





Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ			
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"			
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	7
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ					
	ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОД ВЕРХНИХ ПЛЕСОВ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПО ЗООБЕНТОСУ Яковлев В.А., Латыпова В.З., Яковлева А.В.			3-6	1
	МЕТАН В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ИХ КАЧЕСТВА Дзюбан А.Н.			7-12	1
	ЗАГРЯЗНЕНИЕ СИСТЕМЫ ПОЧВА-ВОДА-ГИДРОФИТ-ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАНЦЕРОГЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПРИ ТЕХНОГЕНЕЗЕ Галиулин Р.В., Галиулина Р.А.			13-17	1
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ					
	ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ВОД ОЗЕРА БИЕНДА-СТЕММЕ (О. ЗАПАДНЫЙ ШПИЦБЕРГЕН) Лалетин Н.А., Большианов Д.Ю., Граевский А.П.			18-22	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД					
	ОБЕЗВОЖИВАНИЕ СГУЩЕННЫХ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ Еремеев Д.Н.			23-29	2
	ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ АНТРОПОГЕННЫЕ ПРИМЕСИ Говорова Ж.М.			30-38	2
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ					
	КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕНОПОЛИМЕРНЫХ НЕФТЯНЫХ СОРБЕНТОВ Кахраманлы Ю.Н.			39-43	0
ГИДРОБИОЛОГИЯ					
	ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РАЗЛИЧИЯ В УСТОЙЧИВОСТИ К АБИОТИЧЕСКИМ ФАКТОРАМ НЕКОТОРЫХ ИЗОФЕРМЕНТОВ КОСТИСТЫХ РЫБ Карабанов Д.П.			50-58	1
	СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ СУХОЙ БИОМАССЫ SALVINIA NATANS В ПРОЦЕССЕ УТИЛИЗАЦИИ КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ Али-Эльдин М.А.Э., Егоров М.А.			59-62	2
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ					
	ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДА МЕДИ (II) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Яровая О.В., Калмыков А.Г., Анисимова М.С., Назаров В.В.			63-71	0
	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛЬЦИЕВО-МАГНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОЗВРАТНЫЙ АКТИВНЫЙ ИЛ С ЦЕЛЬЮ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАБОТЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ Дрегуло А.М.			72-75	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ					
	РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ, МЫШЬЯКА И УРАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ПОРОШКООБРАЗНЫХ СМЕСЯХ ОКСИДОВ Абражеев Р.В., Нипрук О.В., Годованова Н.С.			76-80	1
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ					
	ХРАНЕНИЕ ВОДЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ Аристова Н.А., Беркутов Н.А., Пискарев И.М.			81-83	2



SHORT COMMUNICATIONS

	ГЛОБАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА И ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ ЮГА РОССИИ НА СЕРЕДИНУ XXI СТОЛЕТИЯ <i>Панова С.В., Фрайдей П.П.</i>	84-88	0
	ОЦЕНКА ТЕКУЩЕГО СОСТОЯНИЯ РЕКИ БИЛИНА В ЧЕШСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ <i>Неруда М., Крамер Д.А., Тихонова И.О.</i>	89-96	0
	КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛЕТУЧИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ <i>SERATORHYLLUM DEMERSUM L.</i> ВО ВРЕМЯ ПЛОДНОШЕНИЯ <i>Кузнецов В.А., Григорьев В.Н., Галанин И.Ф., Кузнецов В.В.</i>	97-102	0
	СОСТОЯНИЕ РЕК КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В Г. КИСЛОВОДСК <i>Помеляйко И.С.</i>	103-110	0

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОД ВЕРХНИХ ПЛЕСОВ

Куйбышевского водохранилища

ПО ЗООБЕНТОСУ

Приведены индикаторные значения сапробности для 18 чужеродных видов бентосных беспозвоночных верхних плесов Куйбышевского водохранилища. Сапробиологический анализ с использованием аборигенных и инвазионных (далее по тексту – инвазионных, следует дать единообразно) видов показал, что на прибрежных мелководьях преобладают β -мезосапробные, на глубоководьях – β -мезо- и α -мезосапробные виды. Качество вод по индексам разнообразия Шеннона и Балушкиной оцениваются как «умеренно загрязненные». Наиболее загрязненными оказались Волжский плес ниже г. Казань и Камский плес.

Введение

Наряду с другими группами растительного и животного мира бентосные беспозвоночные широко используются для оценки качества воды и экологического состояния водоемов. Предложено большое число методов и индексов, основанных на показательных значениях отдельных видов и разнообразии [1–5].

Наибольший вклад в загрязнение Куйбышевского водохранилища вносят соединения меди, цинка, кадмия, никеля, марганца, азота, нефтепродукты, фенолы и др. [6, 7]. Среднемноголетние значения концентрации растворенного кислорода в различные сезоны года в верхних плесах водохранилища находятся в пределах 8,7–10,2 мг/дм³ (насыщение 94–109 %) [6]. В многоводные годы водоем по содержанию хлорофилла «а» в фитопланктоне и индексу трофического состояния оценивается как мезотрофный; в маловодные и жаркие годы – как эвтрофный, а по зоопланктону относится к категории эвтрофного водоема с умеренно-чистым качеством воды. По химическим показателям водные массы соответствуют преимущественно третьему классу («умеренно-загрязненные воды») [6].

В.А. Яковлев*,
доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой зоологии позвоночