. Саблина // Химия в сельском хозяйстве. 1996. № 5. С 43-45.
7. Алимов А.Ф. Элементы теории функционирования водных экосистем. СПб.: Наука, 2000. 147 с.
8. Остроумов С.А. Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов. М.: МАКС Пресс, 2008. 200 с.
9. Ермаков В.В. О книге С.А.Остроумова «Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов» // Вода: химия и экология. 2009. № 8. С. 25-29.
10. Остроумов С.А. О биотическом самоочищении водных экосистем. Элементы теории // ДАН. 2004., Т. 396. С. 136-141.



V.A. Poklonov, S.A. Kotelevtsev, T.V. Shestakova, V.L. Sheleykovsky, S.A. Ostroumov

## STUDYING THE PHYTOREMEDIATION POTENTIAL OF AQUATIC PLANTS *LILAEOPSIS BRASILIENSIS* AND *UTRICULARIA GIBBA*

Changes in concentrations of heavy metals in the solutions of experimental systems have been studied. The concentrations of the heavy metals (Zn, Cu, Pb, Cd) were measured by the method of inversion

voltamperometry. After two days of incubation, the concentrations of the heavy metals in all microcosms with the macrophytes (*Lilaeopsis brasiliensis*, *Utricularia gibba*) decreased.

**Key words:** aquatic macrophytes, phytoremediation, *Lilaeopsis brasiliensis*, *Utricularia gibba*, Zn, Cu, Pb, Cd, heavy metals, microcosms, inversion voltamperometry

# КРИТЕРИИ ПОДБОРА

## ПЕНОПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Приводятся результаты оценки критериев, определяющих качество и эффективность использования пенополимерных сорбентов в процессе локализации и ликвидации аварийных разливов. Для выработки эффективного комплекса мероприятий, направленных на локализацию и ликвидацию аварийных разливов были определены базовые критерии выбора пенополимерных сорбентов. Дано подробное описание этих критериев с учетом специфики самого процесса сорбции на водной поверхности.**

### Введение

**В** результате многочисленных экспериментальных исследований было установлено, что процесс сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности различными пенополимерными сорбентами зависит от множества факторов. В совокупности все эти факторы способствовали формированию их максимально допустимой сорбционной емкости [1-4]. Поэтому возникла необходимость четкого формулирования критериев, позволяющих с максимальной эффективностью подойти к решению проблем по локализации аварийных разливов и очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. В связи с этим, для проведения эффективного и экономически оправданного комплекса работ по обеспечению оперативных мероприятий для локализации и ликвидации аварийных разливов остановимся на некоторых базовых критериях выбора пенополимерного сорбента.

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

### Результаты и их обсуждение

#### **О**писание критериев для селективного подбора сорбентов

В процессе использования сорбентов на водной поверхности требуется, чтобы сорбент был изготовлен в гранулированном виде. Это необходимо для удобства:

- ◆ перевозки сорбентов всеми видами транспорта и хранения в складских условиях;
- ◆ распыления и сбора сорбентов с водной поверхности и их регенерации.

Следует иметь в виду, что в ряде случаев в процессе транспортировки и хранения пенополимерных сорбентов они могут слеживаться и создавать тем самым определенные трудности с их распылением. Для решения проблемы слеживаемости весьма эффективным средством является использование гидроэжекторов, которые в результате высокой скорости распыления сорбентов позволяют произвести их равномерное нанесение на поверхность воды.

*Высокая плавучесть* сорбента необходима для проведения сорбции нефтепродуктов с водной поверхности и их сбора после длительной экспозиции. Длительность нахождения сорбента на водной поверхности будет зависеть от масштаба аварии, толщины слоя нефти и погодных условий. Поэтому необходимо, чтобы сорбенты обладали постоянно высокой плавучестью.

*Максимально высокая скорость сорбции* важна для проведения быстрого и оператив-

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

ного сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Дело в том, что нефть и нефтепродукты с течением времени могут растворяться в воде, а более тяжелые их фракции оседать на дно водоемов. Так, например, установлено, что с увеличением контакта от 2 до 120 ч количество растворенной нефти в воде возрастает от 0,2 до 1,4 мг/л, дизельного топлива – от 0,2 до 0,8 мг/л, а бензина А76 – от 1,4 до 11,9 мг/л. Последнее обстоятельство может привести к весьма опасным последствиям для флоры и фауны морского пространства. Поэтому, чем с большей скоростью будет протекать сорбция, тем выше будет эффективность сорбции и меньше риск экологически опасного загрязнения морей и океанов. Кроме того, высокая скорость сорбции позволяет за весьма короткий промежуток времени добиться максимальной нефтенасыщенности сорбента и тем самым повысить эффективность сорбента и свести до минимума количество используемого сорбционного материала.

*Максимально высокая сорбционная емкость* – это одна из главных характеристик сорбента, являющаяся мерой его качества и эффективности использования. Чем больше сорбционная емкость сорбента по нефти и нефтепродуктам, тем меньше сорбционного материала расходуется для ликвидации аварийного разлива. Это обстоятельство существенно сказывается на повышении эффективности и экономической целесообразности применения пенополимерных сорбентов.

*Объемная масса сорбента* для нефти и каждого типа нефтепродукта подбирается индивидуально. На основании проведенных исследований нами было установлено, что сорбция нефти и мазута наиболее эффективно протекает на сорбентах с минимальной объемной массой, равной 15-75 кг/м<sup>3</sup>. Эти сорбенты, как правило, характеризуются большим диаметром ячеек, порядка 0,75-1,0 мм, при котором достигается высокая скорость миграции сорбата в пенополимерный объем. Для компрессорного и трансформаторного масел наибольший эффект сорбции достигается на сорбентах с объемной массой 280-340 кг/м<sup>3</sup> и с диаметром ячеек 0,1-0,3 мм, а для дизельного топлива – с объемной массой, равной 480-550 кг/м<sup>3</sup>, и диаметром ячеек 0,02-0,04 мм. Последнее обстоятельство имеет важное значение, так как позволяет осуществить селективный подбор сорбента с учетом типа нефтепродукта и масштаба аварии.

*Гидрофобность* является одним из определяющих факторов, влияющих на эффективность сорбционного процесса. Поэтому при

изготовлении сорбентов в состав пенополимерной композиции вводили нефтяной битум, еще больше увеличивающий водоотталкивающие свойства сорбента. Чем больше гидрофобность сорбента, тем меньше содержание воды в сорбируемой нефти и нефтепродукте и, тем самым, выше селективность процесса сорбции. В то же время, высокая селективность процесса сорбции способствует существенному увеличению производительности технологического оборудования по нефти и нефтепродуктам, в особенности на стадии сбора и регенерации сорбента (выделения углеводорода и восстановления сорбента). Низкое содержание воды (до 5 % масс.) в составе собранного углеводорода приводит к существенному снижению суммарного объема емкостей, предназначенных для хранения собранной с поверхности воды нефти и нефтепродуктов.

*Кратность регенерации* является одним из важных технологических и качественных показателей сорбента, характеризующих эффективность и экономическую целесообразность его использования. При этом чем больше кратность регенерации, тем выше его производительность из расчета на единицу массы сорбента. При одной и той же сорбционной емкости, если кратность регенерации сорбента равен 10, то количество сорбированного 1 кг сорбента сырья ориентировочно в 8-10 раз превышает количество сорбированного продукта у сорбента одноразового использования.

*Токсичность* пенополимерного сорбента практически отсутствует. Связано это с тем, что полимерные сорбенты не выделяют какие-либо вредные вещества, которые могли бы нанести вред окружающей среде, т.е. являются экологически чистыми. При длительном воздействии воды полимерные сорбенты в них не растворяются.



*Температурный диапазон использования* полимерных материалов довольно широкий – от 243 до 363 К. В этом диапазоне полимеры не претерпевают какие-либо химические или физические изменения. Есть полимеры, которые могут работать и при более широком интервале температур. В реальных условиях температура морской воды колеблется в пределах 277-298 К и поэтому полимерный сорбент не представляет какой-либо опасности для окружающей среды. При этом следует отметить, что температура воздуха на поверхности воды изменяется в сравнительно широких пределах, включая минусовые (менее 273 К). При низких температурах, сорбирующая способность сорбентов бывает сравнительно ниже и связано это с увеличением вязкости сорбата. Вследствие гидрофобности рассматриваемых сорбентов содержание воды в нефти и нефтепродуктах бывает чрезмерно низким и обмерзание ничтожного содержания воды в ячейках и порах не приводит к каким-либо разрушениям макроструктуры сорбента.

*Технологичность* пенополимерных сорбентов заключается в их перевозке всеми видами транспорта, длительности хранения, в возможности распыления и сбора сорбентов с водной поверхности существующими стандартными средствами и оборудованием. Имеющиеся на службе у морских нефтяников различного типа плавсредства – самоходные суда нефтесборщики, сегодня являются основными техническими средствами по сбору нефти с водной поверхности и прибрежных зон. Такие суда оснащены соответствующей технической оснасткой, предназначенной, в основном, для оперативной установки бонового заграждения, а также, локализации нефтяных разливов и быстрого сбора нефти. Для увеличения мобильности судов-нефтесборщиков необходимо, чтобы они были бы оснащены дополнительно техническими приспособлениями, позволяющими им распылять, собирать и подвергать регенерации пенополимерные сорбенты.

Наиболее перспективным является применение судна нефтесборщика, на котором имеются гидроэжекторы для распыления сорбентов на поверхности воды, сеточные ковши для сбора нефтенасыщенных сорбентов, центрифуга для отделения нефти от сорбента, емкости для предварительного хранения собранной нефти и нефтепродуктов, химическая лаборатория. Использование такого судна позволяет оперативно и достаточно мобильно осуществлять последовательность операций по ликвидации аварийных разливов.

#### *Последовательность мероприятий по локализации и очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов*

При аварийном разливе нефти на морском пространстве очень важно, чтобы своевременно были определены масштабы распространения нефтяного пятна, позволяющие предпринять комплекс технических и технологических мероприятий по оперативному сбору нефти. Первичные замеры должны заключаться, прежде всего, в определении радиуса нефтяного пятна или количества разлитой нефти, а также в замере толщины слоя нефти на водной поверхности. Предварительные замеры позволяют произвести ориентировочный расчет масштаба аварии и, тем самым, подготовить технические средства и подобрать соответствующие сорбенты для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов.

В связи с этим нами в данной работе предложены формулы расчета диаметра нефтяного пятна на водной поверхности, а также необходимой длины бонового заграждения. Или же, наоборот, по установленному диаметру пятна на водной поверхности и толщине слоя нефти определить количество разлитой нефти или нефтепродукта.

Объем разлитой нефти на поверхности воды определяется по формуле:

$$V = G_n / \rho_n = \pi \cdot D^2 \cdot h / 4 = 0,785 \cdot D^2 \cdot h \quad (1)$$

где:  $G_n$  – общее количество разлитой нефти, кг;

$\rho_n$  – плотность нефти, кг/м<sup>3</sup>;

$D$  – диаметр нефтяного пятна, м;

$h$  – толщина слоя нефти на поверхности воды, м.

Согласно формуле (1) диаметр нефтяного пятна рассчитывается следующим образом:

$$D = \sqrt{\frac{1,274 \cdot G_i}{\rho_i \cdot h}} \quad (2)$$

Таким образом, зная плотность нефти, количество разлитой нефти и толщину слоя нефти над водой можно определить диаметр нефтяного пятна. Зная диаметр нефтяного пятна, можно определить длину бонового заграждения ( $L$ , м), необходимую для предотвращения дальнейшего распространения нефти на водной поверхности:

$$L = k \cdot \pi \cdot D = 3,45 \cdot D \quad (3)$$

где  $k$  – это коэффициент, равный 1,1, предусматривающий 10 % запас длины бонового заграждения на момент установления диаметра пятна или количества разлитой нефти. Необходимый суммарный объем емкостей

для хранения собранной смеси нефти с водой определяется из условий обеспечения бесперебойной работы технических средств и рассчитывается по формуле:

$$V_i = V/a \quad (4)$$

где  $V$  – объем одной емкости, м<sup>3</sup>;  $a$  – коэффициент эффективности работы технических средств сбора, характеризующий содержание нефти (нефтепродукта) в собираемой смеси (нефть+вода). Величина ее будет зависеть от содержания нефти в воде. Чем меньше воды в смеси собираемой нефти, тем выше должно быть значение ( $a$ ). Принимая во внимание, что при механическом сборе нефти с водной поверхности с помощью насосов или лопастной техники содержание воды в собранной смеси, как правило, бывает высоким, порядка 50-80 %, значение ( $a$ ), соответственно, составляет 0,5-0,2.

При использовании гидрофобных пенополимерных сорбентов содержание воды в сорбированной смеси нефть+вода бывает низким и колеблется в пределах 3-5 %, ориентировочно – 5,0 %. Поэтому, в этом случае коэффициент эффективности сбора нефти составит 0,95.

На практике будет целесообразным одновременное и последовательное использование обоих методов сбора нефти. Разница заключается лишь в том, что использование чисто механических методов сбора требует использования гораздо большего числа емкостей для хранения нефти, в то время как применение пенополимерных сорбентов позволяют прибегнуть к использованию емкостей в 3-4 раза меньшей суммарной емкости ( $V_i$ ). Таким образом, высокая селективность гидрофобных пенополимерных сорбентов по нефти и нефтепродуктам подчеркивает

высокую эффективность их использования в процессе ликвидации аварийных разливов.

Следует учесть также, что при аварийных ситуациях сорбенты применяются преимущественно в тех случаях, когда эффективность работы технических средств становится ниже 40 %. При этом допускается, чтобы применение сорбентов в течение 3 ч обеспечивало бы сбор 50 % разлитой нефти на водной поверхности. Для этого важно, чтобы подобранные сорбенты отличались достаточно высокой сорбционной емкостью по нефти. На основании проведенных экспериментальных исследований по изучению сорбционных особенностей пенополимерных сорбентов нами было установлено, что наиболее эффективными являются сорбенты с минимальной объемной массой, равной 20-75 кг/м<sup>3</sup> и диаметром ячеек 0,8-1,0 мм. К примеру, сорбенты на основе пенополивинилхлорида и с объемной массой, равной 25 кг/м<sup>3</sup> в течение 3 ч экспозиции обладают сорбционной емкостью по нефти в пределах 25 кг/кг, т.е. 1 кг сорбента может сорбировать 25 кг нефти.

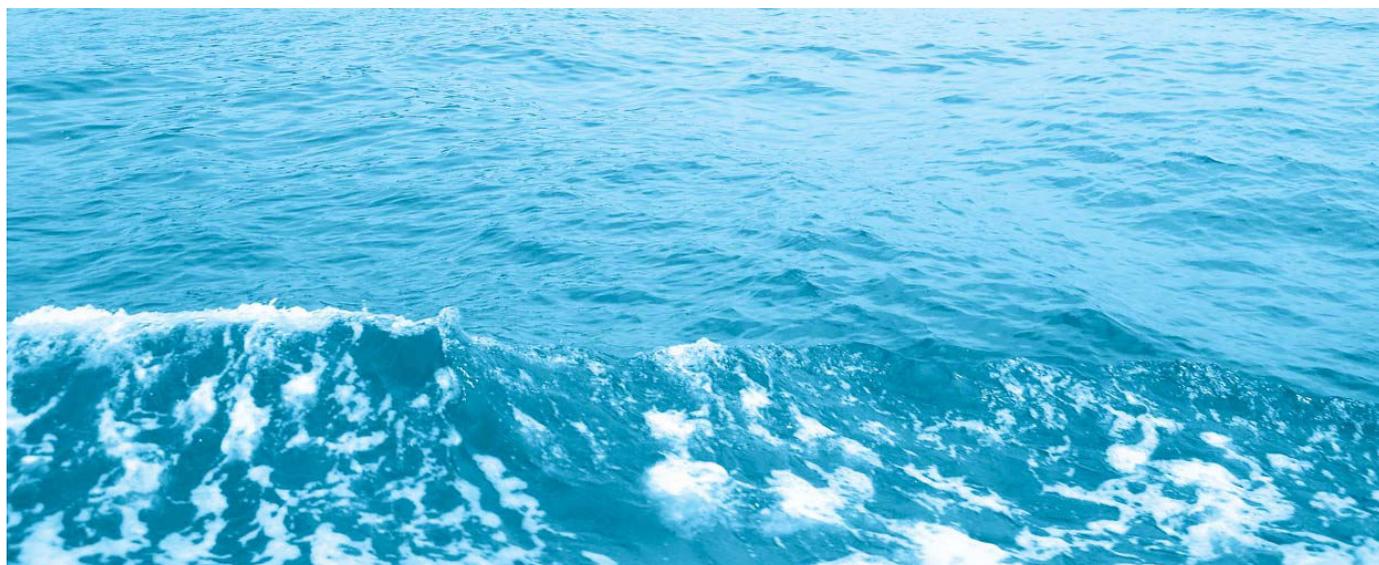
Расчет количества обычных минеральных и органических сорбентов одноразового использования с сорбционной емкостью 5-7 кг/кг, предназначенных для сбора 50 % разлитой нефти в первые 3 ч, проводится из следующего соотношения:

$$G_c = 0,5 \cdot G_n / V_c \quad (5)$$

где:  $V_c$  – сорбционная емкость сорбента, кг/кг;  $G_c$  – количество пенополимерного сорбента, кг.

Сорбенты разового применения после сорбции, как правило, сжигаются.

Так, например, согласно полученной формуле (5), в процессе аварийного разлива 100 т



нефти на водной поверхности необходимо одноразовое использование органического или минерального сорбента в количестве 13,0-17,0 т сорбента.

В случае с пенополимерными сорбентами, если принять во внимание их способность к многократному использованию (по меньшей мере, 10-ти кратному), можно определить, что для сбора этого же количества нефти потребуется гораздо меньше сорбента, порядка 400-500 кг ППВХ, в общей сложности в течение 25-30 ч сорбции.

Поэтому для пенополимерных сорбентов будет правильной формулу (5) дополнить коэффициентом, характеризующим кратность регенерации:

$$G_c = 0,5 \cdot G_H / V_c \cdot n \quad (6)$$

где  $n$  – кратность регенерации. Чем больше кратность регенерации, тем больше суммарная сорбционная емкость пенополимерного сорбента и меньше масса потребляемого сорбента.

Конечно, при использовании сорбентов необходимо располагать данными о максимально возможной сорбционной емкости того или иного пенополимерного сорбента. При этом сорбционный объем не может быть более свободного газового объема, образовавшегося после вспенивания полимерной массы. Кроме того, часть ячеек в пенополимерах являются закрытыми для доступа сорбата и поэтому обеспечивают, в основном, плавучесть сорбентов. Пенополимер представляет собой вспененный, сшитый, гидрофобный материал, в макроструктуре которого ячейки подразделяются на замкнутые, тупиковые и сквозные. Под сквозными ячейками понимают каналы, капилляры, связанные друг с другом и с поверхностью сорбента, которые служат своеобразными транспортными артериями для переноса вещества. Под замкнутыми понимают ячейки, изолированные друг от друга и не имеющие выхода на поверхность, а тупиковыми – поры, имеющие связь только с поверхностью и не имеющие связи друг с другом. При этом каждая из этих пор выполняет свои функции:

- 1) тупиковые осуществляют сорбцию в поверхностных слоях;
- 2) сквозные поры способствуют доставке сорбата в более глубоко расположенные ячейки сорбента;
- 3) замкнутые ячейки обеспечивают плавучесть сорбента на водной поверхности.

Поэтому при формировании макроструктуры сорбентов необходимо было соблюдать определенный баланс в соотношении пор и ячеек,

**Ключевые слова:**

пенополимерный сорбент, объемная масса, сорбционная емкость, макроструктура

в результате которого достигалась бы высокая эффективность их использования. На основании экспериментальных исследований было установлено, что наиболее оптимальным считается содержание пор в пенополимерном сорбенте в пределах 13-16 %. При более высоком содержании пор плавучесть сорбента падала, что создавало определенные технологические сложности в процессе сорбции нефтяного слоя и их сбора с водной поверхности для последующей регенерации.

На практике при оценке сорбционных особенностей сорбентов в некоторых случаях пользуются таким критерием, как коэффициент динамической нефтеемкости ( $V_{DH}$ ), который зависит от толщины нефтяной пленки ( $h$ ) и способности сорбента и сорбата растекаться на поверхности воды. Определяется  $V_{DH}$  по нижеприведенной формуле [5-7]:

$$V_{DH} = k_1 / k_2, \quad (7)$$

где  $k_1$  – коэффициент растекаемости 1 кг сорбента на поверхности воды,  $m^2/kg_{сорб}$ ;  $k_2$  – коэффициент растекаемости 1 кг нефти или нефтепродукта на поверхности воды ( $m^2/kg_{нефти}$ ) при определенном значении плотности нефти ( $\rho_H$ ) или нефтепродукта ( $\rho_{HP}$ ). Значение  $k_2$  определяется из следующей зависимости:

$$k_2 = 1/h \cdot \rho_H \quad (8)$$

Согласно этой зависимости, чем больше толщина нефтяного слоя и плотность нефти, тем меньше значение  $k_2$  и, соответственно, больше величина динамической нефтеемкости.

После небольшой арифметической перестановки формулы (8) в зависимость (7) значение коэффициента динамической нефтеемкости примет следующий вид:

$$V_{DH} = k_1 \cdot h \cdot \rho_H \quad (9)$$

Следует при этом отметить, что с увеличением толщины нефтяного слоя наблюдается возрастание коэффициента динамической нефтеемкости сорбента, но при этом его величина не превышает значения его сорбционной емкости. В работах [5-7] было показано, что  $V_{DH}$  приближается к значению статистического коэффициента нефтеемкости или сорбционной емкости ( $V_c$ ) только при толщине нефтяной пленки свыше 1.1 мм, т.е.

$$V_c = V_{DH} = G_H / G_c \quad (10)$$

В этом случае масса сорбента (кг), необходимая для сорбции разлитой нефти, определится из зависимости:

$$G_c = G_H / V_{DH} = G_H / k_1 \cdot h \cdot \rho_H, (11)$$

Подставив значение массы разлитой нефти ( $G_H$ ) из формулы (1) в формулу (11), можно получить развернутую формулу для расчета количества сорбента, необходимого для сорбции разлитой нефти:

$$G_c = 0,785 \cdot D^2 / k_1 (12)$$

## Заключение

**Р**езультаты многочисленных экспериментальных исследований однозначно свидетельствуют о преимуществе пенополимерных сорбентов в процессе сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Стало очевидно, что для своевременной локализации аварийных разливов на поверхности воды необходимо располагать данными относительно сорбционной емкости и макроструктуры сорбентов, а также иметь информацию о масштабе аварийного разлива. Согласно приведенным формулам, представляется возможным провести различные варианты расчета необходимых материальных и технических ресурсов для быстрой локализации аварийного разлива. Зная диаметр нефтяного пятна ( $m$ ) и коэффициент растекаемости сорбента ( $m^2/kg$ ) на поверхности воды, можно определить количество сорбента ( $kg$ ), необходимое для сорбции разлитой нефти. При подборе сорбентов по установленным критериям и приведенным формулам расчета можно оценить эффективность сорбции в процессе локализации и сбора нефтяного пятна.

## Литература

1. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния кажущейся плотности и кратности регенерации полимерного сорбента на его сорбционную емкость // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. Т. 10. № 3-4 (39-40). С. 299-304.
2. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния кратности регенерации и плотности пенополимерных сорбентов на основе УПС на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2010. № 1. С. 30-35.
3. Кахраманлы Ю.Н. Изотермы сорбции нефти и нефтепродуктов пенополивинилхлоридом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 12. С. 42-45.
4. Гусейнов Э.Ю. Исследование процессов сорбции, переработки и утилизации нефтяных отходов. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Баку. 2009.
5. Каменщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2005. 288 с.
6. Мерициди И.А. Локализация – один из важнейших этапов в ликвидации чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами нефти и нефтепродуктов на акваториях. / И.А. Мерициди, А.В. Шлапаков // Территория нефтегаз. 2005. № 12. С. 64-67.
7. Темирханов А.Д. Оценка некоторых свойств сорбентов при ликвидации нефтяных загрязнений. / А.Д. Темирханов, З.А. Темердашев, О.Л. Шпигун // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. № 2. С. 16-19.



Yu.N. Kahramanly

## PETROLEUM PRODUCTS SORPTION BY POLYMER FOAM BASED ON A BLEND OF POLYETHYLENE AND ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE

**T**he results of evaluation criteria that determine the quality and efficiency of polymer foam sorbents in spills are presented. To develop an effective set of measures aimed at localization of emergency floods, the

basic criteria for the selection of polymer foam sorbents were established. A detailed description of these criteria, taking into account the peculiarities of water surface adsorption was given.

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

# УДАЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ СОВРЕМЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

**Использование нового поколения ионообменных смол Lewatit® концерна LANXESS обеспечивает высокие эксплуатационные данные работы первого контура немецких АЭС по снижению количества продуктов коррозии и референтного изотопа Co-60.**

## Введение

**Р**еакторные установки, использующие в качестве теплоносителя как лёгкую, так и тяжёлую воду, оснащены системой очистки воды. Данные установки предназначены для предотвращения загрязнения поверхности теплообмена (особенно тепловыделяющих элементов) и ограничения активности в воде. На фильтрах спецводоочистки удаляются:

- ◆ неактивные и радиоактивные продукты коррозии из реакторной воды
- ◆ коррозионно-агрессивные ионные примеси
- ◆ продукты деления

Обычно используются два, иногда три ионообменных фильтра, находящихся под высоким давлением, установленные параллельно так, чтобы они могли быть эксплуатированы поочередно или одновременно. Используются фильтры смешанного действия (ФСД). В реакторах типа PWR поддерживается щелочной водно-химический режим. В качестве подщелачивающего агента обычно используется гидроксид лития (изотопически чистый  $^7\text{Li}$ ). Также дозируется водород для снижения радиолитического распада. В теплоносителе дозируется борная кислота для нейтронного регулирования. С помощью дозирования гидроксида лития или удаления лития можно адаптировать рабочие условия (оптимальное значение pH) так, чтобы количество взвешенных продуктов коррозии приблизилось к минимуму. Это называют скоординированным методом B/Li.

Были проведены комплексные лабораторные испытания на немецкой атомной электростанции (АЭС) типа PWR. Реакторная

**Б. Брингс,**  
технический  
менеджер Бизнес-  
подразделения  
Ионообменные  
смолы в Восточной  
Европе LANXESS  
Deutschland GmbH

вода пропусклась через колонки со смешанным слоем (сильнокислотный катионит/сильноосновный анионит), наполненные несколькими комбинациями смолы ядерного класса (макропористый/макропористый, гель/гель, макропористый/гель). Использовался сильнокислотный катионит с различной степенью сшивки дивинилбензолом, которая менялась в пределах от 10 до 16 %. На основании этих лабораторных испытаний были сделаны предположения о работе ионитов с точки зрения коэффициентов очистки от продуктов деления, активации и коррозии и сравнены с текущими эксплуатационными результатами.

Результаты, полученные в ходе лабораторных испытаний, были полностью подтверждены при реальных условиях эксплуатации. При использовании специально разработанного смешанного слоя, состоящего из нового поколения смол ядерного класса Lewatit® – монодисперсного гелевого катионита и монодисперсного гелевого анионита – были получены превосходные эксплуатационные данные работы первого контура немецкой АЭС по снижению количества продуктов коррозии и увеличению коэффициента очистки от референтного изотопа Co-60.

## Результаты и их обсуждение

**Д**ля определения коэффициентов очистки были отобраны образцы охлаждающей воды из первого контура. 1 л необработанного образца использовался в каждом случае как стартовое измерение для вычисления коэффициентов очистки.

Далее образцы охлаждающей воды первого контура пропускались через колонки, заполненные различными смешанными слоями ионитов. Каждый из компонентов соответствующего смешанного слоя был предвари-

\* Адрес для корреспонденции: ООО LANXESS, Россия, Сергей Шилов sergey.shilov@lanxess.com

**Таблица 1**

Сравнение различных смесей для ФСД в системе очистки реакторной воды (активность в Бк/м<sup>3</sup>)

Смесь для ФСД (кат/ан)	Исх	Смесь 1 (10%)	Коэфф. очистки	Смесь 2 (12%)	Коэфф. очистки	Смесь 3 (16%)	Коэфф. очистки
Матрица		Гель / Гель		Макро/гель		Макро/гель	
Продукты деления							
Cs-134	<1,2 E+05	<1,0 E+04		<1,7 E+04		<2,4 E+04	
Cs-137	1,50 E+05	<1,2 E+04	> 12,5	<1,9 E+04	> 7,8	<2,6 E+04	> 5,8
I-131	<1,0 E+05	<9,1 E+03		<1,4 E+04		<2,0 E+04	
Np-239	<1,3 E+05	<1,2 E+04		<2,0 E+04		<2,6 E+04	
Ru-103	<1,1 E+05	<9,2 E+03		<1,7 E+04		<2,1 E+04	
Ru-106	<1,1 E+06	<9,7 E+04		<1,7 E+05		<2,2 E+05	
Продукты активации							
Ag-110m	3,50 E+06	<1,4 E+04	> 250	<2,5 E+04	> 140	<3,1 E+04	> 112
Mo-99	<4,1 E+04	<3,6 E+03		<6,3 E+03		<7,9 E+03	
Na-24	1,20 E+05	<8,5 E+03	> 14,1	<9,7 E+03	> 12,4	<1,3 E+04	> 9,2
Nb-95	8,20 E+06	1,60 E+05	51,3	6,00 E+05	13,7	1,00 E+06	8,2
Sb-122	3,20 E+06	<1,4 E+04	> 229	<2,6 E+04	> 123	<3,6 E+04	> 88,9
Sb-124	4,70 E+06	<1,1 E+04	> 427	<1,7 E+04	> 276	<2,6 E+04	> 181
Sb-125	<3,5 E+05	<2,1 E+04		<4,3 E+04		<6,0 E+04	
Tc-99 m	<4,4 E+04	<4,4 E+03		<8,4 E+03		<1,2 E+04	
Te-123 m	5,10 E+05	<4,3 E+03	> 119	<7,7 E+03	> 66,2	<9,6 E+03	> 53,1
Te-125 m	<1,3 E+07	<1,3 E+06		<1,8 E+06		<2,5 E+06	
W-187	<3,9 E+05	<3,8 E+04		<6,7 E+04		<8,9 E+04	
Zn-65	2,60 E+05	<9,5 E+03	> 27,4	<2,0 E+04	> 13	<2,7 E+04	> 9,6
Zn-69 m	<3,7 E+04	<3,1 E+03		<7,4 E+03		<1,1 E+04	
Zr-95	6,30 E+06	1,10 E+05	57,3	4,50 E+05	14	7,80 E+05	8,1
Продукты коррозии							
Co-58	7,50 E+07	1,10 E+05	682	4,80 E+05	156	1,20 E+06	62,5
Co-60	4,30 E+07	3,50 E+05	123	1,80 E+06	24	3,40 E+06	12,6
Cr-51	3,30 E+06	2,60 E+05	13	1,90 E+06	2	3,30 E+06	1,0
Fe-59	<4,9 E+04	<6,7 E+03		3,30 E+04		4,10 E+04	
Mn-54	1,20 E+06	8,10 E+03	148	5,10 E+04	24	1,10 E+05	10,9
Mn-56	<1,3 E+05	<1,5 E+04		<5,5 E+04		<1,4 E+05	
Zr-97	2,50 E+05	<1,0 E+03	> 250	<2,1 E+04	> 11,9	<3,0 E+04	> 8,3

тельно насыщен борной кислотой и раствором LiOH. Испытания повторялись в течение двух суток.

В табл. 1 приведены результаты лабораторных испытаний.

Полученные результаты позволили вычислить коэффициенты очистки для типичного качества реакторной воды на немецкой АЭС во время остановок реактора. Результаты получены на колонках, заполненных различными комбинациями ионитов.

Смесь, состоящая из двух гелевых дисперсных ионитов, Lewatit® MonoPlus S 200

KR и Lewatit® MonoPlus M800 KR, показала самые высокие коэффициенты очистки от продуктов деления, а также от продуктов активации и коррозии. Особенно высокие коэффициенты очистки были получены для референтных изотопов Co-58 и Co-60 (98 % от суммарной дозы Co-60). Эти результаты имели решающее значение при принятии решения об использовании смеси гелевых смол в ФСД на спецводоочистке реакторной воды.

Две другие смеси, содержащие комбинации макропористых катионитов с различной сте-

пенью сшивки (12 % и 16 %) и гелевых анионитов показали низкие коэффициенты очистки от Co-60, составляющие только 9-22 % от аналогичного показателя у смеси гелевых смол, Lewatit® MonoPlus S 200 KR и Lewatit® MonoPlus M800 KR.

Также у смеси, содержащей макропористую смолу, коэффициенты очистки по остальным продуктам распада и коррозии составляли приблизительно 40-50 % от аналогичных показателей у новых гелевых ядерных смол Lewatit®.

## Практическое применение на АЭС в Германии

На основании результатов лабораторных испытаний два ФСД спецводоочистки первого контура АЭС были засыпаны 28 апреля 2007 г. новыми ядерными смолами Lewatit®.

На рис. 1 показана схема спецводоочистки АЭС после засыпки смолами Lewatit® MonoPlus S 200 KR и Lewatit® MonoPlus M800 KR.

Оценка работы смолы на протяжении 26 фильтроциклов (время эксплуатации 12

### Ключевые слова:

радионуклиды, радиоактивные вещества, реактор, теплоноситель, АЭС, ионообменные смолы, очистка реакторной воды

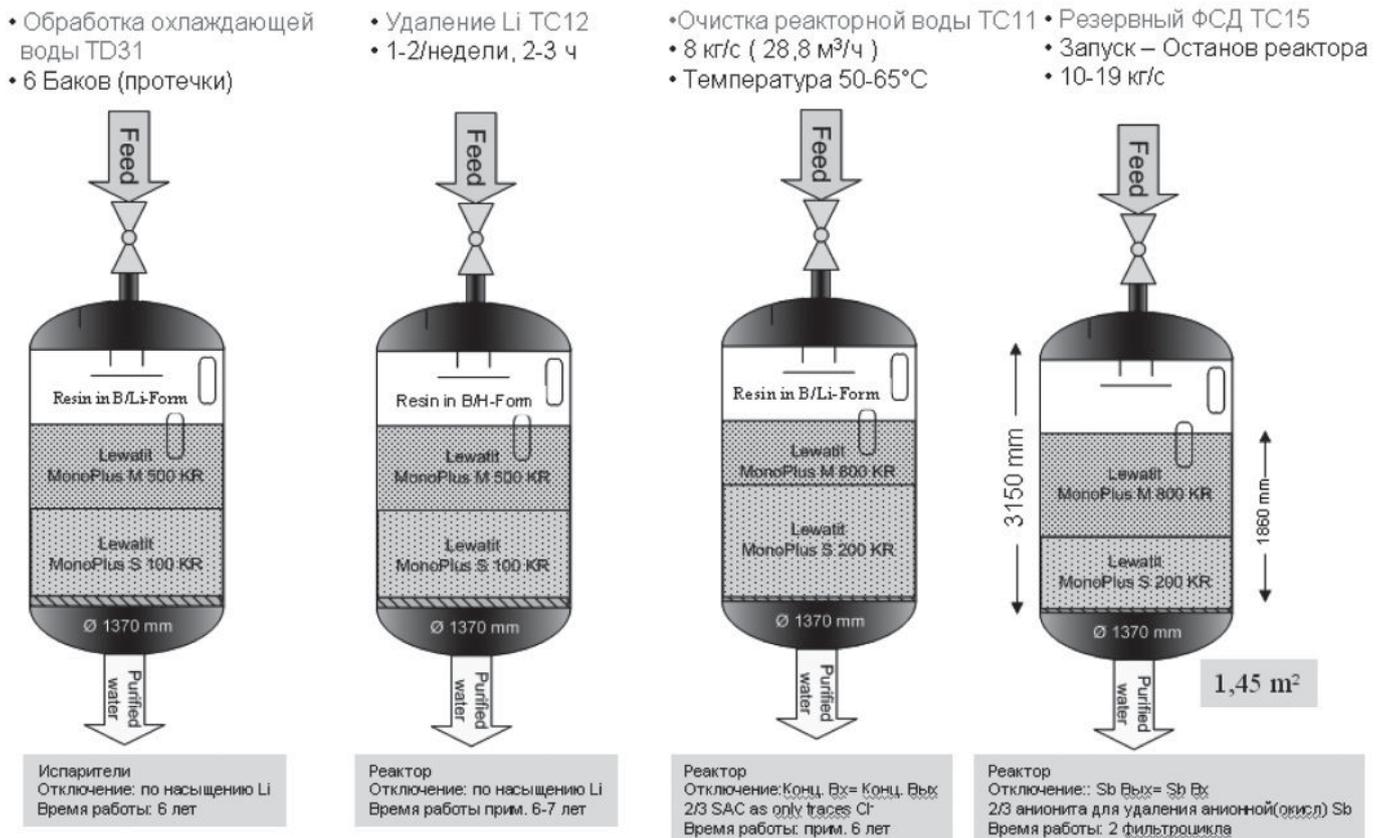
месяцев) проводилась еженедельным контролем соответствующих коэффициентов очистки, с помощью анализа образцов воды на входе и выходе из ФСД. Особое внимание уделялось снижению количества референтных изотопов Co-60 и Co-58, а также стабильности и обменной емкости ионообменной смолы.

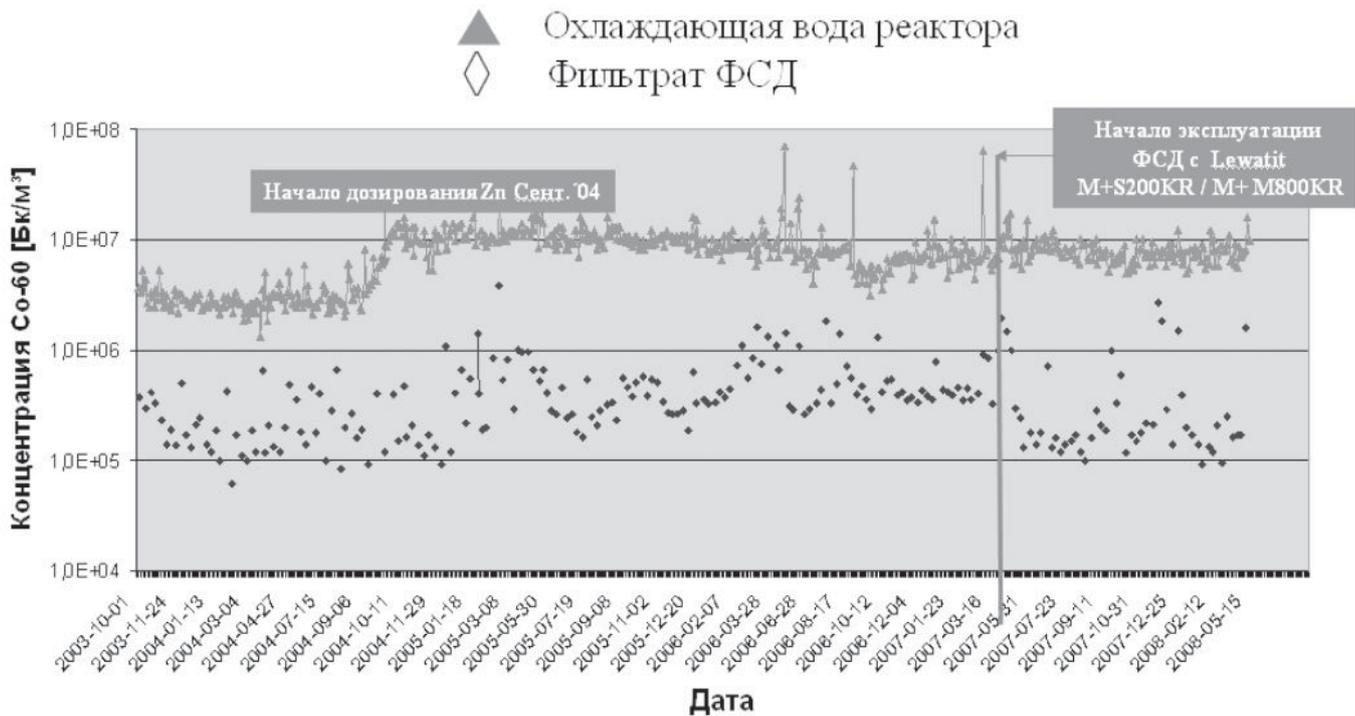
На рис. 2 показаны концентрации Co-60 в реакторной воде и в фильтрате ФСД на спецводоочистке охлаждающей воды реактора. Коэффициенты очистки от загрязнений для Co-60 фактически удвоились по сравнению с данными за предыдущий год. В целом получен низкий разброс данных по активности на выходе с ФСД при работе на полную мощность. Также была продемонстрирована высокая обменная емкость и температурная устойчивость в условиях первого контура АЭС.

На рис. 3 показаны концентрации изотопов коррозионного происхождения Co-58, Co-60, Mn-54, Mn-56, Cr-51 и Fe-59.

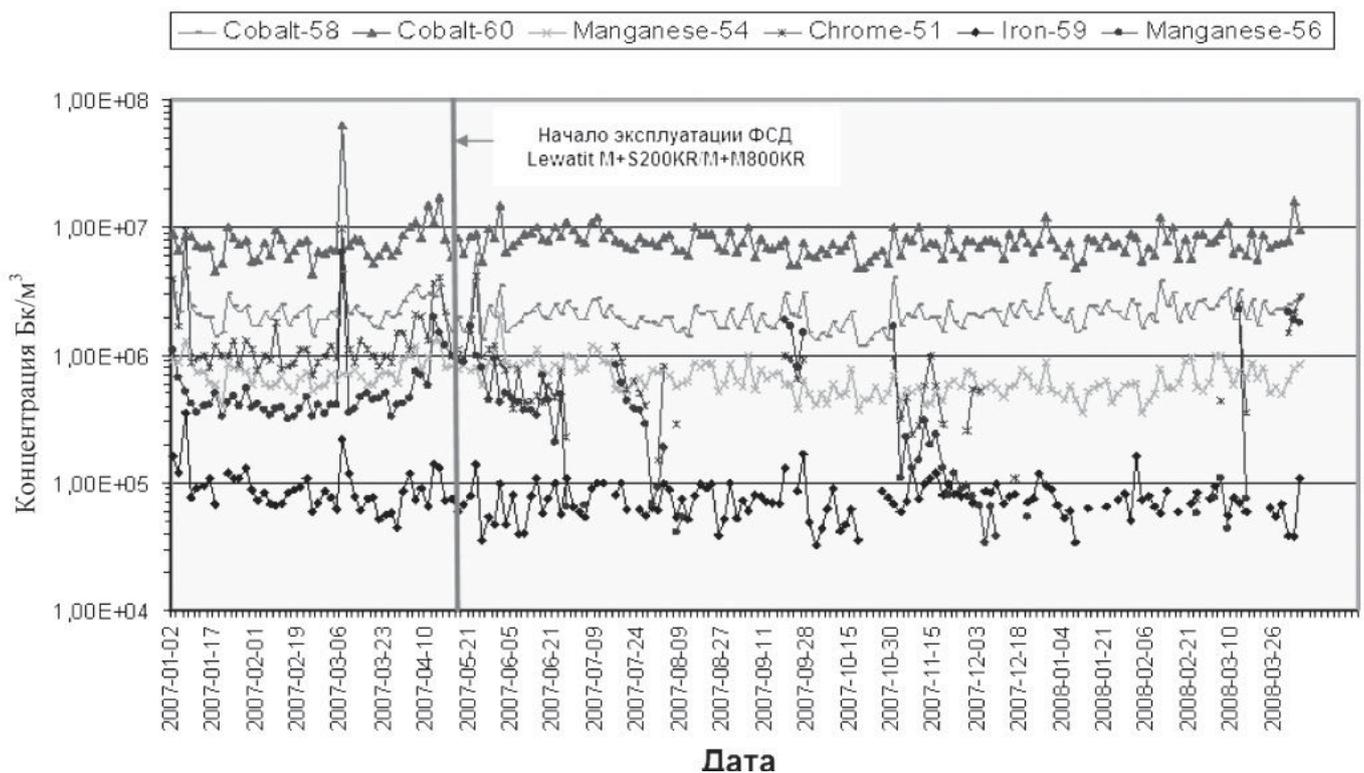
Здесь также тенденция к снижению концентрации является легко распознаваемой для некоторых продуктов коррозии. Кроме того, Cr-51 и Mn-56 не были обнаружены в контуре, начиная с пуска ФСД, засыпанных новыми смолами Lewatit. Кратковременные пики Cr-51 и Mn-56 обусловлены колебаниями нагрузки, кратковременными остановками и эффектами пробоотбора.

Рис. 1. Система очистки реакторной воды 3-х ФСД в работе + 1 ФСД резервный на АЭС в Германии.

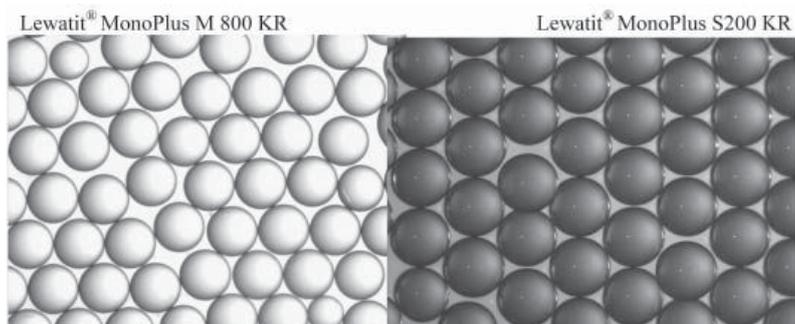




**Рис. 2.** Снижение Co-60 в теплоносителе реактора при очистке на смолах ядерного класса Lewatit на АЭС типа PWR в Германии.



**Рис. 3.** Содержание изотопов коррозионного происхождения в теплоносителе немецких АЭС с реактором типа PWR при использовании для очистки смол Lewatit.



**Рис. 4.** Смолы Lewatit® ядерного класса, отличающиеся модификацией полимерной матрицы, увеличенной степенью сшивки, новой технологией производства, чрезвычайно низким уровнем примесей металлов, коэффициентом монодисперсности 1,1.

## Заключение

**Р**езультаты, полученные в ходе лабораторных испытаний, были полностью подтверждены при реальных условиях эксплуатации АЭС. При использовании специально разработанного смешанного слоя, состоящего из нового поколения смол ядерного класса Lewatit® – монодисперсного гелевого катионита и монодисперсного гелевого анионита – были получены превосходные эксплуатационные данные работы первого контура немецкой АЭС по снижению количества продуктов коррозии и увеличению коэффициента очистки от референтного изотопа Co-60.

Различные ионообменные смолы, используемые в смешанном слое, были близко скоординированы друг к другу. Полимерные матрицы, на которых базируются отдельные

ионообменные смолы, были улучшены, чтобы дать им высокую осмотическую и механическую стабильность, улучшенную кинетику обмена и высокую селективность к продуктам коррозии, которые необходимо удалять из первого контура. Смолы имеют крайне высокий коэффициент монодисперсности (коэффициент однородности 1,1). Показатель разделения смол в ФСД был также улучшен.

В итоге можно сказать, что с помощью двух новых смол Lewatit® ядерного класса (рис. 4) и правильного подбора смол для смешанного слоя, были получены следующие результаты на АЭС:

- ◆ более низкий разброс данных по активности в фильтрате ФСД на спецводоочистке первого контура при работе на полную мощность;
- ◆ тенденция к снижению количества референтного изотопа Co-60;
- ◆ почти двукратное увеличение отдельных коэффициентов очистки;
- ◆ Cr-51 и Mn 56 фактически не наблюдаются в охлаждающей воде реактора начиная с момента постоянной работы с новыми ионообменными смолами Lewatit®
- ◆ чрезвычайно высокая степень очистки по цирконию и ниобию (частицы загрязнения от тепловыделяющих элементов).

*Дополнительная информация –*  
на [www.lanxess.ru](http://www.lanxess.ru) и [www.lewatit.com](http://www.lewatit.com)

B. Brings

## RADIONUCLIDE REMOVAL BY ION EXCHANGE RESINS

A new generation of ion exchange resins Lewatit® LANXESS provides high performance of the primary circuit of German nuclear power plants to reduce the amount

of corrosion products and referential isotope Co-60.

**Key words:** radionuclides, radioactive materials, reactor,

coolant, nuclear power plant, ion exchange resins, reactor water treatment

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

**Исследовано влияние условий предварительного прогрева активного угля в окислительной атмосфере на изменение содержания кислорода и функциональный состав кислородсодержащих поверхностных групп.**

## Введение

**Д**ля очистки жидких сред (в том числе и малоконцентрированных водных растворов) широко используются сорбционные методы, при этом в качестве адсорбентов часто выбирают различные углеродные материалы. При использовании пористых адсорбентов для удаления поглощённых при хранении газообразных веществ и паров воды рекомендуется их предварительный прогрев. Температура прогрева углеродных материалов варьируется от 105 до 300 °С [1].

При термической обработке углеродных сорбентов в окислительной атмосфере (например, в присутствии кислорода воздуха), как и при любом окислительном модифицировании, возможно параллельное протекание двух процессов: деструкция органической части за счёт её окисления и образование непрочных соединений типа  $SxOy$  благодаря хемосорбции кислорода. При этом отмечается [2], что структура образующихся фазовых оксидов должна зависеть от условий прогрева.

Поскольку адсорбционные, каталитические, ионообменные и химические свойства активных углей (АУ) зависят не только от структурных характеристик, но и состояния поверхности (в основном от наличия кислородсодержащих групп), необходимо учитывать процессы, происходящие при термической обработке адсорбентов.

Целью данной работы являлось изучение зависимости состояния поверхности АУ, т.е. изменения общего содержания кислорода и функционального состава кислородсодержащих поверхностных групп, от условий предварительного термического прогрева.

## О.В. Беляева\*,

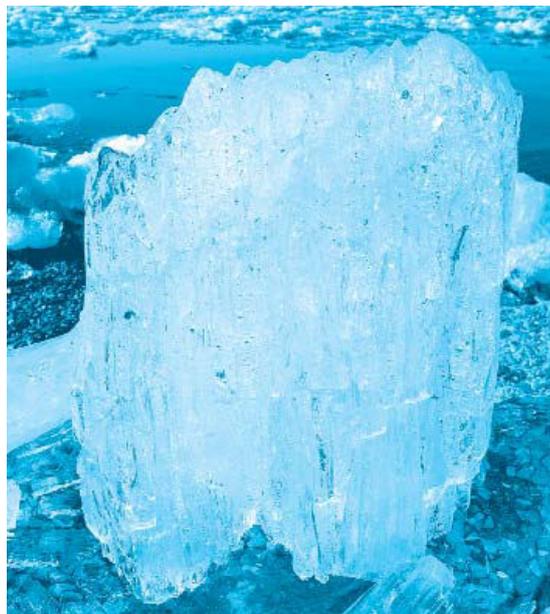
кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

## Т.А. Краснова,

доктор технических наук, профессор, заслуженный эколог РФ, заведующая кафедрой аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

## Н.С. Голубева,

старший преподаватель кафедры аналитической химии и экологии, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности



## Материалы и методы исследования

**О**бъектом исследования был выбран активный уголь марки АГ-ОВ-1 (НПО «Сорбент», г. Пермь), который предварительно отмывался дистиллированной водой от пылевых фракций и высушивался до воздушно-сухого состояния (образец I). Затем одна часть подготовленного таким образом АУ подвергалась прогреву в термостатируемом шкафу с принудительной вентиляцией при  $120 \pm 1,0$  °С в течение 8 ч (образец II), а другая – при  $250 \pm 1,0$  °С в течение 5 ч (образец III).

Интервал возможных температур предварительной термической обработки выбирался согласно данным термогравиметрических исследований. Дифференциальные кривые потери массы (ДТГ) (дать расшифровку) регистрировались на дериватографе марки NETZSCH STA 409 PG/PC с масс-спектрометрической приставкой в интервале температур 20-400 °С со скоростью подъёма

\* Адрес для корреспонденции: [ecolog1528@yandex.ru](mailto:ecolog1528@yandex.ru)

температуры 2,5 град/мин в атмосфере кислородно-гелиевой смеси с содержанием кислорода 21 % (имитация воздуха).

ИК-спектры диффузного отражения (ИК ДОФП-спектры) регистрировали на Фурье-спектрометре System 2000 (Perkin-Elmer). Образцы АУ исследовались без предварительного разрушения, число сканов спектра 50. Полученные спектры подвергались преобразованию Кубелки-Мунка с помощью прилагаемого к прибору программного пакета IRDM.

Изменение общего содержания кислорода, входящего в состав органической части АУ, изучалось по данным элементного анализа и рассчитывалось по разности общего количества органического вещества и суммы элементов С, Н и N.

Содержание кислорода в "активной" форме рассчитывали по сумме его количества в виде карбоксильных, лактонных, фенольных и карбонильных групп, в "неактивной" форме – по разнице между общим количеством и количеством "активного" кислорода. Количество карбонильных (альдегидные и кетонные) групп определяли по реакции с гидроксилами солянокислым, карбоксильных, лактонных и фенольных групп – потенциометрическим титрованием по Бёму [3, 4].

## Результаты и их обсуждение

Предварительные термогравиметрические исследования показали (рис. 1), что в интервале температур до 110 °С происходит удаление поверхностной влаги. Процесс горения адсорбента начинается при температуре 310 °С и более интенсивно про-

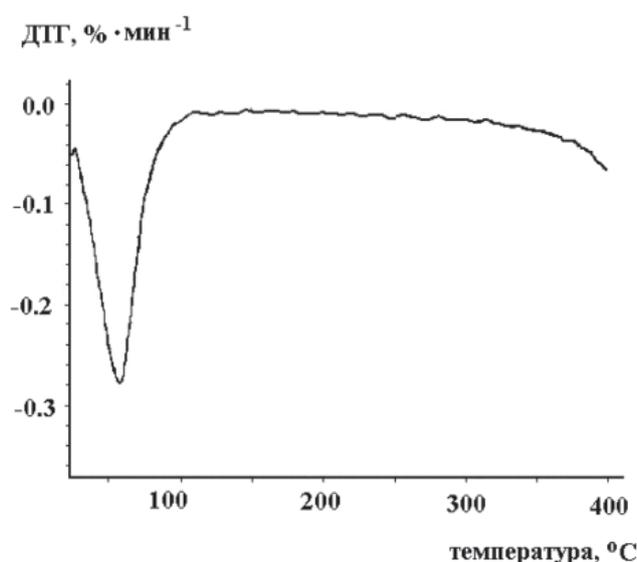


Рис. 1. Дифференциальная кривая потери массы активного угля марки АГ-ОВ-1 в кислородно-гелиевой атмосфере.

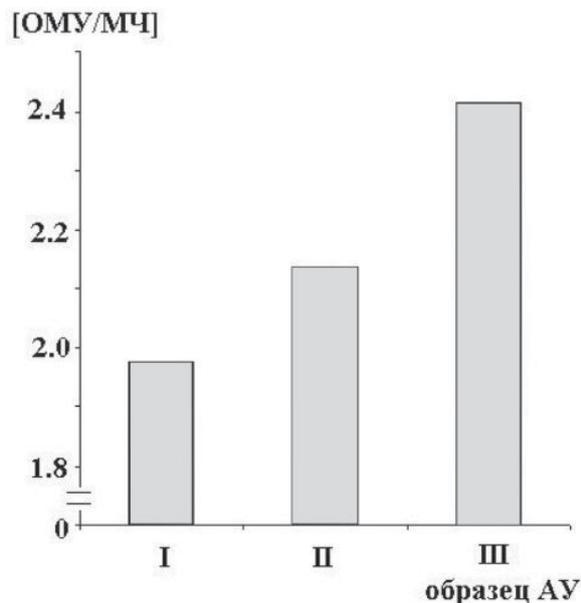
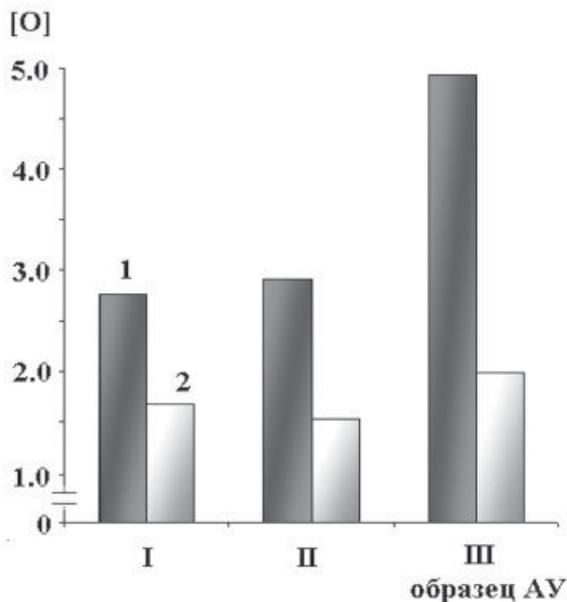


Рис. 2. Изменение соотношения органической массы (ОМУ) и минеральной части (МУ) активного угля [ОМУ/МЧ] марки АГ-ОВ-1 в результате термического окисления.

текает при температурах выше 350 °С. В интервале температур 110-310 °С заметных изменений массы АУ не наблюдается. Поэтому для предварительного термического прогрева адсорбента были выбраны температуры 120 и 250 °С.

Согласно результатам элементного анализа, в выбранных экспериментальных условиях термической обработки процесс формирования поверхностных групп кислорода преобладает над процессом деструкции углеродной поверхности. Об этом свидетельствуют как рост доли органической массы угля (ОМУ) (рис. 2), так и увеличение общего содержания кислорода (рис. 3). При температуре 120 °С доля общего кислорода возрастает незначительно (в пределах 5 %), тогда как его прирост при 250 °С составляет около 80 %.

ИК ДОФП – спектры образцов АУ представлены на рис. 4. Термическая обработка повышает относительную интенсивность полос при 3010 см<sup>-1</sup> и 2920 см<sup>-1</sup> (валентные колебания -С-Н связи ароматических и алифатических групп, соответственно), что в совокупности с ростом интенсивности при 800 см<sup>-1</sup> позволяет предположить изменение соотношения заместителей бензольного кольца. Этот процесс активнее протекает при 120 °С. Для всех термически окисленных образцов появляется полоса при 1130 см<sup>-1</sup> (-С-О- связь простых эфиров), отсутствующая у промышленного АУ. Интенсивность колебаний >С=О ангидридов (1950 см<sup>-1</sup>) растёт, а -С-О- связей сложных эфиров (1275 и 1050 см<sup>-1</sup>) уменьшается.



**Рис. 3.** Изменение содержания кислорода [O] (масс. % от ОМУ) активного угля марки АГ-ОВ-1 в результате термического окисления: 1- общего; 2- активного.

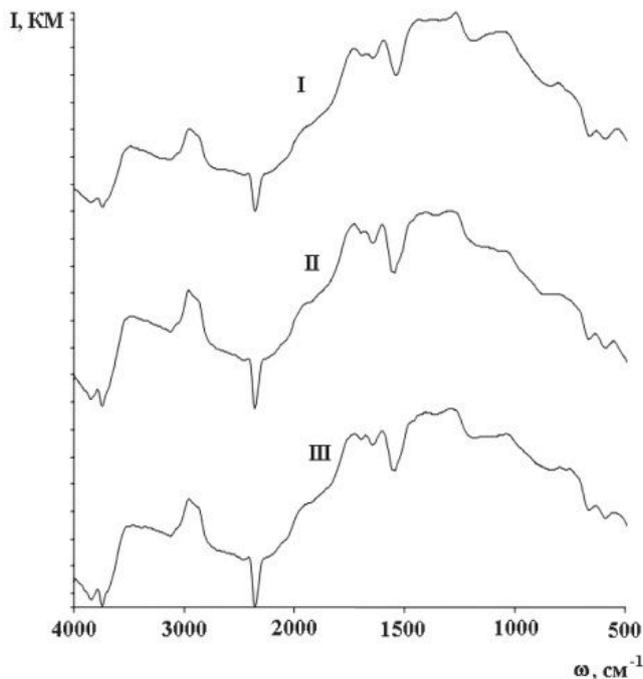
Увеличивается интенсивность полос при  $3500\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{O}-\text{H}$  связь в составе карбоксильных и фенольных групп),  $1730\text{ см}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{O}$  связь карбоксильной группы) и  $1670\text{ см}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{O}$  связь карбонильной/хиноидной групп). Можно предположить, что прогрев приводит не только к дегидратации поверхности АУ, но и частичной конверсии поверхностных групп кислорода.

**Ключевые слова:**

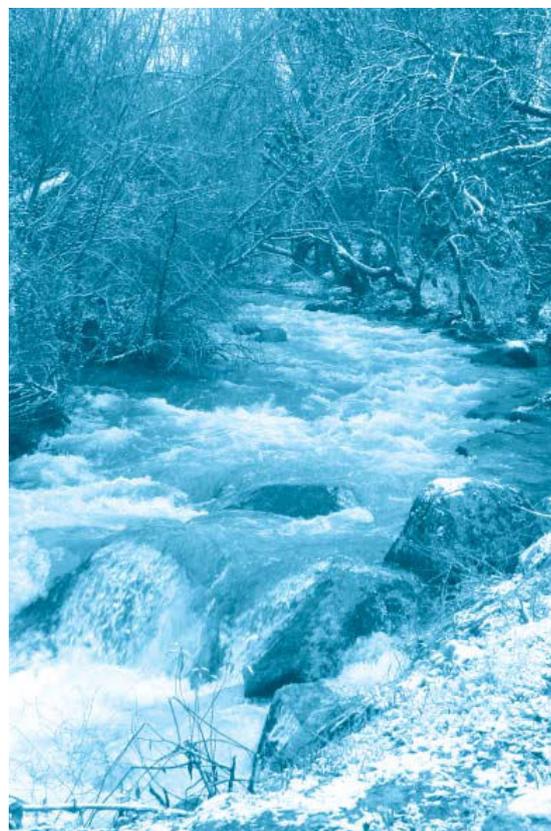
активные угли,  
термическая  
обработка,  
состояние  
поверхности

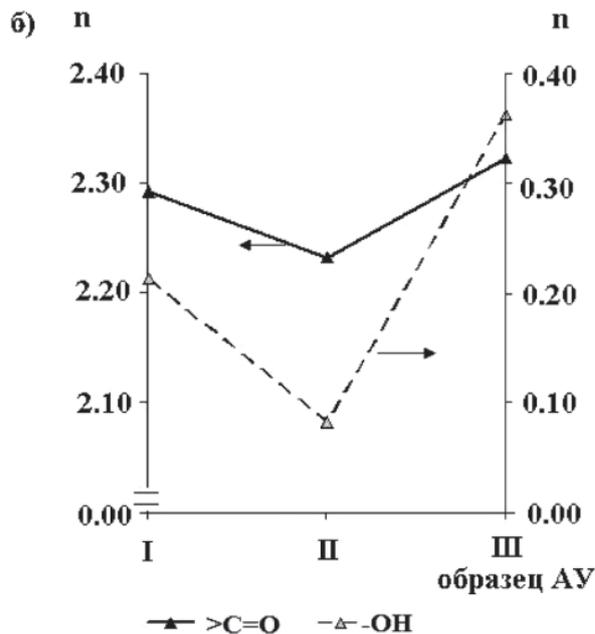
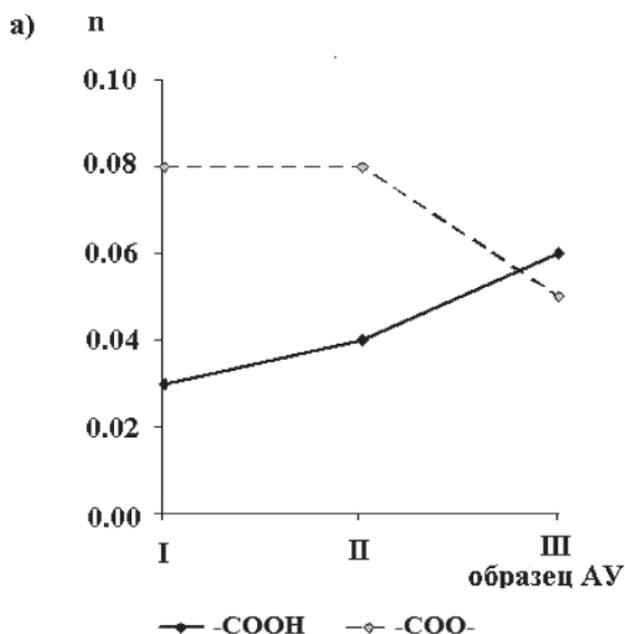
Сопоставление данных элементного анализа с результатами количественного определения поверхностных групп кислорода показало, что прогрев при любой температуре приводит к росту преимущественно "неактивного" кислорода (рис. 3). При этом для образца II общее содержание "активного" кислорода уменьшается.

Исследования функционального группового состава "активного" кислорода (рис. 5) показали более глубокие различия воздействия кислорода воздуха при повышенной температуре на углеродную поверхность. Модифицирование практически не изменяет содержания титруемых карбонильных групп (рис. 5 б). Прогрев при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  не изменяет содержания лактонных (слабокислотных) групп, однако количество фенольных групп резко снижается. Обработка при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  повышает содержание фенольных групп по сравнению как с образцом II, так и с исходным АУ, при этом доля лактонных групп снижается. Содержание карбоксильных групп с изменением температуры окисления монотонно возрастает (рис. 5 а). Совокупность данных титрования и ИК-спектроскопии позволяет предположить, что при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  происходит, в основном, дегидратация поверхностных групп с образованием простой эфирной связи, тогда как при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  преобладает процесс окисления углеродной поверхности с образованием хиноидных групп.



**Рис. 4.** ИК ДОФП – спектры образцов активного угля марки АГ-ОВ-1: I – исходного; II – прогретого при  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ; III – прогретого при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .





**Рис. 5.** Изменение функционального группового состава "активного" кислорода  $n$  (ммоль-экв/г) АУ марки АГ-ОВ-1 в результате термического окисления: а – карбоксильные и лактонные группы; б – карбонильные и фенольные группы.

## Заключение

**П**редварительная термическая обработка АУ изменяет состояние его поверхности. Функциональный групповой состав поверхностных кислородсодержащих групп (КФГ) зависит от температуры прогрева. Накопление КФГ как в виде "неактивного" (простые эфирные и хиноидные структуры), так и "активного" кислорода, наиболее интенсивно протекает при температуре 250 °С. Термическое окисление при данной температуре повышает содержание карбоксильных и фенольных групп. Можно предположить, что данная обработка благоприятно сказывается на адсорбции из водных раство-

ров азотсодержащих органических веществ, содержащих аминный азот. Наличие неподелённой пары электронов азота может приводить к образованию водородной связи с карбоксильными и фенольными поверхностными группами АУ.

## Литература

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. С. 28-32.
2. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
3. Черонис Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Г.С. Ма. М.: Химия, 1973. С. 463-465.
4. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. V. 40. № 1. P. 145-149.

O.V. Belyaeva, T.A. Krasnova, N.S. Golubeva

## THERMALLY OXIDIZED ACTIVATED CARBONS: INVESTIGATION OF SURFACE

The effect of prior heating of activated carbon in an oxidizing atmosphere, changing the oxygen content and the

functional composition of surface groups has been analyzed.

**Key words:** activated carbon, thermal treatment, surface condition

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПИТЬЕВОЙ И ПРИРОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

**Разработана методика определения шести эфиров фталевой кислоты - диметил-, диэтил-, дибутил-, бензилбутил-, ди(2-этилгексил)- и ди-н-октил-фталатов методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием в питьевой и природной воде (МП УВК 1.89-2008 ФР.1.31.2010.08835). Диапазон определения составляет 0,8-20 мкг/дм<sup>3</sup>. Измерение фталатов проводится в режиме полного сканирования ионов после предварительной жидкость-жидкостной экстракции хлористым метиленом с добавлением двух суррогатных стандартов. Методика позволяет проводить определение фталатов в диапазонах концентраций, отражающих реальный уровень загрязнения воды, одновременно с большим числом ограниченно-летучих органических загрязнителей воды. Проведен мониторинг содержания фталатов в природной и питьевой воде основных водозаборов г. Уфа за период 2007-2010 гг.**

## Введение

Эфиры фталевой кислоты относятся к наиболее распространенным продуктам химической промышленности, которые наносят ущерб окружающей среде на всех этапах производства, использования и утилизации содержащей их продукции. Основное применение фталаты нашли в промышленности пластических масс, которая потребляет приблизительно 87 % всех эфиров фталевой кислоты для создания «мягкого» поливинилхлорида. Оставшиеся 13 % используются для производства лаков, эмульсионной краски, целлюлозы, полистирола, пигментов, синтетического и натурального каучука, смазочных материалов, поли-

**А.Р. Холова\***,  
инженер-химик  
центральной химико-  
бактериологической  
лаборатории центра  
аналитического  
контроля качества  
воды, МУП  
«Уфаводоканал»



амидов, средств от насекомых, фиксажей для духов, замораживающих агентов для взрывчатых веществ и рабочих жидкостей для высоко-вакуумных насосов [1]. Агентством по охране окружающей среды США (EPA) в список приоритетных загрязнителей воды, получивших глобальное распространение, включены шесть эфиров фталевой кислоты: диметилфталат, диэтилфталат, ди-н-бутилфталат, н-бутилбензилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, ди-н-октилфталат. Ведущую роль по производству и применению среди фталатов занимают дибутил- и ди(2-этилгексил)фталаты.

К концу XX века эфиры фталевой кислоты (преимущественно ди-н-бутилфталат и ди(2-этилгексил)фталат) были обнаружены во всех исследованных поверхностных водах и внутренних водоемах различных районов мира [1]. Миграция фталатов в окружающую среду при использовании полимерных мате-

\* Адрес для корреспонденции: [al-pochta@mail.ru](mailto:al-pochta@mail.ru)



риалов происходит ввиду непрочности их связей с молекулой полимера [1]. Другой путь попадания фталатов в воду – наличие загрязнения воды нефтепродуктами, трансформация которых ведет к образованию эфиров фталевой кислоты [2].

Кроме водной среды, фталаты обнаружены в пищевых продуктах, воздухе, почве, а также в живых организмах. В силу своей термо- и фотостабильности, устойчивости к химическому гидролизу они долгое время сохраняются в окружающей среде в неизменном виде, нанося ущерб окружающей среде и здоровью человека [3]. Попадая в живые организмы, эфиры фталевой кислоты могут проявлять кумулятивные свойства, при этом нарушается работа эндокринной и репродуктивной систем, увеличивается риск возникновения раковых и сосудистых заболеваний вследствие их мутагенных, канцерогенных и эмбриотоксических эффектов. Наиболее токсичными признаны фталаты с короткоцепочечными радикалами, с увеличением длины последних токсичность загрязнителей данного класса уменьшается [3].

В России, согласно нормативным документам [4, 5], в питьевой воде и воде водоемов регламентируется содержание пяти эфиров фталевой кислоты (табл. 1).

Особенностью определения эфиров фталевой кислоты в различных типах вод является их повсеместное распространение и, как следствие, высокая вероятность загрязнения образца при пробоподготовке фталатами фона лаборатории. Поэтому следует уделять особое внимание процедуре отбора образцов, предварительной очистке реагентов и посуды от фоновых фталатов и проведению холостых и контрольных опытов, а также корректному выбору метода их определения. Большинство разработанных методов определения фталатов основаны на извлечении их из воды с помощью жидкость-жидкост-

**М.Ю. Вождева,**  
кандидат химических наук, начальник отдела мониторинга органических загрязнителей воды центральной химико-бактериологической лаборатории центра аналитического контроля качества воды, МУП «Уфаводоканал»

**Л.И. Кантор,**  
кандидат химических наук, технический директор, МУП «Уфаводоканал»

**Е.А. Кантор,**  
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет

**И.А. Мельницкий,**  
доктор химических наук, главный специалист по контролю качества воды, МУП «Уфаводоканал»

**Н.В. Труханова,**  
кандидат химических наук, начальник центральной химико-бактериологической лаборатории, МУП «Уфаводоканал»

ной экстракции (ЖЖЭ), твердофазной или микроэкстракции. В качестве растворителей обычно используют хлористый метилен, гексан, этилацетат [6-11], диэтиловый эфир и этанол [12], а также сочетание различных растворителей при проведении реэкстракции. Анализ экстракта проводят методами газовой хроматографии в комбинации с масс-селективным (ГХ-МС), пламенно-ионизационным и электронозахватным (ЭЗД) детекторами [6-12]. Реже используют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), где в качестве элюента выступает смесь ацетонитрил-вода или метанол-вода в соотношении 9:1 [13, 14].

Наши многолетние наблюдения показали, что содержание фталатов в питьевой и природной воде г. Уфа, используемой в процессе водоподготовки, ниже установленных значений ПДК. В связи с этим целью настоящей работы была разработка методики определения эфиров фталевой кислоты в диапазонах концентраций, приближенных к реальным уровням загрязнения воды фталатами, которая позволяет одновременно проводить мониторинг большого числа ограниченно-летучих органических загрязнителей воды, принадлежащих другим классам, но извлекаемым из воды и элюируемым из хроматографической колонки при выбранных условиях пробоподготовки и анализа.

## Материалы и методы исследования

**М**етодика выполнения измерений эфиров фталевой кислоты, разработанная в Центральной химико-бактериологической лаборатории МУП «Уфаводоканал», основана на экстракции аналитов хлористым метиленом при pH 2 в присутствии хлорида натрия из пробы воды объемом 1 дм<sup>3</sup>, обезвоживании экстракта безводным сульфатом натрия, концентрировании экстракта и опре-

**Таблица 1**

Предельно допустимые концентрации (ПДК) фталатов в питьевой воде и воде водоемов

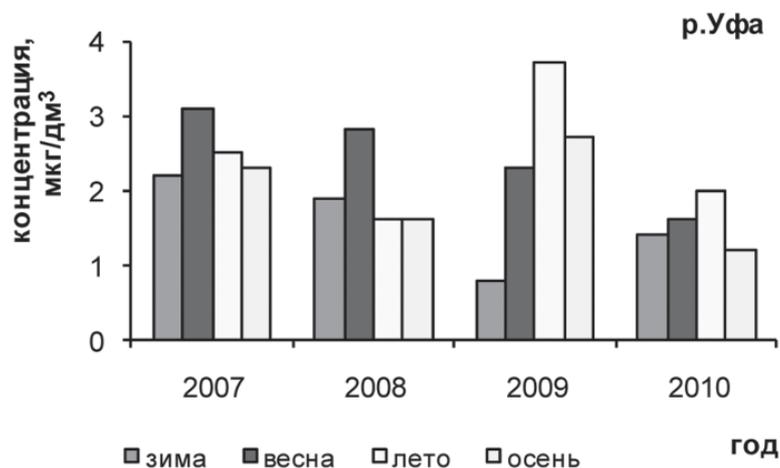
Показатель	Класс опасности	ПДК, мг/дм <sup>3</sup>
Диметилфталат	3, с-т*	0,3 <sup>1)</sup>
Диэтилфталат	3, с-т	3 <sup>2)</sup>
Дибutilфталат	3, с-т	0,2 <sup>2)</sup>
Ди(2Этилгексил)фталат	1, с-т	0,008 <sup>2)</sup>
Ди-н-октилфталат	3, с-т	1,6 <sup>2)</sup>

\* санитарно-токсикологический

1) СанПиН 2.1.4.1074-01

2) ГН 2.1.5.2280-07

делении 6 фталатов (диметил-, диэтил-, дибутил-, бензилбутил-, ди(2-этилгексил)- и ди-н-октилфталаты) методом ГХ-МС в режиме сканирования по полному ионному току. Хроматографическое разделение исследуемых образцов проводится на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS 25 м × 0,25 мм × 0,25 мкм. Температура испарителя 250 °С, температура термостата колонок программируется от 35 до 60 °С со скоростью 20 °/мин, далее до 280° со скоростью 6 °/мин. Общее время анализа 47 мин. Проба объемом 2 мм<sup>3</sup> вводится в режиме split (деление потока 1:10). Анализ проводится при постоянной скорости газа-носителя через колонку – 2 см<sup>3</sup>/мин. Условия детектирования: тип ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 еВ, температура ионного источника – 230 °С, температура квадрупольного фильтра масс – 150 °С, диапазон сканирования масс – 45-600 а.е.м. Идентификацию осуществляют по абсолютным или относительным временам удерживания компонентов на ионных масс-хроматограммах. Расчет массовой концентрации фталатов проводят на основании градуировочных зависимостей, установленных методом внутреннего стандарта, с помощью программного обеспечения. В качестве внутренних стандартов выбраны 3,4,5,6-d4-диметилфталат и 3,4,5,6-d4-ди-н-октилфталат. Выбранный метод ГХ-МС, используемый в режиме полного сканирования масс, позволяет проводить не только идентификацию компонентов образца, но и повысить точность количественного определения аналитов, благодаря возможности работы с реконструированными масс-хроматограммами их характеристичных ионов. Применение ЖЖЭ с использованием только одного растворителя позволяет снизить влияние лабораторного фона, т.к. увеличение числа растворителей, также как и использование дополнительных реактивов и материалов, неизбежно ведет к искажению реальных концентраций определяемых соединений. Введение двух суррогатных стандартов в пробу воды до начала пробоподготовки позволяет более точно смоделировать поведение «легких» и «тяжелых» аналитов, что повышает точность их определения. Так, содержания диметил- и диэтилфталатов рассчитываются по градуировке, построенной по 3,4,5,6-d4-диметилфталату, содержания остальных фталатов – по градуировке по 3,4,5,6-d4-ди-н-октилфталату. Ниже приведены сравнительные характеристики методов определения фталатов в воде, включая вышеописанную методику выполнения измерений (табл. 2).



**Рис. 1.** Сезонное распределение суммарного содержания фталатов в воде р. Уфа у поверхностного водозабора г. Уфа.

При проведении мониторинговых исследований нами изучен характер распределения 6 фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди-н-бутилфталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата) в питьевой и природной воде г. Уфа за период январь 2007-май 2011 гг. Для анализа ежемесячно отбирались пробы воды р. Уфа у четырех водозаборов города – трех инфильтрационных (ИВ): ИВ1, ИВ2, ИВ3 и водозабора поверхностного типа: ПВ, а также пробы воды из скважин и питьевой воды водозаборов города.

### Результаты и их обсуждение

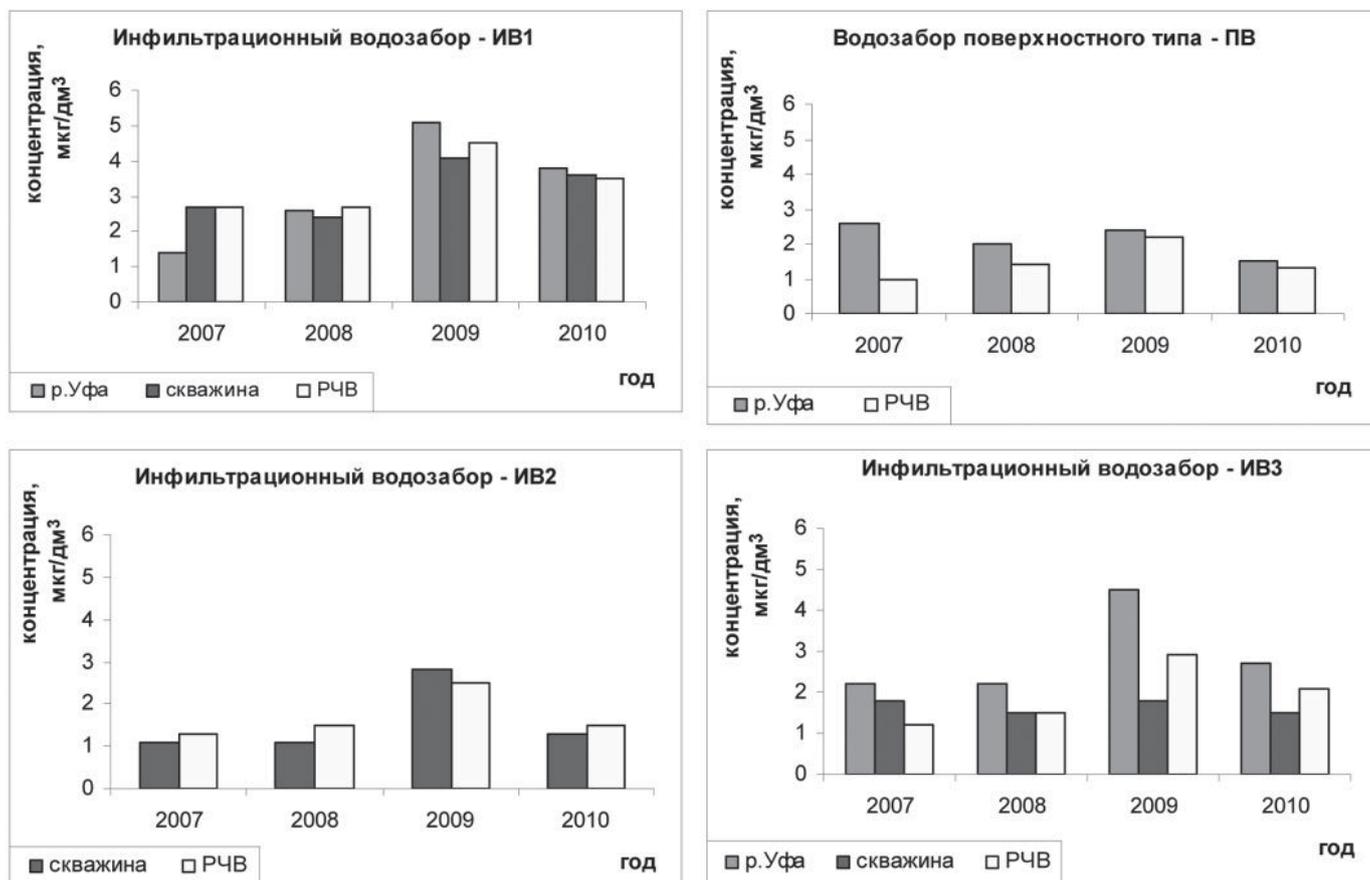
**З**акономерности в динамике сезонных изменений концентраций выбранных фталатов в водоисточнике выявить не удалось, что связано с техногенным характером поступления их в воду (рис. 1).

По среднегодовому суммарному содержанию шести фталатов за исследуемый период наиболее загрязненной является природная и питьевая вода инфильтрационного водозабора – ИВ1, расположенного за чертой города, выше по течению реки (рис. 2). Содержание фталатов в воде из скважин и в речной воде, отобранной в районе водозабора, отличается несущественно. Это свидетельствует о невысокой сорбционной активности фильтрующих пластов водозабора к исследуемому виду загрязнения. Питьевая вода инфильтрационных водозаборов за исследуемый период по содержанию фталатов незначительно отличается от нехлорированной (сырой) воды этих водозаборов, а порой является и более загрязненной, что может быть объяснено насыщенностью

Название метода выполнения измерений	Наименование определяемого фталата*	Диапазон измеряемых концентраций или МДУ, мкг/дм <sup>3</sup>	Объем анализируемой пробы, дм <sup>3</sup>	Основные этапы пробоподготовки	Метод анализа	Возможности метода
Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by Liquid-Liquid extraction or Liquid-Solid extraction and gas Chromatography with photoionization detection. (EPA 506)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	ДМФ-1,1 ДЭФ-0,84 ДБФ-1,2 ББФ-2,7 ДЭГФ-2,3 ДОФ-6,4	1	ЖЖЭ тройным растворителем (хлористый метилен, гексан и этилацетат), обезжиривание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ с фотоионизационным детектированием	Определение фталатов и адипатов
Phthalate ester (EPA 606)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	ДМФ-0,29 ДЭФ-0,49 ДБФ-0,36 ББФ-0,34 ДЭГФ-2,0 ДОФ-3,0	1	ЖЖЭ хлористым метиленом, обезжиривание, перевод в гексан, концентрирование и анализ экстракта	ГХ/ЭЗД	Определение фталатов
Determination of organic compounds in drinking water by Liquid-Solid extraction and capillary column gas Chromatography/Massspectrometry. (EPA525) и Semivolatle organic compounds by isotope dilution GC/MS (EPA 625)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ	ДМФ-0,14 ДЭФ-0,28 ДБФ-0,89 ББФ-1,4 ДЭГФ-7,9	1	Твердофазная или непрерывная ЖЖЭ хлористым метиленом, обезжиривание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ/МС (режим полного сканирования ионов)	Определение более 100 органических соединений, в том числе и фталаты
Методические указания 4.1 Методы контроля. Химические факторы. Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии. (МУК 4.1.663-97)	ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	5-1000	1	ЖЖЭ хлористым метиленом, обезжиривание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ-МС (режим полного сканирования ионов)	Определение более 50 органических соединений, в том числе и фталаты
Методические указания 4.1 Методы контроля. Химические факторы. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде (МУК 4.1.738-99)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ДГФ, ДОФ, ДНФ, ДФФ	100-3000	1	ЖЖЭ диэтиловым эфиром, упаривание растворителя до безводного органического масла, ректификация этанолом и анализ экстракта	ГХ-МС (режим полного сканирования ионов)	Определение фталатов и органических кислот

Название метода выполнения измерений	Наименование определяемого фталата*	Диапазон измеряемых концентраций или МДУ, мкг/дм <sup>3</sup>	Объем анализируемой пробы, дм <sup>3</sup>	Основные этапы пробоподготовки	Метод анализа	Возможности метода
МВИ массовых концентраций фталатов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Метод хромато-масс-спектрометрии (ЦВ 3.26.60-2005 ФР.1.31.2006.02150)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	0,5-1000 0,5-8000	0,25	ЖЖЭ хлористым метилом, обезвоживание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ-МС (режим сканирования индивидуальных ионов)	Определение фталатов
Определение бис-(2-этилгексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке	ДЭГФ	0,3-10	0,02	Концентрирование фталатов на микроколонке. Элюирование пробы в изократическом режиме смесью (9:1) ацетонитрил-вода или метанол-вода	ВЭЖХ (образовано-фазовый сорбент)	Определение ДЭГФ
Micro-organic Ion-associate Phase Extraction via in situ Fresh Phase Formation for the Preconcentration and Determination of Di(2-ethylhexyl) phthalate in River Water by HPLC	ДЭГФ	0,8-78	0,04	Извлечение фталата при помощи образования микро - органической ионно-связанной фазы (с ионами 4-фторметиланилина и додецилбензолсульфоната). Извлечение 2-метоксигетанолом, анализ. Элюент - смесь ацетонитрил - вода (90:10).	ВЭЖХ	Определение ДЭГФ
Методика выполнения измерений массовой концентрации фталатов в питьевых и природных водах методом газовой хроматографии с масс-спектральным детектированием (МП УВК 1.89-2008 ФР.1.31.2010.08835)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	0,8-20	1	ЖЖЭ хлористым метилом, обезвоживание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ-МС (режим полного сканирования ионов)	Определение фталатов и возможность проведения мониторинга ограниченных летучих органических соединений, экстрагируемых из воды при выбранных условиях пробоподготовки

\* ДМФ - Диметилфталат, ДЭФ - Диэтилфталат, ДБФ - Ди-н-бутил фталат, ББФ - Бутилбензилфталат, ДЭГФ - Ди(2-этилгексил)фталат, ДОФ - Ди-н-октилфталат, ДГФ - Дигексилфталат, ДНФ - Дионилфталат, ДФФ - Дифенилфталат.



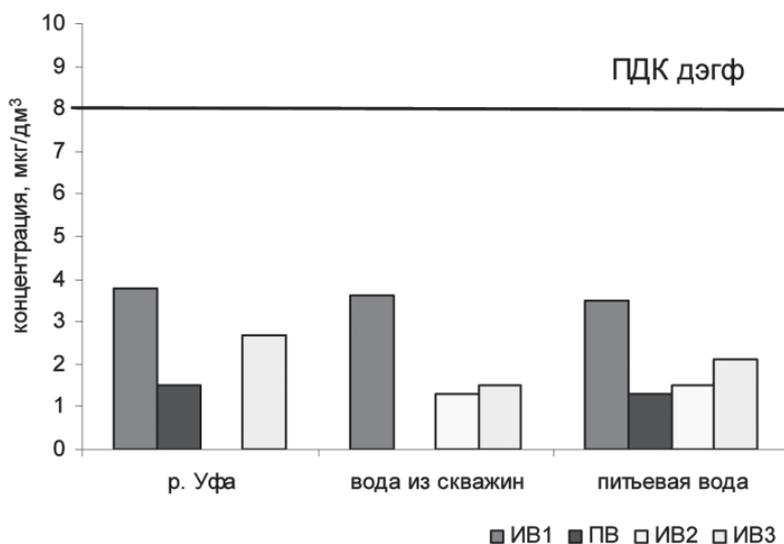
**Рис. 2** Среднегодовое суммарное содержание шести фталатов в природной и питьевой воде г. Уфа.

фильтрующих пластов исследуемым видом загрязнения (рис. 2).

За весь период наблюдения максимальный вклад в общую загрязненность воды р. Уфа фталатами приходится на ди(2этилгексил)- и дибутилфталаты. Максимальное значение концентрации ди(2этилгексил)фталата достигает  $5,5 \text{ мкг/дм}^3$  (0,69 ПДК) в речной воде, отобранной у инфильтрационного водозабора, расположенного в черте города – ИВ3, при среднемноголетнем значении (за 4 года) не превышающем 0,4 ПДК; максимальное значение концентрации дибутилфталата –  $6,4 \text{ мкг/дм}^3$  (0,032 ПДК) наблюдается в воде р. Уфа, отобранной у инфильтрационного водозабора, расположенного за чертой города – ИВ1. Их концентрации на два порядка выше содержания остальных фталатов. В питьевой воде города максимальные значения концентрации для ди(2этилгексил)фталата достигают значения  $4,1 \text{ мкг/дм}^3$  (0,51 ПДК) для инфильтрационного водозабора, расположенного за чертой городом – ИВ1, при среднемноголетнем значении (за 4 года), не превышающем 0,2 ПДК; для дибутилфталата –  $8 \text{ мкг/дм}^3$  (0,04 ПДК), при среднемноголетнем значении (за 4 года), не превышающем 0,003 ПДК. Многолетние

наблюдения показывают, что среднегодовое суммарное содержание фталатов остается ниже уровня самого жесткого норматива из нормируемых фталатов (ди(2-этилгексил)фталата) –  $8 \text{ мкг/дм}^3$  (рис. 3).

Минимальный вклад в общее загрязнение воды фталатами вносят диметил-, диэтилфталат; бензилбутилфталат и диоктилфталат, которые присутствуют в питьевой и природной воде г. Уфа на уровне следов.



**Рис. 3.** Суммарное содержание фталатов в питьевой и природной воде г. Уфа в 2010 г.

## Заклучение

Таким образом, разработанная методика позволяет определять шесть эфиров фталевой кислоты в диапазоне от 0,0008 мг/дм<sup>3</sup> до 0,02 мг/дм<sup>3</sup> методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием, дает возможность одновременно выполнять исследования большого числа ограниченно-летучих органических соединений, экстрагируемых из воды при определенных условиях пробоподготовки.

## Литература

1. Корте Ф.М. Экологическая химия. Основы и концепции. М.: Химия, 1997. 395 с.
2. Одинцова Т.А. Стойкие органические загрязнители в отходах нефтедобычи // Стратегия и процессы освоения георесурсов: Материалы ежегодной научной сессии Горного института УрО РАН по результатам НИР в 2005 г. Пермь: ГИ УрО РАН, 2006. С. 30-32
3. Майстенко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В.Н. Майстенко, Н.А. Клюев. М.: Бинум, Лаборатория знаний, 2004.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
5. ГН 2.1.5.2280-07. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения к ГН 2.1.5.1315-03.
6. EPA Method 506 Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by Liquid-Liquid extraction or Liquid-Solid extraction

## Ключевые слова:

органические  
загрязнители  
окружающей среды,  
эфиры фталевой  
кислоты,  
методы определения,  
мониторинг

and gas Chromatography with photoionization detection.

7. EPA Method 606 Phthalate ester.
8. Method 525 Determination of organic compounds in drinking water by Liquid-Solid extraction and capillary column gas Chromatography/Mass-spectrometry.
9. EPA Method 625 Semivolatile organic compounds by isotope dilution GC/MS
10. МУК 4.1 663-97. Методические указания 4.1 Методы контроля. Химические факторы. Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии.
11. ЦВ 3.26.60-2005. МВИ массовых концентраций фталатов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Метод хромато-масс-спектрометрии (ФР.1.31.2006.02150).
12. МУК 4.1 738-99. Методические указания 4.1 Методы контроля. Химические факторы. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде.
13. Барам Г.И. Определение бис-(2-этигексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке / Г.И. Барам, И.Н. Азарова, А.Г. Горшков, А.Л. Верещагин, Б. Ланг, Е.Д. Кирюхина // ЖАХ. 2000. Т. 55. № 8. С. 834-839.
14. Noriko Hata. Micro-organic Ion-associate Phase Extraction via in situ Fresh Phase Formation for the Preconcentration and Determination of Di(2-ethylhexyl)phthalate in River Water by HPLC / Noriko Hata, Erini Yuwatini, Kaori Ando, Mika Yamada, Issei Kasahara, Shigeru Taguchi // Analytical sciences. January 2004. V. 20. P. 149-152.

A.R. . Kholova, M.Yu. Vozhdaeva,, L.I. Kantor, E.A. Kantor, I.A. Melnikiy, N.V. Trukhanova

## GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS SELECTIVE DETECTION FOR OF PHTHALIC ACID ESTERS DETERMINATION IN DRINKING AND NATURAL WATER

A method for determination of the six esters of phthalic acid - dimethyl-, diethyl-, dibutyl-, benzilbutyl-, di(2-ethylhexyl) - and di-n-octyl-phthalate by gas chromatography with mass selective detection in drinking and natural water has been developed. The range of detection is 0,8-20 mkg/dm<sup>3</sup>. Phthalate measurement was

conducted in full scan ion after a preliminary liquid-liquid extraction with methylene chloride with the addition of two surrogate standards. The technique allows the determination of concentrations in the range reflecting the actual level of water pollution, phthalates, together with a large number of limited-volatile organic

pollutants in water. A monitoring of the content of phthalates in natural and drinking water intakes major city of Ufa in the period 2007 – 2010 years.

**Key words:** organic pollutants of environment, phthalates, methods of analysis, monitoring

# МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕМОБИЛИЗАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭДТА

Ремобилизация тяжелых металлов (ТМ) из различных минеральных и органических отложений (почва, промышленные отходы, шламы сточных вод и др.) под действием комплексонов является одним из путей миграции ТМ в природных водах.

Наряду с экспериментальными исследованиями процесса ремобилизации возникает необходимость теоретического моделирования равновесий в системе катион металла-комплексон-адсорбент. В настоящей работе на основании известных адсорбционных и комплексообразующих характеристик металлов, комплексонов и комплексонатов рассмотрено ремобилизирующее действие ЭДТА на двухзарядные катионы ТМ, адсорбированных на поверхности ферригидрита.

Выявлены факторы, влияющие на степень ремобилизации.

Показано, что ремобилизация происходит в интервале pH 5-8, с максимальной эффективностью в мягкой воде при pH 8,0. В более кислой среде ЭДТА растворяет ферригидрит за счет образования комплексонатов Fe(III). По способности к ремобилизации под действием ЭДТА катионы располагаются в ряд: Ni(II) > Co(II) > Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Pb(II). Установлено, что увеличение содержания в воде катионов Ca(II) и Mg(II) приводит к снижению ремобилизации, причем с увеличением щелочности среды влияние жесткости воды на ремобилизацию усиливается.

Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными по состоянию ЭДТА в окружающей среде.

## Введение

ТМ, такие как Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Mn, Cr, Co, Ni, Mo и др., являются одними из основных загрязнителей окружающей среды. Они содержатся в твердых промышленных отходах, шламах сточных вод, активном иле, донных отложениях и пр. Ремобилизация ТМ из отложений под воздействием различных факторов приводит к вторичному загрязнению водной среды [1, 2]. Одними из потенциальных ремобилизирующих агентов являются комплексоны, образующие со многими ТМ устойчивые водорастворимые комплек-

**Т.Н. Кропачева\***,  
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии, ГОУ ВПО Удмуртский государственный университет



сы [3, 4]. В настоящее время среди комплексонов наибольшее практическое применение находит этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), годовое потребление которой в мире составляет около 110 тыс.т (по данным за 1999-2002 гг.). ЭДТА практически не удаляется при традиционных способах очистки воды и попадает в окружающую среду с бытовыми и промышленными сточными водами. В промышленно развитых странах содержание ЭДТА в поверхностных водах находится в диапазоне 1-100 мкг/л, а в неочищенных сточных водах – в 100-1000 раз больше [5-7]. В последнее время проводится большое количество экспериментальных исследований ремобилизации ТМ из различных осадков под действием комплексонов [5-9]. При этом условно можно выделить два основных направления этих исследований – экологическое, связанное с оценкой возможности загрязнения природных вод ТМ, и практическое, связанное с оптимизацией процесса деметаллизации загрязненных осадков с применением комплексонов. Обоснование полученных резуль-

\* Адрес для корреспонденции: krop@uni.udm.ru

татов требует теоретического рассмотрения термодинамики и кинетики процесса ремобилизации ТМ под действием хелатирующих агентов, что является непростой задачей с учетом многокомпонентности реальных систем. Вместе с тем накопленная информация по адсорбционным и комплексообразующим характеристикам ТМ, комплексонов и комплексонатов может служить хорошей основой для моделирования равновесий в системах, в которых адсорбированный металл находится в контакте с водным раствором комплексона. В связи с этим целью настоящей работы являлось детальное теоретическое рассмотрение равновесий в гетерогенной системе, содержащей адсорбированные двухзарядные катионы некоторых ТМ (Cu(II), Cd(II), Zn(II) и др.) и ЭДТА. Выбранный для моделирования в качестве адсорбента ферригидрит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ), наряду с гетитом ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), лепидокрокитом ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), гематитом ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), относится к фракции (гидр)оксидов железа(III), которая оказывает сильное влияние на сорбционные свойства глинистых и бедных гумусом почв, а также содержится в больших количествах в шламах сточных вод. В задачи работы входило установление влияния на ремобилизацию ТМ таких факторов, как кислотность среды, концентрация комплексона, природа металла, наличие в растворе катионов жесткости. Полученные результаты моделирования позволяют в некоторой степени обосновать возможность попадания ТМ в природные воды за счет ремобилизации ЭДТА.

## Материалы и метод исследования

Расчет равновесий комплексообразования в гомогенных системах катион металла-комплексон и в гетерогенных системах адсорбированный катион металла-комплексон был проведен с использованием компьютерной программы Visual MINTEQ (A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems), версия 2.61. Процесс адсорбции катионов на различных сорбентах рассматривается как реакция комплексообразования с функциональными группами поверхности с учетом электростатического фактора (наличие потенциала, связанного с зарядом поверхности). Для расчета возможно использование различных моделей, незначительно отличающихся друг от друга по форме учета электростатических взаимодействий. Нами была использована модель двойного электрического слоя (DLM model), разработанная для поверхности ферригидри-

**В.И. Корнев,**  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии, ГОУ ВПО Удмуртский государственный университет

та. При расчетах использовались константы адсорбционных равновесий с участием различных металлов, приведенные в [10]. Расчеты основаны на базе данных [11] по термодинамическим константам устойчивости комплексов ЭДТА. Влияние ионной силы (I) на константы учитывалось расчетом коэффициентов активности ионов по уравнению Дэвиса. Все расчеты были проведены для  $I=0,1$  и температуры  $25^\circ\text{C}$ .

## Результаты и их обсуждение

Комплексоны, находящиеся в контакте с (гидр)оксидами железа(III), могут вызывать их растворение. Поэтому перед рассмотрением возможности ремобилизации адсорбированных на ферригидрите ТМ нами было исследовано состояние ЭДТА ( $\text{H}_4\text{Edta}$ ), находящейся в равновесии с ферригидритом (бесконечная твердая фаза). Выбранная для моделирования концентрация ЭДТА (10 мкМ или 2,9 мг/л ЭДТА) не встречается в природных водах, но может наблюдаться в промышленных стоках. Из рис. 1 видно, что в широком интервале  $0 < \text{pH} < 9$  в гетерогенной системе ЭДТА-ферригидрит в равновесном растворе присутствуют различные комплексонаты Fe(III) ( $\text{FeHEdta}$ ,  $\text{FeEdta}^-$ ,  $\text{Fe(OH)Edta}^{2-}$ ). Образование комплексонатов приводит к частичному растворению ферригидрита; доля ЭДТА, участвующей в растворении, выраженная как суммарное содержание всех комплексонатов, отражает растворимость ферригидрита (рис. 1). При  $\text{pH} < 9$  практически 100 % ЭДТА участвует в растворении, но в более щелочной среде процесс растворения ферри-

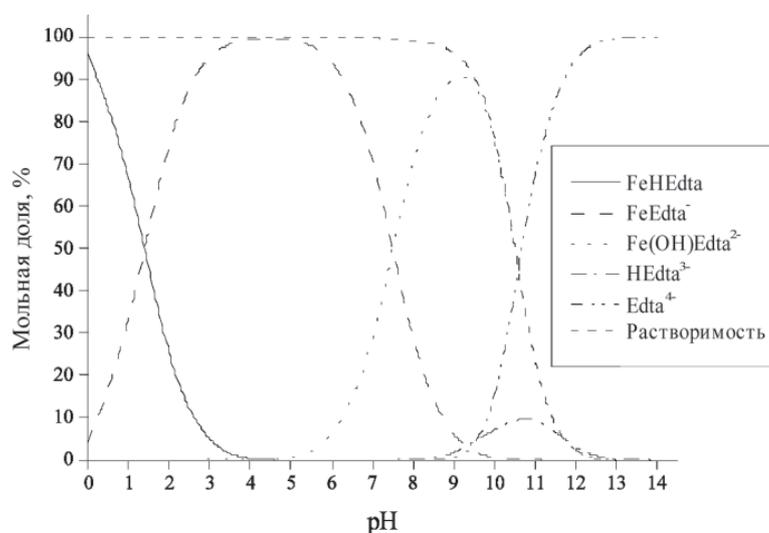


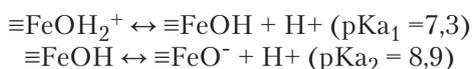
Рис. 1. Диаграмма мольного распределения ЭДТА и растворимости ферригидрита для системы ферригидрит-ЭДТА. СЭДТА=10мкМ.

гидрита ухудшается, и растет доля свободных форм ЭДТА ( $\text{HEDta}^{3-}$ ,  $\text{Edta}^{4-}$ ). Таким образом, ЭДТА взаимодействует с ферригидритом, что является конкурирующим процессом по отношению к комплексообразованию с катионами адсорбированных ТМ.

Далее нами было рассмотрено влияние комплексонов на адсорбцию двухзарядных катионов ТМ на поверхности ферригидрита ( $\equiv\text{FeOH}$ ). Адсорбция катионов металлов ( $\text{Me}^{2+}$ ) на поверхности ферригидрита происходит с участием поверхностных  $\text{OH}$ -групп по схеме:



Поверхность ферригидрита амфотерна, ее состояние описывается кислотно-основными равновесиями протонирования и диссоциации [10]:

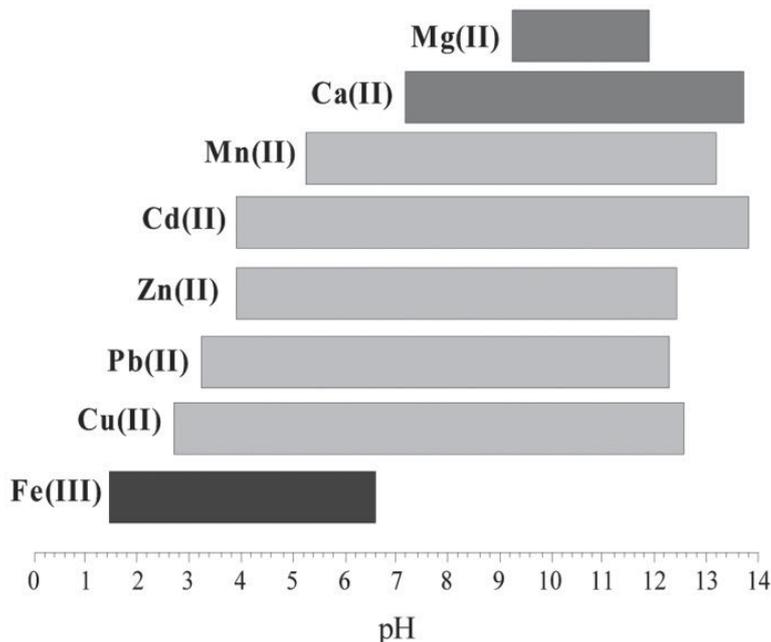


Адсорбционная модель для поверхности гидр(оксидов) железа(III) учитывает два типа поверхностных  $\text{OH}$ -групп с сильным и слабым взаимодействием. Константы соответствующих равновесий для ферригидрита определены для многих катионов [10]. Расчеты были проведены для систем, содержащих 10 г/л ферригидрита, что соответствует общей концентрации адсорбционных центров, равной 23 мМ, что намного превышает концентрацию остальных компонентов и обеспечивает отсутствие конкуренции при адсорбции. Поскольку адсорбция свободных комплексонов и комплексонов на поверхности ферригидрита характеризуется константами на несколько порядков ниже, чем адсорбция катионов металлов [12], то она при расчетах не учитывалась.

#### Таблица 1

Константы устойчивости комплексов ЭДТА ( $I=0,1$ ,  $t=25^\circ\text{C}$ ) [3].

Комплекс	$\lg \beta$
$\text{FeEdta}^-$	25,0
$\text{CuEdta}^{2-}$	18,70
$\text{NiEdta}^{2-}$	18,52
$\text{PbEdta}^{2-}$	17,88
$\text{ZnEdta}^{2-}$	16,44
$\text{CdEdta}^{2-}$	16,36
$\text{CoEdta}^{2-}$	16,26
$\text{MnEdta}^{2-}$	12,81
$\text{CaEdta}^{2-}$	10,61
$\text{MgEdta}^{2-}$	8,83



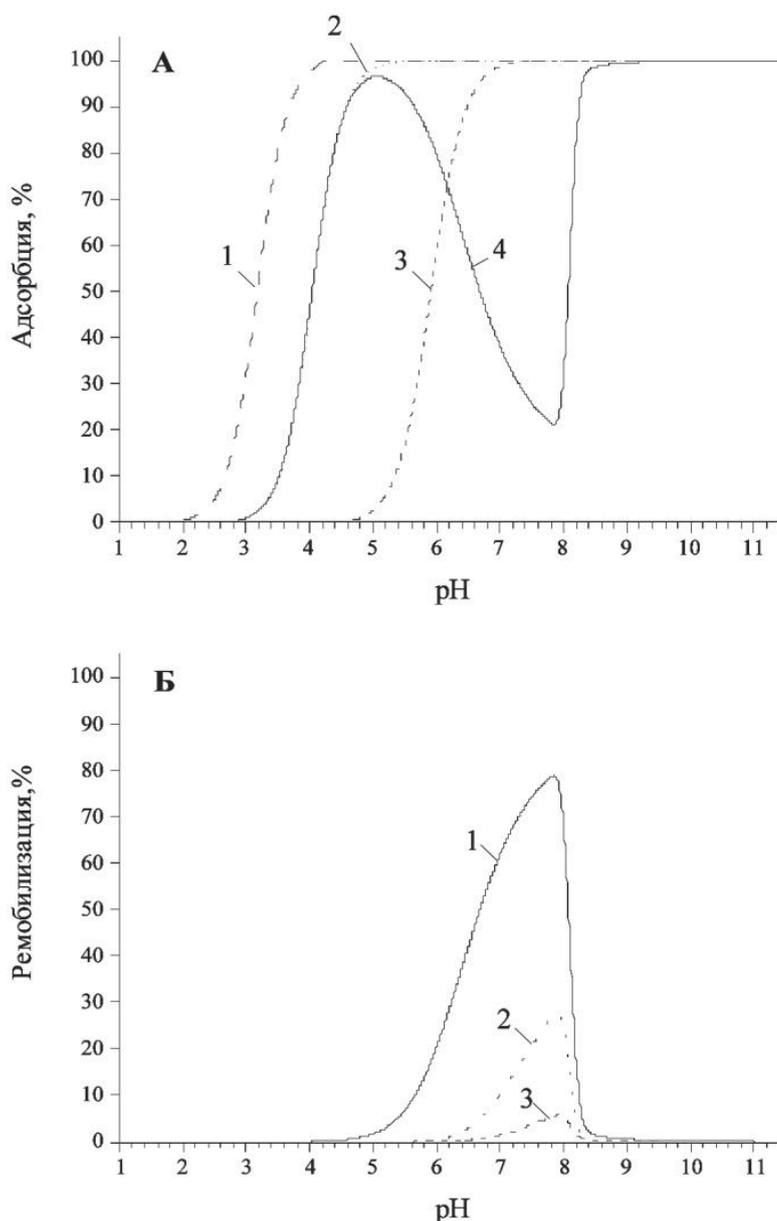
**Рис. 2.** Области pH существования комплексов ЭДТА с различными катионами (указаны интервалы, соответствующие более чем 95 % связыванию катионов в различные по составу комплексы).  $C_{\text{Me(II)}} = C_{\text{ЭДТА}} = 10 \text{ мкМ}$ .

В качестве представителей ТМ, присутствующих в окружающей среде в виде устойчивых двухзарядных катионов, нами были рассмотрены катионы  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$ . В зависимости от кислотности среды данные катионы образуют с ЭДТА комплексоны различного состава:  $\text{MeH}_2\text{Edta}$ ,  $\text{MeHEDta}^-$ ,  $\text{MeEdta}^{2-}$ ,  $\text{Me(OH)Edta}^{3-}$ . Интервалы pH, для которых более чем 95 %  $\text{Me(II)}$  находится в закомплексованном состоянии, приведены на рис. 2. По сравнению с комплексономатами  $\text{Fe(III)}$ , комплексоны двухзарядных катионов имеют меньшую устойчивость (табл. 1). Вследствие этого интервалы pH их существования смещены в более щелочную область (рис. 2). В области  $4(5) < \text{pH} < 10(12)$  в растворе преобладают средние комплексоны  $\text{MeEdta}^{2-}$ , устойчивость которых понижается в ряду:  $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Co(II)} > \text{Mn(II)}$  (табл. 1).

На рис. 3 приведены рассчитанные кривые сорбции нескольких катионов металлов на поверхности ферригидрита. Для всех катионов с уменьшением кислотности среды адсорбция увеличивается, причем резкий рост наблюдается в узком диапазоне pH, составляющем приблизительно две единицы. Значение pH, соответствующее 50 % адсорбции ( $\text{pH}_{50}$ ), характеризует устойчивость адсорбированного состояния. Для рассматриваемых металлов прочность поверхностных комплексов уменьшается в ряду:

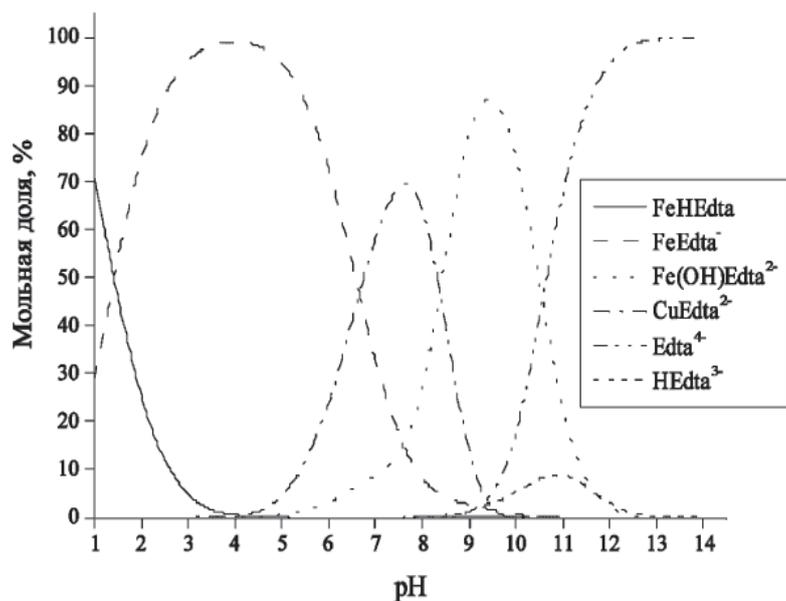
$\text{Pb(II)} (pH_{50} = 3,2) > \text{Cu(II)} (pH_{50} = 4,0) >$   
 $\text{Zn(II)} (pH_{50} = 5,1) > \text{Cd(II)} (pH_{50} = 5,4) >$   
 $\text{Ni(II)} (pH_{50} = 5,5) > \text{Mn(II)} (pH_{50} = 5,9)$   
 $= \text{Co(II)} (pH_{50} = 5,9)$

Таким образом, при  $5 < pH < 9$  (большинство природных вод) при контакте с ферригидритом катионы всех металлов находятся в адсорбированном состоянии. В присутствии эквимолярного количества ЭДТА происходит уменьшение адсорбции, представленное на *рис. 3* в качестве примера для катионов  $\text{Cu(II)}$ . Степень ремобилизации катионов металлов, рассчитанная как разность адсорбции в отсутствие и присутствии ЭДТА, для всех рассматриваемых катионов максимальна при  $pH\ 8,0$  (*рис. 3*). Диаграмма распределения выбранных для примера катионов  $\text{Cu(II)}$  (*рис. 4*) показывает, что в кислой среде значительная часть ЭДТА связывается в комплекс с  $\text{Fe(III)}$ , растворяя ферригидрит. Однако с дальнейшим увеличением  $pH$  среды в растворе образуется комплекс  $\text{CuEdta}^{2-}$ , что и приводит к снижению адсорбции катионов  $\text{Cu(II)}$ . Содержание этого комплекса максимально при  $pH\ 8,0$ ; с дальнейшим ростом  $pH$  ЭДТА образует гидроксокомплекс  $\text{Fe(OH)Edta}^{2-}$ , а также присутствует в виде свободных форм ( $\text{HEdta}^{3-}$ ,  $\text{Edta}^{4-}$ ). По способности к ремобилизации под действием ЭДТА при  $pH\ 8,0$  катионы располагаются в ряд:  $\text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Pb(II)}$  (*рис. 5*). На ремобилизацию ТМ влияют как константы адсорбции на ферригидрите, так и устойчивость комплексонатов с ЭДТА. Так, несмотря на то, что катионы  $\text{Pb(II)}$  образуют более устойчивые комплексы, чем  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и др., ремобилизация  $\text{Pb(II)}$  крайне незначительна вследствие прочного связывания  $\text{Pb(II)}$  с поверхностью ферригидрита (*рис. 3*). Наиболее слабо связанные с ферригидритом катионы  $\text{Mn(II)}$  (*рис. 3*) ремобилизуются хуже, чем катионы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и др., пос-



**Рис. 3.** (А) Зависимость адсорбции катионов тяжелых металлов на ферригидрите от кислотности среды. 1 –  $\text{Pb(II)}$ ; 2 –  $\text{Cu(II)}$ ; 3 –  $\text{Mn(II)}$ ; 4 –  $\text{Cu(II)} + \text{ЭДТА (1:1)}$ .  $C_{\text{Me(II)}} = 10\text{мкМ}$ . (Б) Зависимость ремобилизации катионов тяжелых металлов под действием ЭДТА от кислотности среды. 1 –  $\text{Cu(II)}$ ; 2 –  $\text{Mn(II)}$ ; 3 –  $\text{Pb(II)}$ .  $C_{\text{Me(II)}} = C_{\text{ЭДТА}} = 10\text{мкМ}$ .





**Рис. 4.** Диаграмма мольного распределения ЭДТА в системе Cu(II)-ЭДТА-ферригидрит.  $C_{Cu(II)} = C_{ЭДТА} = 10 \text{ мкМ}$ .

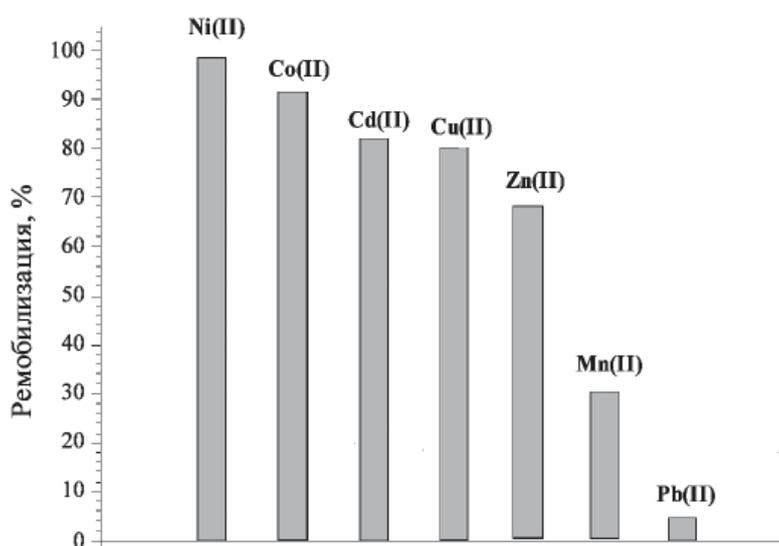
кольку комплекс  $MnEdta^{2-}$  менее устойчив по сравнению с комплексами других ТМ (табл. 1).

На ремобилизацию ТМ в природных условиях может оказать влияние наличие в воде катионов Ca(II) и Mg(II), концентрация которых может варьироваться от 0-4 ммоль-экв/л (мягкая вода) до более, чем 12 ммоль-экв/л (очень жесткая вода). Комплексоны Ca(II) и Mg(II) с ЭДТА менее прочные по сравнению с комплексами ТМ (табл. 1), и устойчивы только в щелочной среде (рис. 2). Можно ожидать, что ремобилизация катионов ТМ под действием ЭДТА в присутствии катионов Ca(II) и Mg(II) будет уменьшаться вследствие конкурирующего образования комплексонов  $CaEdta^{2-}$  и  $MgEdta^{2-}$ . Для примера на рис. 6 представлено влияние Ca(II) и Mg(II) на ремобилизацию Cu(II) при различных значениях кислотности среды. С увеличением pH раствора роль Ca(II) усиливается, что связано с увеличением степени связывания ЭДТА в комплекс  $CaEdta^{2-}$ . Так, при pH 6 наличие в воде Ca(II) не влияет на ремобилизацию меди (II), в то время как при pH 8 в воде средней жесткости ремобилизация снижается с ~80% до ~20%. Снижение ремобилизации в присутствии катионов Mg(II) незначительно даже при pH 8 (рис. 6) ввиду меньшей устойчивости комплексонов  $MgEdta^{2-}$  по сравнению с  $CaEdta^{2-}$  (рис. 2, табл. 1). В жесткой воде максимальная ремобилизация катионов ТМ под действием ЭДТА наблюдается при pH 7,0, а не при pH 8,0, как это наблюдалось в отсутствие Ca(II) и Mg(II).

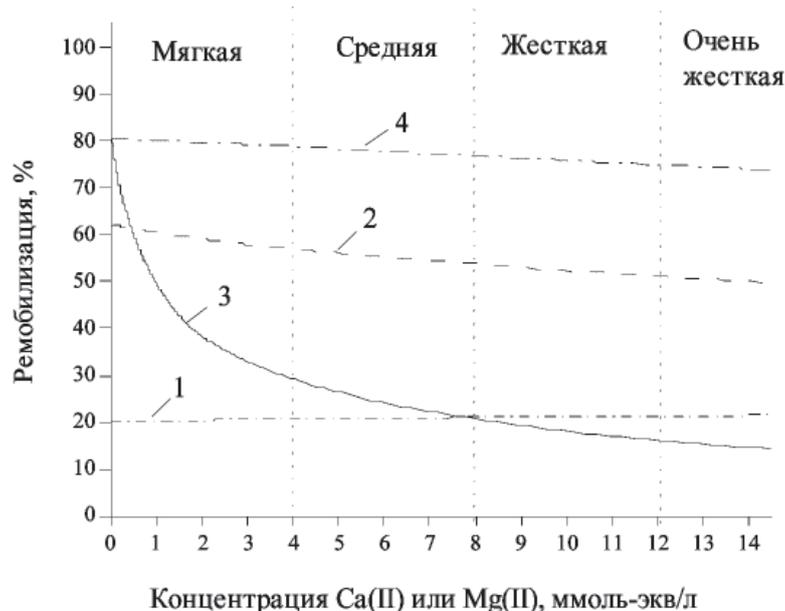
## Заключение

Проведенные расчеты показывают, что под действием ЭДТА наблюдается ремобилизация катионов многих двухзарядных металлов с поверхности (гидр) оксидов железа(III) в интервале pH 5-8. Максимальная эффективность действия ЭДТА наблюдается в мягкой воде при pH 8,0, а в жесткой воде при pH 7,0. На основании полученных результатов можно сделать некоторые практические заключения о возможности ремобилизации ТМ под действием комплексонов в природных системах. При этом следует иметь в виду, что эти системы являются более сложными, чем рассмотренная модельная система, по ряду причин:

- 1) природные осадки являются многокомпонентной гетерогенной системой, включающей помимо гидроксида железа (III) и другие сорбенты (глина, гумус);
- 2) в растворах, контактирующих с осадками, помимо комплексонов присутствуют другие неорганические и органические лиганды, участвующие в связывании катионов металлов;
- 3) некоторые комплексоны ( $FeEdta^-$ ,  $NiEdta^{2-}$ ) являются кинетически инертными, так что равновесия с их участием в природных условиях могут и не устанавливаться. Проведенные нами расчеты показывают, что при  $pH < 7$  значительная часть ЭДТА участвует в растворении (гидр)оксида железа (III), а образованию комплексов ЭДТА с другими ТМ благоприятствует повышение pH до 8. Действительно, данные по анализу различных форм ЭДТА в природных и сточных водах показывают, что содержание ком-



**Рис. 5.** Ремобилизация тяжелых металлов под действием ЭДТА при pH 8,0.  $C_{Me(II)} = C_{ЭДТА} = 10 \text{ мкМ}$ .



**Рис. 6.** Влияние жесткости воды на ремобилизацию Cu(II) под действием ЭДТА.

1 – Ca(II), pH 6; 2 – Ca(II), pH 7; 3 – Ca(II), pH 8; 4 – Mg(II), pH 8.  $C_{Cu(II)} = C_{ЭДТА} = 10 \text{ мкМ}$ .

плекса  $FeEdta^-$  составляет 20-90 % от общего количества (речная и подземные воды – 30%, сточные воды – 60-70 % [5, 13]). Следует иметь в виду, что в природных системах содержание  $FeEdta^-$  может значительно отличаться от ожидаемого равновесного значения, во-первых, из-за низкой скорости реакций катионного обмена ( $FeEdta^- + Me^{n+} = MeEdta^{n-4} + Fe^{3+}$ ) [14] и, во-вторых, вследствие фоторазложения  $FeEdta^-$  (главный способ деградации ЭДТА в природе) [5]. Было установлено, что в поверхностных и подземных водах при низких pH наблюдается растворение (гидр)оксидов железа(III); а ремобилизация ТМ (Zn, Cd, Pb) происходит в кальций-содержащих водах, имеющих слабощелочную реакцию [15]. В подземных водах содержится много  $ZnEdta^{2-}$  (40-60 % от общего количества); содержание других комплексонов незначительно ( $PbEdta^{2-}$  (3%),  $CuEdta^{2-}$  (<1 %)). Анализ показал, что в речной воде содержатся:  $FeEdta^-$  (32 %),  $ZnEdta^{2-}$  (32 %),  $MnEdta^{2-}$  (15 %),  $CaEdta^{2-}$  (13 %),  $NiEdta^{2-}$  (6 %),  $PbEdta^{2-}$  (2 %),  $CuEdta^{2-}$  (<1 %) [15]. Низкое содержание  $PbEdta^{2-}$  в природных системах коррелирует с нашими данными и связано с сильной адсорбцией Pb(II) на различных поверхностях, включая (гидр)оксиды Fe(III). Однако низкое содержание  $CuEdta^{2-}$  в природных водах, а также обнаруженная плохая ремобилизация Cu(II) под действием ЭДТА из речных отложений расходятся с данными расчетов. Вероятно, это связано с наличием

сильного взаимодействия между Cu(II) и природными лигандами (гуминовые вещества) [16], которое нами не рассматривалось. Хотя данные по содержанию  $CaEdta^{2-}$  и  $MgEdta^{2-}$  в природных системах зачастую отсутствуют (ввиду неустойчивости этих комплексов в условиях хроматографического анализа [17]), расчеты показывают степень влияния Ca(II) и Mg(II) на ремобилизацию ТМ: в жесткой щелочной воде ремобилизация под действием ЭДТА значительно снижается. В оптимальных условиях 70-90 % от общего содержания ЭДТА в природных или сточных водах может участвовать в ремобилизации таких катионов как Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), что может привести к повышению их концентраций сверх предельно допустимых. Таким образом, несмотря на значительные упрощения, моделирование равновесий в гомогенных и гетерогенных системах, содержащих катионы металлов и комплексоны, позволяет прогнозировать поведение комплексонов в окружающей среде с точки зрения возможности растворения природных минералов и ремобилизации адсорбированных катионов металла.

#### Литература

1. Мур Дж. Тяжелые металлы в природных водах / Дж Мур, С. Рамамурти. М.: Мир, 1987. 286 с.
2. Violante A. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments / A. Violante, V. Cozzolino, L. Perelomov, A.G. Caporale, M. Pigna // J. Soil. Sci. Plant Nutr. 2010. V. 10. № 3. P. 268-292.
3. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов / Н.М.Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М.: Химия, 1988. 544 с.



4. Корнев В.И. Конкурирующие равновесия в водных растворах комплексонов. Ижевск: Изд-во УдГУ, 1992. 270 с.
5. Nowack B. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36, № 19. P. 4009-4016.
6. Knepper T. P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment // *Trends Anal. Chem.* 2003. V. 22, № 19. P. 708-724.
7. Oviedo C. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny / C. Oviedo, J. Rodríguez // *Quim. Nova.* 2003. V. 26, № 6. P. 901-905.
8. Dermont G. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications / G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafèche // *J. Hazard Mater.* 2008. V. 152, № 1. P. 1-31.
9. Leštan D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review / D. Leštan, C.L. Luo, X.D. Li // *Environ. Pollut.* 2008. V. 153, № 1. P. 3-13.
10. Dzombak D.A. Surface complexation modelling: hydrous ferric oxide / D.A. Dzombak, F.M.M. Morel. John Wiley and Sons: New York. 1990.
11. NIST Standard Reference Database 46. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Version 2.0 and 4.0.

**Ключевые слова:**

тяжелые металлы,  
ЭДТА,  
ферригидрит,  
ремобилизация,  
моделирование

12. Nowack B. Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes onto goethite / B. Nowack, L. Sigg // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 177, № 1. P. 106-121.
13. Kari F.G. Speciation of fate ethelenediaminetetraacetic acid (EDTA) in municipal waste water treatment / F.G. Kari, W. Giger // *Water Res.* 1995. V. 30. P. 122-134.
14. Xue H. Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in River Water / H. Xue, L. Sigg, F.G. Kari // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29, № 1. P. 59-68.
15. Organic pollutants in the water cycle. Properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds / Eds. T. Reemtsma, M. Jeker. Wiley-VCH. 2006. 348 p.
16. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.
17. Ammann A.A. Speciation of heavy metals in environmental water by ion chromatography coupled to ICP-MS // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 372. P. 448-452.



T.N. Kropacheva, V.I. Kornev

## REMOBILIZATION OF HEAVY METALS UNDER THE ACTION OF EDTA

Remobilization of heavy metals from a variety of mineral and organic sediments (soil, industrial waste, sewage sludge, etc.) under the action of chelating agents is one of the ways of heavy metal migration in natural waters. Along with experimental studies of the process of remobilization, there is a need for theoretical modeling of equilibria in the metal cation-chelating-adsorbent. In this work chelating agents and

considered complexone remobilizing effect of EDTA on the doubly charged heavy metal cations adsorbed on the surface of ferrihydrite has been overviewed. Remobilization was shown to occur at pH 5-8, with maximum efficiency in soft water at pH 8.0. In more acidic solutions EDTA dissolves ferrihydrite by formation Fe (III) complexones. By the ability to partition under the action of EDTA, cations are arranged in series: Ni (II) > Co (II) > Cd

(II) > Cu (II) > Zn (II) > Mn (II) > Pb (II). A Ca (II) and Mg (II) cation increase leads to a decrease in remobilization, with an increase in alkalinity of the medium effect of water hardness on the remobilization. The results compared with experimental data have been presented.

**Key words:** heavy metals, EDTA, ferrihydrite, remobilization, modelling

# ЭЛЕКТРООБРАБОТКА ЖИДКОСТЕЙ В НЕОДНОРОДНОМ ПОЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРООКИСИ анодно-растворяющихся электродов

**Изучены параметры электрообработки жидкостей в неоднородном поле с использованием гидроокиси анодно-растворяющихся электродов. Установлены оптимальные значения межэлектродного расстояния, активной реакции среды, напряжения на электродах. Изучены условия извлечения из жидкостей примесей бензинов различных марок методом электрокоагуляции.**

## Введение

Электрический метод обработки жидкостей от органических веществ привлекает все большее внимание исследователей [1, 2]. Применение электрического поля позволяет разрушить чрезвычайно устойчивую водяную эмульсию и одновременно применять высокопроизводительные аппараты в инверторном (инвентарном) исполнении при достаточно высокой степени очистки [3, 4].

Одним из основных условий ведения процесса очистки сточных вод с использованием гидроксидов анодно-растворяющихся электродов является генерация оптимального количества гидроксидов алюминия и железа, полученных электрохимическим путем.

Несмотря на то, что электрохимический эквивалент алюминия значительно меньше, чем у железа, в реальных условиях выход его по току может значительно превышать теоретическое значение. Такое явление обусловлено химическим растворением алюминия вследствие электрохимического разрушения защитной окисной пленки, а сам металл довольно активен химически. К недостаткам этого материала следует отнести его высокую стоимость и узкие условия образования гидроксидов.

Железо намного легче алюминия переходит в раствор и в зависимости от условий может растворяться с образованием двух- или трехвалентных катионов.

**Г.Ш. Мамедов\***,  
доктор биологических наук, действительный член Национальной академии наук Азербайджана, директор, Государственный комитет по Земле и картографии Республики Азербайджан

**Г.А. Гафаров**,  
аспирант, Азербайджанский университет архитектуры и строительства



Электрохимические методы обработки воды обладают комплексом воздействия на загрязнения. Из анализа источников информации следует, что в настоящее время нет достаточного количества экспериментального материала для создания принципов электрохимической очистки сточных вод и, следовательно, общих основ для технологического и конструктивного обеспечения необходимой эффективности процессов электрохимической обработки жидкостей.

## Материалы и методы исследования

Экспериментальные исследования анодного растворения алюминия и железа проводили на модели электрокоагулятора с двумя электродами. При этом один из электродов был неподвижным, а другой при помощи специального приспособления можно было уставить на любом заданном расстоянии от неподвижного электрода. Эксперименты проводились при комнатной

\* Адрес для корреспонденции: faikazeri@rambler.ru

температуре. Для проведения исследования процесса анодного растворения использовалась нефтесодержащая сточная вода с определенной величиной pH и концентрацией нефтепродуктов, равной 150 мг/л. После подачи напряжения на электроды фиксировали время начала работы аппарата. В процессе исследований контролировали величину тока, напряжения, pH среды, расстояние между электродами.

Особое внимание уделяли вопросу подготовки поверхности электродов, которые перед каждым экспериментом тщательно очищали, шлифовали наждачной бумагой и обезжиривали в ацетоне.

После обработки в 30 %-ном растворе азотной кислоты электроды промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали.

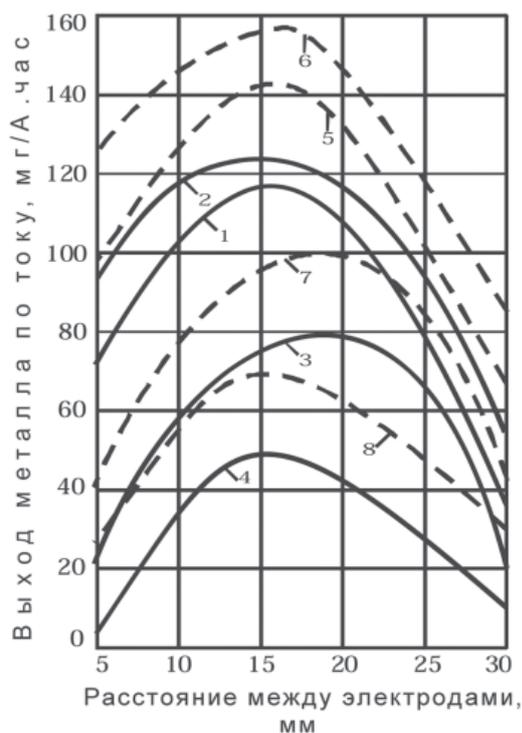
Количество растворенного алюминия и железа определяли по известной методике [5, 6]. С целью подтверждения точности результатов, полученных аналитическим определением, в отдельных случаях производили взвешивание анода до и после электролиза.

## Результаты и их обсуждение

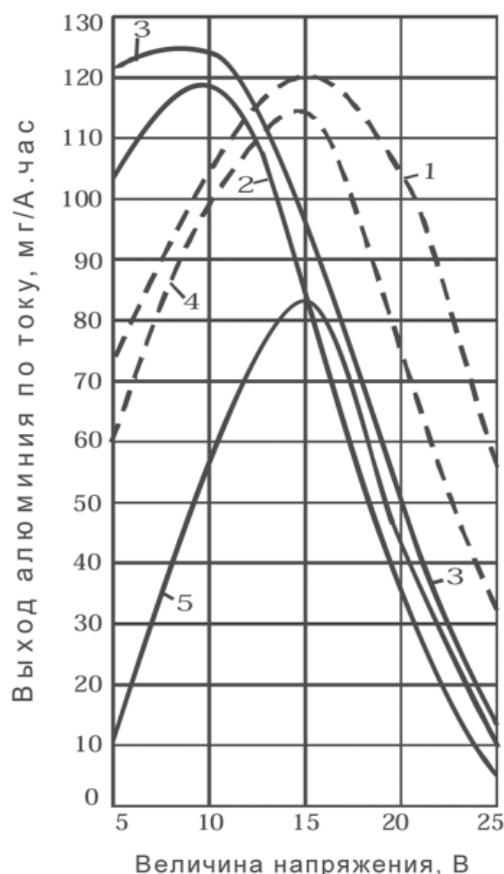
Проведенными исследованиями были установлены зоны эффективного влияния технологических факторов на растворение анодов. Так, было установлено, что диапазоны измерения межэлектродного расстояния следует выбирать в пределах от 3 до 30 мм, напряжение на электродах – от 5 до 25 В, pH среды – от 4 до 6. Результаты исследований приведены на *рис. 1-4*.

На *рис. 1* представлены зависимости выхода металлов по току от расстояния между электродами. Как видно из приведенных результатов с увеличением расстояния между электродами выход по току ионов алюминия растет и достигает своего максимума при расстоянии между электродами ~15 мм. Далее с увеличением расстояния выход по току монотонно снижается. Аналогичный ход зависимостей наблюдается и при применении стальных электродов. В связи с этим расстояние между электродами целесообразно принимать в пределах 10-15 мм, так как при увеличении этого расстояния расход электроэнергии будет увеличиваться.

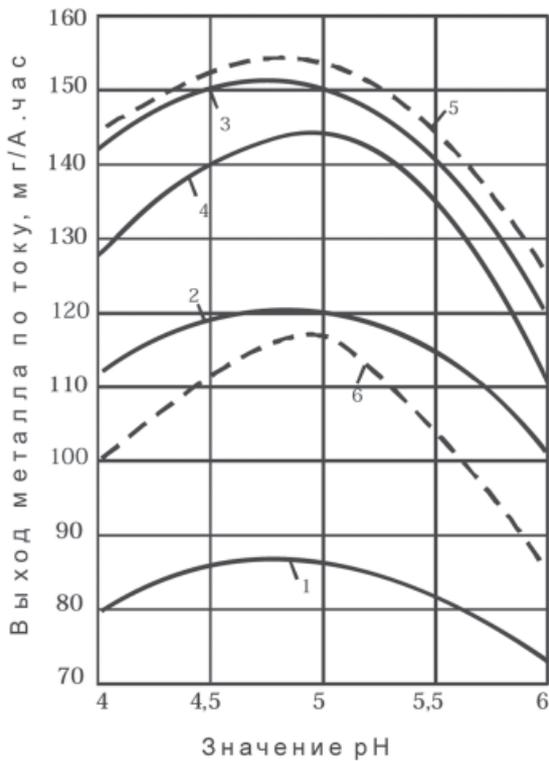
На *рис. 2* приведены зависимости влияния величины напряжения на выход алюминия по току при различном межэлектродном расстоянии. Установлено, что оптимальной величиной напряжения является значение в пределах 10-15 В. Отклонение величин



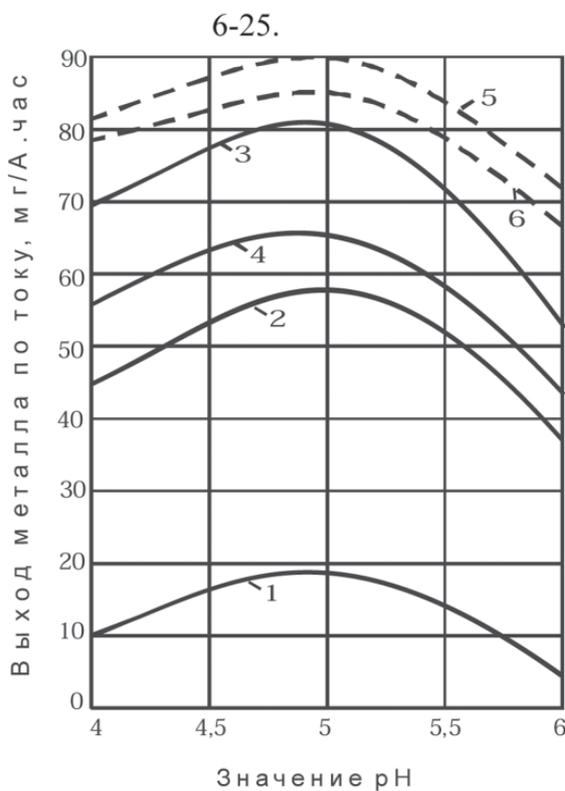
**Рис. 1.** Зависимость влияния расстояния между электродами на выход алюминия (1-4) и железа (5-8) по току при pH 6 и величине напряжения, В: 1,5-5; 2,6-10; 3,7-15; 4,8-20.



**Рис. 2.** Зависимость влияния величины напряжения на электродах на выход алюминия по току при pH 6 и межэлектродном расстоянии, мм: 1-5; 2-10; 3-15; 4-25; 5-30.



**Рис. 3.** Зависимость влияния рН среды на выход алюминия (1-4) и железа (5,6) по току при величине напряжения на электродах 5 В и межэлектродном расстоянии, мм: 1-5; 2,5-10; 3-15; 4-20; 6-25.



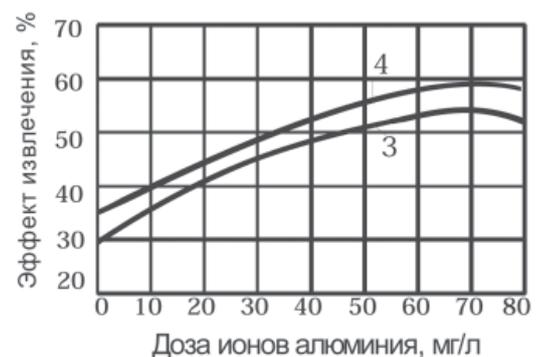
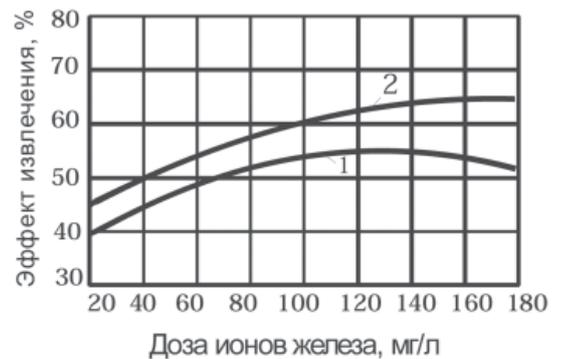
**Рис. 4.** Зависимость влияния рН среды на выход алюминия (1-4) и железа (5,6) по току при величине напряжения на электродах 20 В и межэлектродном расстоянии, мм: 1-5; 2,5-10; 3-15; 4-20; 6-30.

напряжения на электродах в ту или иную сторону приводит к снижению выхода металла по току. Следует отметить, что аналогичная зависимость получена также и при применении стальных электродов.

Исследования по влиянию активной реакции среды на процесс электрохимического растворения алюминиевого и стального анода проводились в интервале рН 4-6. В процессе исследований определена граница рН, в которой образуется твердая дисперсная фаза гидроксидов алюминия и железа. Эксперименты проводились при величине напряжения на электродах 5 и 20 В и при различных межэлектродных расстояниях. Как видно из рис. 3 и 4, выход алюминия и железа по току в кислых и щелочных средах резко снижается по сравнению с областью рН 5.

Таким образом, изучено влияние основных факторов электрообработки жидкостей с применением анодно-растворившихся электродов на выход по току ионов алюминия и железа. Установлено, что оптимальными параметрами электрообработки являются: межэлектродное расстояние 10-15 мм, напряжение между электродами 10-15 В и рН среды, равной 5.

↓ **Рис. 5.** Эффективность извлечения примесей бензинов марок АИ-93 (1) и АИ-95 (2-4) при электрокоагуляции ионами железа (1,2) и алюминия (3,4) при рН 6 и продолжительности обработки, мин: 1,2,4-15; 3-10.



**Ключевые слова:**

электрокоагуляция,  
нефтепродукты,  
активная реакция  
среды,  
напряжение

**Заключение**

**П**олученные данные свидетельствуют о неэффективности применения отстаивания в сочетании с электрокоагуляцией, так как значительное количество нефтепродуктов остается в растворе. Поэтому дальнейшее внимание привлекает изучение метода электрофлотации в сочетании с электрокоагуляцией не только для очистки сточных вод от нефтепродуктов, но и для отделения коагулирующих гидроксидов металлов.

На основании оптимальных параметров экспериментальных данных по влиянию технологических факторов на анодное растворение алюминия и железа проведены исследования по извлечению примесей бензинов различных марок из модельных растворов методом электрокоагуляции. Продолжительность электрообработки каждого раствора составляла 15 мин. Различия в экспериментах состояли в величине силы тока, что давало возможность получать в исследуемом растворе концентрацию ионов железа от 20 до 150 мг/л и ионов алюминия от 5 до 50 мг/л. После электрообработки очищенная вода подвергалась отстаиванию с целью отделения коагулирующих гидроксидов.

Результаты исследований представлены на рис. 5. Установлено, что извлечение примесей бензинов описывается гладкими кривыми. С увеличением концентрации ионов железа до 120-160 мг/л и алюминия до 70 мг/л степень извлечения возрастает и достигает предельного значения (55-60 %). Дальнейшие увеличения дозы металлов не привело к возрастанию эффективности извлечения.

**Литература**

1. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с.
2. Роев Г.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Г.А. Роев, В.А. Юфин. М.: Недра, 1987. 224 с.
3. Кузнецова Е.В. Методы и технические средства очистки нефтесодержащих сточных вод / Е.В. Кузнецова, А.Ф. Туктамышев, А.С. Болгова, А.Б. Магид, Б.Н. Мастабаев. СПб: Недра, 2006. 192 с.
4. Колесников В.А. Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод / В.А. Колесников, Н.В. Меньшутина. М.: Дели принт, 2005. 266 с.
5. Грушко Я.М. Вредные ароматические соединения в промышленных сточных водах. М.: Химия, 1982. 216 с.
6. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1977. 319 с.

G.S. Mamedov, G.A. Gafarov

## FLUID ELECTROPROCESSING IN NONUNIFORM FIELD WITH THE USE OF PLATE-SOLUBLE ELECTRODES

**T**he parameters of fluid electroprocessing in a nonuniform field with the hydroxide dissolving anode-electrode has been studied. The optimal values of the interelectrode distance, the active

response of the medium, the voltage across the electrodes were established. The conditions for extraction of impurities from liquids of different brands of gasoline by electrocoagulation have been analyzed.

**Key words:** electrocoagulation, petroleum products, the active reaction medium, voltage

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ТАДЖИКИСТАНА

**Таджикистан обладает богатыми водными ресурсами благодаря горному рельефу. Но, несмотря на это, существует их дефицит из-за широкого развития процессов загрязнения и неравномерного территориального распространения.**

**Будущее водного хозяйства должно базироваться на комплексном использовании водных ресурсов с частичным переводом поверхностного стока в подземный сток и на применении современных технологий водопользования и защиты водохозяйственных объектов.**

**Т**ерритория Таджикистана более чем на 90 % представлена горами. Четко проявляется высотная поясность с набором ландшафтно-климатических зон, от субтропиков на равнинах до снежников и ледников горной тундры. Жаркий аридный климат на равнинах сменяется холодным гумидным климатом на горах с развитием снежников и оледенения, сформировавшихся в горах Таджикистана в позднем плейстоцене [1]. Мощность оледенения достигала 2,5 км. Таяние льдов превращало долины из V-образных в троговые и U-образные. Из материала отступившего ледника сформировались перемычки на днищах долин высотой до 150 м и протяженностью до 5-6 км, например, вблизи устья р. Муксу на Памире. С ними связано формирование горных озер (Яшилькуль, Зардев, Риваккуль и др.). При наличии в составе конечной морены большого количества льда происходят прорывы в плотинах с катастрофическими паводками, например, на озерах Карадара, Чаканкуль и Кукджигит. Таяние ледников сопровождается одновременно образованием и ликвидацией озер.

Учитывая глобальное потепление климата, Генеральная Ассамблея ООН в 1988 г. приняла специальную Резолюцию, отметив, что проблема климата должна решаться в глобальном аспекте [2]. Установлено, что это отрицательно скажется на экологических и социально-экономических условиях Таджи-

**А.Я. Гаев\***,  
доктор геолого-минералогических наук, профессор, директор, Института экологических проблем гидросферы при ФГБОУ ВПО Оренбургский государственный университет

**А.И. Рахимов**,  
кандидат географических наук, доцент, проректор, Худжандский государственный университет им. ак. Б. Гафурова

**Д.Н. Саидова**,  
кандидат геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой физической географии, Худжандский государственный университет им. ак. Б. Гафуров



кистана [3]. С 1940 по 2000 гг. в долинах рек средняя температура воздуха увеличилась на 0,3 °С в г. Худжанде и на 1,2 °С в г. Дангара. В большинстве горных районов изменения температуры были также положительными (0,4-0,5 °С). В районах выше 2500 м над уровнем моря рост среднегодовой температуры достиг 0,2-0,4 °С за исключением высокогорной котловины у оз. Булункуль (-1,1 °С). Тренды средней годовой температуры воздуха за период наблюдений с 1940 по 1960 гг. были отрицательными, а с 60-х гг. сменились на положительные [4].

В Таджикистане насчитывается порядка 1450 озер с общей площадью 716 км<sup>2</sup> (около 0,5 % площади республики) и запасами воды более 46 км<sup>3</sup>. По прогнозам на 2100 г. среднегодовая температура может увеличиться на 3,0 °С, а величина осадков на 54 %, если тенденция потепления сохранится в ближайшем столетии [5]. Ледники и их взаимосвязь с озерами требуют режимных наблюдений для водохозяйственного освоения и регулирования.

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

Западная часть Ферганского артезианского бассейна на северо-востоке Таджикистана с севера и юга отделена глубинными разломами от гидрогеологических массивов Тянь-Шаня. Здесь распространены пластовые воды мезозойских и кайнозойских осадочных пород. Воды современных аллювиальных отложений (QIV), слагают низкие аккумулятивные террасы р. Сырдарьи, образуя у г. Худжанда узкую полосу по правому берегу и окаймляя Кайраккумское водохранилище по левобережью. Аллювий представлен русловой и пойменной фациями песков, галечников, супесей и суглинков мощностью до 400 м [6]. Коэффициент фильтрации галечников и песков составляет 40-65 м/сут, а супесей и суглинков 0,2-7 м/сут. Воды аллювия взаимосвязаны с р. Сырдарьей и водохранилищем. Глубина залегания грунтовых вод у г. Худжанда составляет от 0,5-3 до 7-13 м. Мощность водоносного горизонта, вскрытая скважинами, достигает 180 м, а удельные дебиты 40-60 л/сек на 1 м. Естественные ресурсы аллювиальных вод составляют около 2 м<sup>3</sup>/сек и они широко используются [4, 6]. Грунтовые воды S04-Na подтипа имеют химический состав гидрокарбонатно-сульфатный или сульфатно-гидрокарбонатный кальциево-магниевый, близки к речным, с минерализацией 0,5-0,9 г/л. Но отдельные колодцы в г. Худжанде имеют минерализацию до 2,2 г/л, несколько снижающуюся в паводок, когда уровень реки поднимается на 1-1,5 м и река подпитывает грунтовые воды. В межень родники с суммарным дебитом около 10 л/с разгружаются в реку вдоль уступа первой террасы.

У Кайраккумского водохранилища грунтовые воды залегают на глубине 0,2-3 м. Минерализация (1,5-13,5 г/л) и пестрота химического состава их растут с удалением от водохранилища. При выходе грунтовых вод на поверхность (впадина Хашимкуль) формируются хлоридно-сульфатные и сульфатно-хлоридные натриевые солончаки, и происходит заболачивание с минерализацией воды летом до 419 г/л. По правобережью р. Сырдарьи, в зоне подтопления водохранилища и на ирригационной сети также имеют место типичные солончаки с суммой солей  $\geq 5\%$ .

*Воды нерасчлененных верхнечетвертичных и современных пролювиально-аллювиальных отложений (QIII-IV) представлены песчано-галечно-щебнистым материалом конусов выноса и аллювия. Они распространены в Нау-Костакозской впадине Южной Ферганы и в долинах рек на северных склонах Туркестанского хребта. Мощность их растет к долине р. Сырдарьи, с юга на север от 20 до 500 м и более. Из-за неоднородности литологического состава коэффициент фильтрации в зоне аэрации варьирует от 0,2 до 16, а в зоне насыщения от 1,8 до 69 м/сут. Засоленность пород небольшая (0,5 %).*

В Нау-Костакозской впадине выделяются зоны поглощения, погружения и разгрузки, которые последовательно сменяют друг друга с юга на север. В зоне поглощения воды движутся отдельными потоками по легко проницаемым пескам и галечникам оврагов и русел рек, стекающих с Туркестанского хребта. Грунтовые воды в речных



долинах залегают не глубже 10 м с расходами потоков 25-90 л/сек. В центральной части впадины воды погружаются до глубин в 30 м, а между конусами выноса до 90 м. В северной части впадины, вдоль долины р. Сырдарья и Дигмай-Исписарской гряды установлена зона разгрузки, приуроченная к периферии конусов выноса (рис. 1) [6]. Из-за неоднородности литологического состава пород водный поток расслаивается и в нижних горизонтах, на глубинах 30-60 м, воды приобретают напорный характер, с самоизливом и дебитом скважин до 15 л/сек и минерализацией  $\leq 1$  г/л. Безнапорные воды залегают на глубинах 0,5-10 м, дебиты их родников достигают десятков литров в секунду, а Дигмайский родник у подножия одноименной возвышенности имеет дебит порядка 1500 л/сек.

В зону поглощения попадают воды речных потоков с разным составом – в р. Аксу вода гидрокарбонатно-щелочноземельная с минерализацией 0,3-0,4 г/л, а в р. Исфара гидрокарбонатная магниевая-кальциевая с минера-

лизацией 0,75-1 г/л. Воды р. Сулюкта солоноватые, с минерализацией 1,3-1,4 г/л, а в родниках на конусе ее выноса сульфатные щелочноземельные с минерализацией до 2,4 г/л.

Из воды многих родников и скважин часто интенсивно выделяются спонтанные газы азота с примесью кислорода и углекислоты. Растворенные газы имеют азотно-кислородно-углекислый состав с величиной газонасыщенности вод до 30 мл/л и гелий-аргоновым коэффициентом в 0,0007-0,0025. Выявлены группы бактерий, развивающиеся на мясопептонном бульоне (МПБ), денитрификаторы и нитрификаторы.

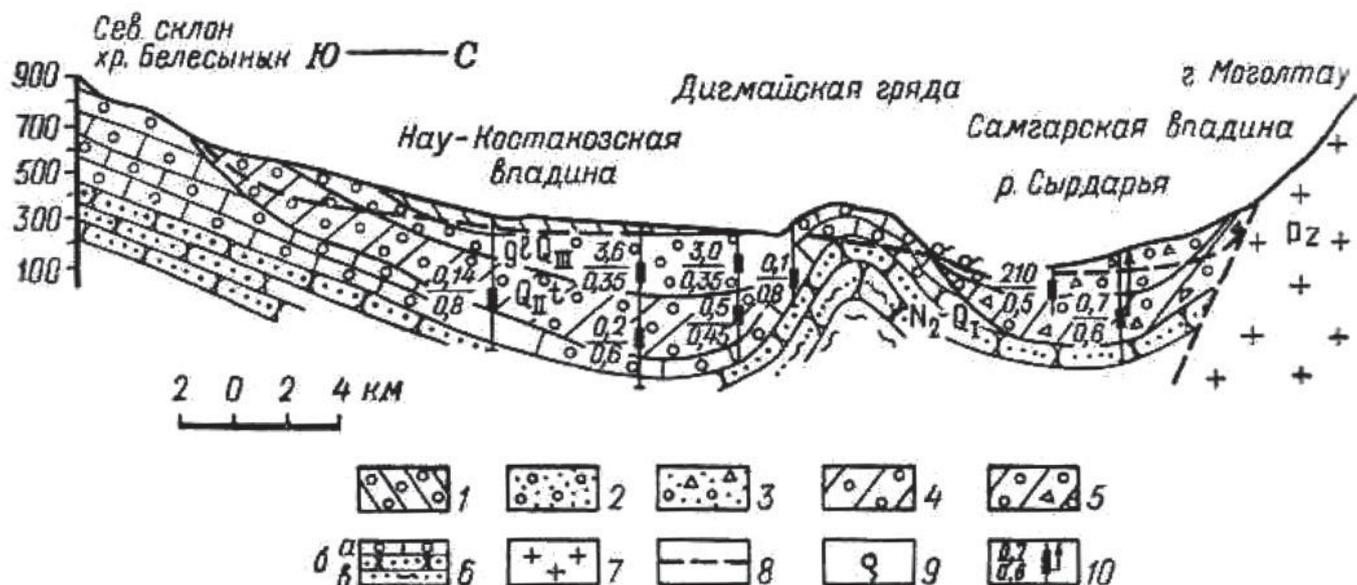
Режим грунтовых вод формируется в условиях водного стока со склонов Туркестанского хребта и интенсивного орошения с инфильтрацией оросительных вод. В верхней части конусов выноса, где преобладают атмосферные осадки и поверхностный сток, повышенный уровень вод отмечен в феврале-мае, а минимальный в сентябре-октябре. В периферических частях конусов выноса, испытывающих влияние поливных вод, наблюдается прогрессирующий подъем уровня со скоростью до 2 м/год с подтоплением и заболачиванием значительных площадей.

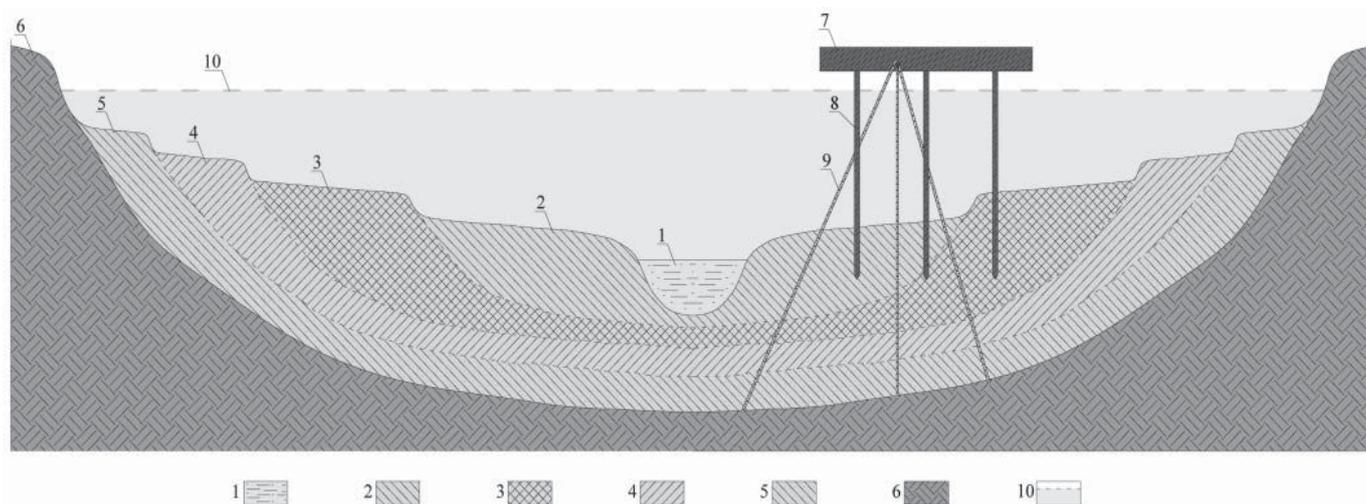
Согласно [6] естественные ресурсы этих вод в Нау-Костакоской впадине составляют 22 м<sup>3</sup>/сек. Они широко используются и потребность в них ежегодно растет, но с ростом водопользования ухудшается их качество. Поэтому актуальными становятся задачи оптимизации их использования и управления режимом.

Дефицит водных ресурсов усугубляется незащищенностью подземных вод от загрязнения, неравномерным паводковым и ливневым характером водного стока, засухами и

**Рис. 1.** Схематический гидрогеологический разрез Нау-Костакоской и Самгарской впадин [6].

Отложения верхнечетвертичные: 1 – мелкий галечник с суглинистым заполнителем; 2 – валунно-галечные с песчано-гравийным заполнителем; 3 – щебнисто-галечные с песчаным заполнителем. Среднечетвертичные: 4 – валунно-галечные, уплотненные с суглинистым заполнителем; 5 – щебнисто-галечные, уплотненные с суглинистым заполнителем. Неоген-древнечетвертичные: 6а – конгломераты на известково-кремнистом цементе; 6б – разномерные песчаники на глинистом и известковом цементе; 6в – глины песчаные. Палеозойские породы: 7 – гранодиориты. Гидрогеологические характеристики: 8 – уровень грунтовых вод; 9 – родник; 10 – опорные скважины; интервал опробования: слева – в числителе – удельный дебит (л/сек), в знаменателе – минерализация (г/л); справа – наличие напора





**Рис. 2.** Надводная платформа для строительства наклонных гидрогеологических эксплуатационных скважин на аллювиальный водоносный горизонт под водохранилищем [6].

1 – река (нижний бьеф); 2- аллювиальный водоносный горизонт пойменной террасы; 3, 4 и 5 – аллювиальный водоносный горизонт надпойменных террас; 6 – подстилающие породы; 7 – платформа для строительства куста наклонных гидрогеологических скважин; 8 – буронабивные сваи платформы; 9 – наклонные скважины; 10 – водохранилище (верхний бьеф)

пыльными бурями. Вода высокого качества формируется в прибрежной зоне водохранилищ, поскольку они играют роль не только отстойников и накопителей воды, но и восполняют запасы подземных вод. Так, ресурсы подземных вод в нижнем бьефе Кайраккумского водохранилища после его заполнения резко возросли, а качество воды в скважинах улучшилось. Накопленный опыт показал, что аллювиальные и аллювиально-пролювиальные воды в нижнем бьефе и в зоне затопления стали эксплуатироваться более эффективно. Можно разрабатывать подземные воды и из-под водохранилища, используя опыт эксплуатации субмаринных месторождений подземных вод. С берега или с надводной платформы бурят кусты наклонных эксплуатационных скважин (рис. 2) и получают воду высокого качества и в достаточном количестве в любой сезон года в связи с постоянным восполнением подземных вод за счет поверхностных [7]. Опыт такого строительства в мировой практике свидетельствует о целесообразности его рентабельной реализации и в Таджикистане. При его применении отпадает необходимость водопроводов большой протяженности, а значительная часть поверхностных вод переводится в подземные резервуары, что сокращает потери на испарение и повышает качество воды в процессе ее фильтрации через песчано-галечный коллектор. Это

согласуется с традиционной для Таджикистана практикой магазинирования воды при помощи кяризов и галерей.

Строительство некогда крупнейшего в Таджикистане Кайраккумского водохранилища вызвало глубокие преобразования природного комплекса и изменило за последние десятилетия экологическую ситуацию в Согдийской области. Но при этом ухудшились условия хозяйственно-питьевого водоснабжения населения г. Худжанда, Чкаловского горно-химического комбината и прилегающих районов. Развитие здесь промышленности, сельского хозяйства, добыча и обогащение руд привели к загрязнению окружающей среды тяжелыми металлами и органическими веществами. Воды р. Сырдарья на отдельных участках загрязнены тяжелыми металлами, нефтепродуктами, фенолами, имеют повышенный коли-индекс, цветут и непригодны для хозяйственно-питьевого водоснабжения и ведения рыбного хозяйства. Нами предложены специальные технические средства для защиты и управления качеством водохозяйственных объектов [8] и рекомендуется восполнять ресурсы подземных вод за счет вод водохранилища с использованием эффектов комплексных [7] и геохимических [9] барьеров. Моделирование химического состава смесей подземных и поверхностных вод показало, что восполнение запасов подземных вод за счет поверхностных будет сопровождаться процессами их глубокого самоочищением.

## Заключение

**Н**есмотря на то, что Таджикистан обладает богатыми водными ресурсами благодаря горному рельефу, существует их дефицит из-за широкого развития процессов загрязнения и неравномерного

территориального распространения. Выполненные исследования свидетельствуют о том, что будущее водного хозяйства республики следует ориентировать на комплексное использование водных ресурсов с частичным переводом поверхностного стока в подземный сток, и шире применять современные технологии водопользования и защиты водохозяйственных объектов, включая комплексные гидродинамические и геохимические барьеры.

### *Литература*

1. Никитин А.М. Озера Средней Азии. Л.: Гидрометеоздат, 1987.
2. Удаленные геологические угрозы на Юго-Западном Памире, ГБАО, Таджикистан / Краткий отчет, составленный Швейцарским Управлением по Развитию и Сотрудничеству (ШУРС) для МЧС Республики Таджикистан. Ж. Шнайдер. М.: Гмендел, 2005.
3. Раджабов А. Сокращение риска стихийных бедствий в КНР. // Труды междунар. конф. 27-29 сентября 2005 г. Пекин, 2005. С16-17.
4. Рахимов А.И. О питьевых водах и элементах водного баланса Таджикистана. Питьевые подземные воды. Изучение, использова-

### **Ключевые слова:**

водные ресурсы,  
загрязнение,  
современные  
технологии,  
защита объектов  
водного хозяйства

ние и информационные технологии. Мат. МНПК. ВСЕГИЕГЕО. Ч.1. С. 253-263..

5. Ерохин С.А. Гляциальные озера как гидроэкологические объекты и факторы их прорывоопасности // Вода и устойчивое развитие Центральной Азии. Фонд «Сорос-Кыргызстан», 2001. С. 93-98.

6. Гидрогеология СССР. Таджикистан. Том 41 М.: Недра, 1972. 374 с.

7. Гаев А.Я. Экологические основы водохозяйственной деятельности (на примере Оренбургской области и сопредельных районов) / А.Я. Гаев, И.Н. Алферов, В.Г. Гацков и др. Под ред. А.Я. Гаева. Пермский ун-т и др. Пермь; Оренбург. Изд-во Перм. ун-та 2007. 327 с.

8. Пат. № 47914 РФ / Гаев А.Я., Алферов И.Н., Лихненко Е.В., Локоткова Н.С. Установка совмещенного вертикального и горизонтального дренажа при локализации загрязненных флюидов / Заявлено 30.05.2005. Опубликовано: Бюл. №. 25. Приоритет 30.05.2005.

9. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.



A.Ya. Gayev, A.I. Rakhimov, D.N. Saidova

## TAJIKISTAN NATURAL WATER QUALITY

Tajikistan possesses rich water resources thanks to mountainous relief. But for all that there is deficiency of it because of wide spreading of pollution and irregular distribution. The future of water

economy must be based on complex use of water with moving of part of surface water to underground and using of modern technologies in protection of water industry objects.

**Key words:** water resources, pollution, modern technologies, protection of water industry objects

# СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И ИХ НАКОПЛЕНИЕ В ВОДОРОСЛЯХ-МАКРОФИТАХ НА ПРИМЕРЕ ГОРНО-ДОЛИННОГО ОЗЕРА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

**Приведены результаты сравнительного исследования содержания тяжелых металлов в водорослях-макрофитах и водной среде горно-долинного озера на Приполярном Урале, подверженного антропогенному воздействию. Показано, что водоросли хорошо аккумулируют тяжелые металлы из водной среды и могут служить показателями ее качества. Составлены ряды накопления тяжелых металлов в водной среде и в водорослях-макрофитах.**

## Введение

Сведений о накоплении тяжелых металлов (ТМ) водорослями в природных пресноводных экосистемах мало [1, 2], для северных регионов и Урала такие данные отсутствуют. Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды химическими элементами используется пока незначительно как в нашей стране, так и за рубежом [1]. Горные экосистемы характеризуются повышенными концентрациями ТМ, высвобождающимися в результате сложных геохимических процессов, связанных с разрушением горных пород и миграцией химических элементов [3, 4]. Это особенно актуально для Уральского кряжа, который является одной из древних горных систем планеты, трансформация пород здесь протекает уже многие миллионы лет [5]. ТМ включаются в круговороты веществ в биогеоценозах. Неизбежна аккумуляция ТМ в живых компонентах экосистем.

На современном этапе развития актуальной становится проблема загрязнения наземных и водных экосистем, в том числе ТМ в связи с функционированием самых различных отраслей промышленности, прежде всего горнодобывающей, в результате деятельнос-

**Е.Н. Патова\***,

кандидат биологических наук, заведующий лабораторией, доцент, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук

**И.Н. Стерлягова,**

кандидат биологических наук, инженер I категории, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук



ти объектов которой в экосистемы поступает значительное число поллютантов [4]. Вскрытие рудных тел месторождений поверхностными горными выработками – канавами, шурфами, штольнями и т.д. при проведении поисковых и геологоразведочных работ приводит к разрыхлению приповерхностных горизонтов почвогрунтов и способствует увеличению скорости миграции и объема (массы) перемещаемого минерального вещества за счет твердой и жидкой фаз (внутрипочвенные растворы и грунтовые воды). При буровзрывных работах происходит рассеивание рудосодержащего минерального вещества на десятки, сотни метров и даже километры по долинам рек и ручьев [1]. Водоросли наряду с другими биообъектами являются высокочувствительными индикаторами состояния водных экосистем, в том

\* Адрес для корреспонденции: [patova@ib.komisc.ru](mailto:patova@ib.komisc.ru)

числе содержания в воде ТМ. Ряд микроэлементов, таких, как медь, железо, марганец, цинк и др., присутствующих в водоемах в малых концентрациях, необходимы для нормальной жизнедеятельности споровых и сосудистых растений [6]. Они являются составной частью энзиматических систем, участвуют в переносе кислорода, энергии, в передвижении электронов через мембраны клеток, влияют на синтез и передачу наследственной информации [7]. В небольших концентрациях они оказывают стимулирующее действие на водоросли, при повышении концентраций ТМ действуют как поллютанты и оказывают угнетающее действие на рост и развитие водорослей.

Цель работы – проведение сравнительной оценки содержания ряда ТМ в воде и макроскопических талломах водорослей в горно-долинном озере на Приполярном Урале, испытывающем влияние месторождения по добыче жильного кварца.

### Материалы и методы исследования

Отбор проб воды и водорослей проведен в июле-августе 2006 г. Исследованное оз. Большое Балбанты расположено в бассейне р. Балбанью на территории национального парка «Югыд ва» (65°12'52" с.ш., 60°15'33" в.д.) на Приполярном Урале. Озеро горно-долинное (высота 684 м над ур.м.), проточное (рис. 1). Площадь озера равна 0,66 км<sup>2</sup>, наибольшая длина – 2,06 км, ширина – 0,65 км. Ванна озера состоит из двух котловин, разделенных подводным порогом. В северо-восточной части озера достигает максимальной глубины (19 м). Средняя глубина его 6,3 м. Дно озера с глубины 4-5 м покрыто слоем ила, из-под которого местами выступают каменные глыбы. Вода прозрачная до глубины 6-9 м зеленовато-голубого цвета [8, 9] (рис. 2).



**Рис. 1.** Карта-схема района исследований. А – расположение национального парка Югыд ва. Б – схема станций отбора проб. Ст. 1-3 – станции. Стрелка – место расположения месторождения «Желанное».

**Рис. 2.** Оз. Большое Балбанты. На склоне г. Баркова видны штольни кварцевого рудника.



Основным источником загрязнения является месторождение «Желанное» по добыче жильного кварца штольным методом. Озеро испытывает влияние подземных вод, изливающихся из штолен месторождения. Выполнен отбор проб воды в местах сбора водорослей-макрофитов на трех станциях (ст. 1 – начало оз. Б. Балбанты, условно чистый участок, фон; ст. 2 – конец озера, пос. Желанный, добыча кварца; ст. 3 – р. Балбанью, ниже пос. Желанный 2 км) (рис. 1).

Для анализа были взяты водоросли, образующие макроскопические разрастания в водоемах из разных таксономических групп:

*Ulothrix zonata* (Web. et Mohr.) Kütz. (рис. 3) – нитчатая зеленая водоросль, образует макроскопические разрастания в виде мягких нежных слизистых дерновинок на различных подводных предметах, в т.ч. каменистом субстрате [10]. Предпочитает пресные чистые, хорошо аэрируемые проточные воды. В оз. Б. Балбанты встречается в массе на всех станциях отбора проб. Может иметь две формы сапробности: олигосапробионт – форма чистых вод и альфа-мезосапробионт – форма загрязненных вод [11].

*Nitella opaca* (Wruz.) Ag. (рис. 4) – харовая водоросль, 20-30 см высотой, обитает в пресных, преимущественно стоячих водоемах, а также в реках, на илистом, каменисто-илистом, илисто-песчаном дне [12]. В оз. Б. Балбанты (в юго-западной части), обнаружены заросли на дне озера; олигосапробионт [13].

*Tetraspora cylindrica* (Wahl.) Ag. (рис. 5) – колониальная зеленая водоросль, колонии до 1 м длиной, в форме длиннотрубчатой, на концах немного утолщенной слизистой трубки, прикрепленной к субстрату с помощью короткой плотной тонкой ножки.

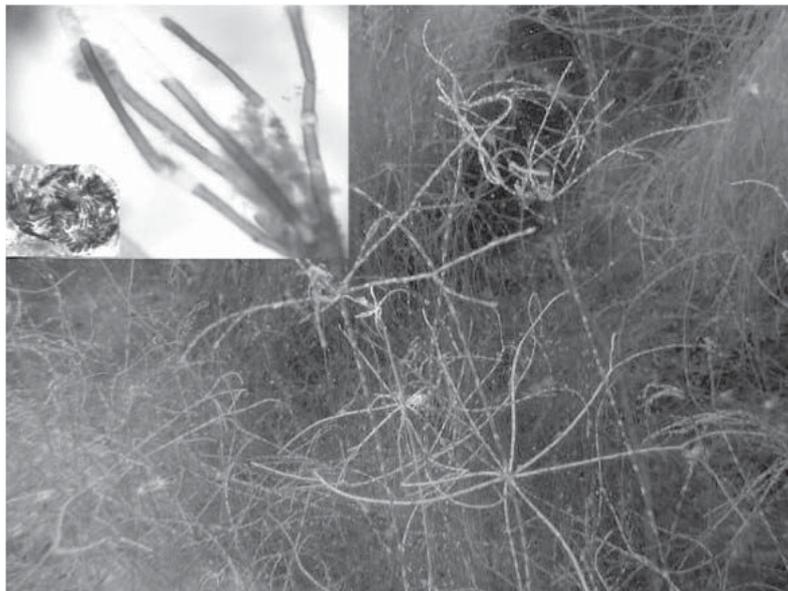


Рис. 4. Нителла тусклая (*Nitella opaca*) – талломы и оогоний (орган размножения).

Обитает в холодных реках, ручьях и озерах [14]. В оз. Б. Балбанты встречается часто, в массе на камнях на участках с быстрым течением; олигосапробионт [13].

Макроскопические талломы водорослей собирали вручную, очищали от посторонних примесей, высушивали и растирали до воздушно-сухого состояния. В водорослях и воде определено девять элементов, относящихся к ТМ: Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, Cd, Fe (в воде в мкг/кг, в водорослях в мг/кг); превышение концентраций этих элементов отмечается при проведении горных работ при добыче полезных ископаемых [4]. Химический анализ выполнен в аналитической лаборатории «Экоаналит» Института биологии с использованием метода мокрого озоления на СВЧ-минерализаторе «Минотавр» и атомно-адсорбционной спектрофотометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES). Построены ряды накопления ТМ в водорослях с использованием коэффициента аккумуляции, который был рассчитан по соотношению содержания микроэлемента в талломах к его содержанию в водной среде в местах отбора проб. Для оценки содержания ТМ в воде использованы ПДКрбхз. и ПДКсанит.-токс. [15].

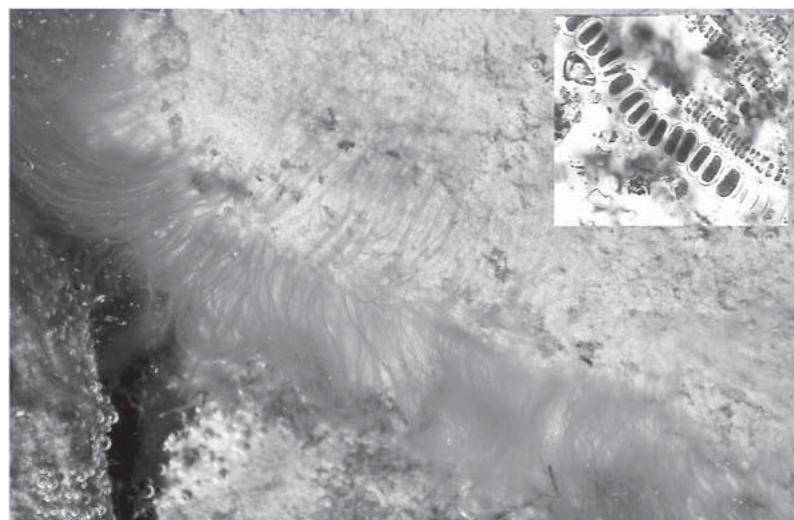


Рис. 3. Улотрикс поясной (*Ulothrix zonata*) – макроскопические разрастания на камнях и нити под микроскопом.

## Результаты и их обсуждение

Обследованный водоем по гидрохимическим показателям отнесен к олиготрофному типу: воды низкоминерализованные гидрокарбонатно-кальциевого состава, удельная электропроводность составляет 19,7-21,8 мкС/см, рН 6,0-6,7,

содержание  $O_2$  2,08-3,78 мг/л. Невысокие показатели цветности (15,6-33,0о) и перманганатной окисляемости (0,78-1,18 мг/л) свидетельствуют о небольшом содержании органических веществ в воде. Концентрация соединений биогенных элементов, в том числе азота и фосфора, не превышает пределов, характерных для северных водоемов, а в ряде случаев снижается до аналитического нуля.

Количественное содержание изученных химических элементов металлов в водной среде озера по станциям приведено в табл. 1, из которой видно, что максимальные концентрации наблюдаются для Fe, минимальные – для Cd. Ряд элементов (Ni, Co) был обнаружен лишь на одной станции, а концентрация Pb во всех пробах была ниже чувствительности метода анализа. Для некоторых элементов, таких как Fe, Zn и Cu, отмечено повышенное содержание ТМ, превышающее ПДК<sub>рбхз.</sub>, а для Fe и ПДК<sub>санит.-токс.</sub> (табл. 1). Построен ряд содержания ТМ в воде: Fe>Mn>Zn>Cu>Cr>Ni>Co>Cd. Сравнение полученных данных о содержании ТМ в воде с данными литературы [16] показало сходство с природными водами тундрового и таежного типа (Fe>Mn>Ni>Zn>Cu>Cr>Pb>Cd>Co).

Содержание ТМ в водорослях по станциям приведено в табл. 2. Выявленные значения превышают показатели, полученные для водной среды в 103-106 раз. Максимальные концентрации отмечены для Fe, минимальные – для Cd. Для сравнения результатов были взяты из литературы кларки этих элементов в растениях [17], так как для водорослей таких данных найти не удалось. По

**Таблица 1**

Содержание тяжелых металлов в водной среде оз. Б. Балбанты (мкг/дм<sup>3</sup>)

Тяжелые металлы	Ст. 1	Ст. 2	Ст. 3	ПДК <sub>рбхз.</sub>	ПДК <sub>санит.-токс.</sub>
Fe	500	560	490	100	300
Mn	7,3	8,0	9,0	10	100
Zn	19,6	6,1	0,16*	10	1000
Cu	0,9	1,3	1,6	1	1000
Cr	0,4	0,6	0,5	1	50
Ni	н/о	2,2	н/о	10	100
Co	н/о	0,4	н/о	10	100
Cd	0,3	0,3	0,4	0,5	1
Pb	н/о	н/о	н/о	10	30

Примечание: \* означает, что результат измерения меньше нижней границы диапазона определяемого содержания; н/о означает, что данный элемент не обнаружен; ПДК даны по [15].

содержанию Fe и Cd в водорослях наблюдалось превышение кларковых значений на всех станциях, а для Pb – на двух станциях. Ряды содержания ТМ оказались примерно одинаковыми для разных видов водорослей на всех станциях отбора проб, незначительно варьировало содержание Pb, Cr, Ni и Co, что позволило выстроить общий ряд содержания ТМ в водорослях: Fe>Mn>Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Co>Cd. Ряды накопления для улотрикса и нителлы были схожими: Mn>Fe>Zn>Cu, и немного отличались для тетраспоры: Fe>Mn>Cr>Cu>Cd. Рассмотрим особенности содержания ТМ в водорослях и воде по станциям.

Фоновые содержания Fe в улотриксе составляют 4400 мг/кг сухой массы, что от 1,3 до 1,9 раз меньше его количества в пробах с техногенных участков (табл. 2). Содержание Fe возрастает от ст. 1 к ст. 2 и уменьшается к ст. 3. Однако фоновые содержания Fe в нителле в 3 раза выше, чем в улотриксе, что, вероятно, связано с большей поглотительной (аккумулятивной) способностью харовых водорослей [6]. Максимальные содержания Fe в водорослях выше в 4-13 раз кларковых значений этого металла в растениях, равного 1000 мг/кг сухой массы. В водной среде его содержание было выше ПДК<sub>рбхз.</sub> и ПДК<sub>санит.-токс.</sub> в 5 и 1,5 раза, соответственно, что может быть связано с поступлением в водоем растворимых форм железа из горных ландшафтов с ливневыми потоками после интенсивных дождей, прошедших в период отбора проб [4].

Фоновые содержания Mn в улотриксе составляют 200 мг/кг, что в 4,8-8 раз меньше его количества в пробах с техногенных участков (табл. 2). Содержание Mn как и Fe воз-



**Рис. 5.** Тетраспора цилиндрическая (*Tetraspora cylindrica*) – макроскопические разрастания на камнях и фрагмент колонии под микроскопом.

**Таблица 2**

Содержание тяжелых металлов в водорослях оз. Большое Балбанты в сравнении с литературными данными и кларками в растениях (в мг/кг сухой массы)

Тяжелые металлы	Ст.1, <i>Nitella opaca</i>	Ст.1, <i>Ulothrix zonata</i>	Ст.2, <i>Ulothrix zonata</i>	Ст.3, <i>Tetraspora cylindrica</i>	<i>Zygnema sp.</i> <sup>1</sup>	<i>Chara vulgaris</i> <sup>2*</sup>	<i>Chara vulgaris</i> <sup>2**</sup>	Кларк в растениях
Fe	13400±4000	4400±1200	8400±2400	5600±1600	—	15150	8299	1000
Mn	4000±1200	200±60	1600±500	970±290	2240-13240	6749	1542	7500
Zn	71,0±14,0	21,0±4,0	55,0±11,0	360,0±70,0	110-266	28,84	42,86	500
Cu	25,0±5,0	9,6±1,9	9,0±1,8	24,0±5,0	35,8-107	17,49	15,04	200
Pb	20,0±5,0	2,3±0,6	8,2±2,1	17,0±4,0	18-60	5,24	4,36	10
Cr	11,7±2,3	8,3±1,7	7,3±1,5	15,0±3,0	10-20	3,95	10,93	250
Ni	11,0±4,0	3,3±1,2	6,8±2,4	9,0±3,0	11-20	0,64	9,01	50
Co	8,0±3,0	1,3±0,5	7,0±3,0	5,1±2,0	7-14	0,093	11,7	15
Cd	1,40±0,07	0,41±0,21	0,6±0,3	0,6±0,3	1,0-2,0	1,44	0,45	0,1

*Примечание:* кларки в растениях даны по [17], прочерк означает отсутствие данных; 1 Малые реки Республики Карелия [18]; 2 оз. Севан [19] - 2\* - сентябрь, 2\*\* - август.

растает от ст. 1 к ст. 2 и уменьшается к ст. 3. Фоновые содержания Mn в нителле в 20 раз выше, чем в нитчатках. Однако следует отметить, что максимальные содержания Mn в водорослях в 1,85 раза ниже кларковых значений этого металла в растениях, равного 7500 мг/кг [17]. Содержание Mn в водной среде возрастает от фоновых участков к загрязненным, где почти достигает ПДК<sub>рбхз.</sub> (табл. 1). Как было показано другими исследователями, больше всего марганца накапливают погруженные гидрофиты, причем как в загрязненных, так и в относительно чистых водоемах в водных растениях его концентрация колебалась в пределах от следовых до 3180 мг/кг сухого веса (харовые водоросли) [6].

Содержание Zn в водорослях возрастает от фона (ст. 1) к антропогену (ст. 2), но концентрации этого элемента во всех пробах ниже рассчитанных кларков (табл. 2). Для нителлы, как уже отмечалось ранее для других металлов, содержание Zn в 3,5 раза выше, чем в улотриксе. Для Zn не было отмечено увеличения содержания в водной среде от фона к антропогену, но на фоновом участке оно оказалось выше ПДК<sub>рбхз.</sub> в 1,9 раза (табл. 1). Для сравнения – содержание цинка в нитчатой зеленой водоросли *Zygnema sp.* в малых реках Карелии составляет 4-14,5 мг/кг сухого веса [18], в перифитоне – 25,7-366,1 мг/кг [2].

Содержание Cu в улотриксе на ст. 1 и ст. 2 почти одинаковое, затем возрастает пример-



но в 3 раза к ст. 3 (табл. 2). Наибольшее содержание этого металла отмечено в нителле (ст. 1) и тетраспоре (ст. 3), что также ниже кларка в 8 раз. В воде изменяется содержание Си от фона к техногенным участкам, на которых концентрация этого элемента превышает ПДКрбхз. 1,3 и 1,6 раз (табл. 1). По данным литературы среднее фоновое содержание меди в гидрофитах относительно чистых водоемов составляет 3,5 мг/кг сухого веса [6]. В загрязненных водоемах содержание меди в водных растениях намного превышает фоновые величины, причем максимальные концентрации зафиксированы у воздушно-водных растений (136 мг/кг у сусака зонтичного) [6].

Содержание Рb в водорослях немного завышено по сравнению с кларковыми величинами, но не на всех станциях (табл. 2), при этом в воде этот элемент не был обнаружен. Содержание Рb в нителле на фоновом участке и содержание этого же элемента в тетраспоре на техногенном участке в 2 и 1,7 раза, соответственно, превышают кларковые значения. В улотриксе содержание Рb увеличивается от фона к антропогену, но не превышает кларковое значение. Высокое содержание свинца наблюдается у разных видов гидрофитов загрязненных водоемов. При средней фоновой величине содержания свинца в гидрофитах 2,4 мг/кг (в относительно чистых водоемах) максимальные значения отмечаются у воздушно-водных растений, в частности тростнике – 833 мг/кг сухого веса. Вблизи промышленных городов содержание свинца в растениях составляет 6-56 мг/кг сухого веса, что в 3-20 раз превышает фоновые величины [6].

Наибольшее содержание Сг (15 мг/кг) характерно для водорослей техногенного

**Ключевые слова:**

тяжелые металлы,  
горное озеро,  
водоросли-  
макрофиты

участка (ст. 3), что в 1,8 раза превышает фоновые значения для улотрикса и в 1,28 раза для нителлы (табл. 2). Эти значения примерно в 20 раз ниже кларка в растениях. В воде содержание хрома возрастает от ст. 1 к ст. 2 и немного уменьшается к ст. 3, что ниже ПДКрбхз. примерно в 2 раза. Содержание хрома у водных растений в среднем составляет 0,3 мг/кг сухого веса, однако у гидрофитов (элодея, рдесты, роголистник, уруть), произрастающих вблизи промышленных городов, зафиксированы высокие концентрации хрома, в 125 раз превышающие средние фоновые значения [6]. Фоновые для улотрикса (3,3 мг/кг), для нителлы (11 мг/кг) и техногенные концентрации Ni для улотрикса (6,8 мг/кг) и тетраспоры (9,0 мг/кг) меньше его кларка в растениях [17]. Хотя необходимо отметить, что наибольшее содержание никеля, в 2-3 раза превышающее его фон, характерно для техногенных участков 2 и 3. В перифитоне малых рек Карелии, в частности в нитчатой зеленой водоросли *Zygnema sp.*, содержание никеля колеблется от 11 до 20 мг/кг сухого веса, что также ниже кларка этого элемента в растениях [18]. Содержание никеля в водных растениях некоторых водоемов Беларуси колеблется от следовых количеств до 41 мг/кг сухого веса (максимальное значение отмечено у частухи подорожниковой), что в 135 раз превышает среднее фоновое содержание никеля в гидрофитах [6]. Содержание Со в улотриксе возрастает от фоновом участке (ст. 1) к техногенному (ст. 2) и немного снижается к ст. 3. В нителле Со содержится в 6 раз больше, чем в нитчатках фоновых участках, что ниже кларка примерно в 2 раза. Для сравнения можно отметить, что содержание кобальта в нитчатой зеленой





водоросли *Zygnema sp.* в малых реках Карелии составляет 7-14 мг/кг сухого веса [18], в перифитоне – 3,5-54,9 мг/кг [2]. В водной среде Ni и Co были обнаружены в незначительных концентрациях (2,2 и 0,4 мкг/дм<sup>3</sup>, соответственно) лишь на ст. 2) (табл. 1).

Резко повышено содержание Cd в водорослях-макрофитах. На фоновых участках в улотриксе оно равно 0,41, а на техногенных – 0,6 мг/кг, что, соответственно, в 4 и 6 раз больше кларка (0,1 мг/кг). В нителле концентрация Cd в 14 раз выше кларка. Содержание Cd в водной среде на всех станциях практически одинаковое, немного возрастает от фона к антропогену и находится в пределах ПДКрбхз. Содержание кадмия в *Zygnema sp.* малых реках Карелии составляет 1-2 мг/кг [18], в водорослях перифитона – 0,1-3,3 мг/кг [2].

## Заключение

Результаты исследований показали, что накопление большинства изученных ТМ как в водной среде, так и в водорослях возрастает от фоновых участков к антропогенным. Аккумуляция элементов зависит от таксономической принадлежности водорослей. Наибольшие концентрации ТМ были отмечены в талломах харовой водоросли – нителлы, наименьшие – для улотрикса и тетраспоры. Изученные макроскопические виды водорослей являются хорошими высокочувствительными биогеохимическими индикаторами состояния водной среды как фоновых, так и техногенных условий. Сравнение содержания изученных ТМ в водорослях с их кларковыми величинами в растениях показало, что концентрации Fe, Pb и Cd заметно выше кларков практически на всех станциях. Все остальные ТМ содержатся в водорослях в количествах, не превы-

шающих кларковые значения. В некоторых пробах водорослей с фоновых участков отмечены повышенные содержания ТМ на уровне кларков и даже выше их. По-видимому, это связано с поступлением этих металлов в водную среду в результате выветривания коренных пород [4], а также с техногенным загрязнением, связанным с деятельностью горнорудного месторождения «Желанное», оказывающего воздействие на водные экосистемы более 50 лет. В результате происходит накопление ТМ в донных отложениях горного озера и водоросли аккумулируют их в макроскопических талломах. Наши данные являются первыми сведениями по накоплению ТМ в водорослях-макрофитах Приполярного Урала, исследования будут продолжены в дальнейшем.

Авторы выражают благодарность сотрудникам аккредитованной экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН «Экоаналит» за проведение химического анализа проб воды и водорослей.

*Исследования проведены при поддержке гранта РФФИ 10-04-01446-а и совместного проекта конкурсных программ научных исследований УрО РАН и СО РАН «Водоросли наземных экстремальных местообитаний арктических и бореальных горных регионов России: разнообразие, структура сообществ, эко-физиологические аспекты функционирования в биогеоценозах» № 12-С-4-1002.*

## Литература

1. Ивашов П.В. Биогеохимическая индикация загрязнения экосистем химическими элементами // Биогеохимические и гидроэкологические исследования техногенных экосистем. Владивосток: Дальнаука, 2004. Вып. 14. С. 7-113.
2. Комулайнен С.Ф. Тяжелые металлы в фитоперифитоне малых рек Кольского полуострова / С.Ф. Комулайнен, А.К. Морозов // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Матер. Всеросс. науч. конф. с междунар. участием: Апатиты (14-16 октября 2008 г.). Часть 1. Апатиты, 2008. С. 217-221.
3. Кунц А.Ф. Геохимические методы поисков: Учеб. пособие. Сыктывкар: изд-во Сыктывкарского гос. ун-та, 2001. 115 с.
4. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 2007. 350 с.
5. Пучков В.Н. Тектоника Урала. Современные представления // Геотектоника, 1997. № 4. С. 42-61.

6. Садчиков А.П. Экология прибрежно-водной растительности // А.П. Садчиков, М.А. Кудряшов Учеб. пособие для студентов ВУЗов. М.: Изд-во НИИ-Природа, РЭФИА, 2004. 220 с.
7. Физиология растительных организмов и роль металлов / Под ред. Н.М. Чернавской. М.: Изд-во МГУ, 1988. 157 с.
8. Кеммерих А.О. Гидрография Северного, Приполярного и Полярного Урала. М.: АН СССР, 1961. 137 с.
9. Биоразнообразие водных и наземных экосистем бассейна реки Кожым (северная часть национального парка «Югыд ва») / отв. ред. Е.Н. Пагова // Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 2010. 192 с.
10. Мошкова Н.А. Зеленые водоросли. Класс улотриксовые / Н.А. Мошкова, М.М. Голлербах // Определитель пресноводных водорослей СССР. Л.: Наука, 1987. Вып. 10 (1). 360 с.
11. Барина С.С. Атлас водорослей-индикаторов сапробности (российский Дальний Восток) / С.С. Барина, Л.А. Медведева Владивосток: Дальнаука, 1996. 364 с.
12. Голлербах М.М. Харовые водоросли / М.М. Голлербах, Л.К. Красавина. Определитель пресноводных водорослей СССР. Л.: Наука, 1983. Вып. 14. 190 с.
13. Барина С.С. Биоразнообразие водорослей-индикаторов окружающей среды / С.С. Барина, Л.А. Медведева, О.В. Анисимова. Тель-Авив, 2006. 498 с.
14. Коршиков О.А. Підклас протококові (Protococcineae) // Визначник прісноводних водоростей Української РСР. Київ, 1953. Вип. 5. 439 с.
15. Гусева Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: Справочные материалы / Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика, В.Н. Виниченко и др. М.: Эколайн, 2000. 96 с.
16. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина. Ин-т вод. проблем РАН. М.: Наука, 2006. 261 с.
17. Виноградов А.П. Поиски рудных месторождений по растениям и почвам // Тр. Биогеохим. Лаб. АН СССР. 1954. Вып. 10. С. 3-27.
18. Komulaynen S.F. Variations in phytoplankton structure in small rivers flowing over urbanized areas / Komulaynen S.F., Morozov A. K. // Water Resources, 2007. V. 34, № 3. P. 332-339.
19. Vardanyan L.G. Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems / Vardanyan L.G., Ingole B.S. // Environment International, 2006. V. 32 (2). P. 208-218.



E.N. Potapova, I.N. Sterlyagova

## HEAVY METALS IN THE ALGAE-MACROPHYTES ON EXAMPLE OF MOUNTAIN-VALLEY LAKES OF URAL

A comparative study of heavy metals in algae, macrophytes, and aquatic mountain-valley lakes in the Urals under anthropogenic influence has been carried out It is

shown that algae can accumulate heavy metals from the aquatic environment and can serve as indicators of quality. Ranges of heavy metal accumulation in water

and algae macrophytes have been made.

**Key words:** heavy metals, mountain lake, algae, macrophytes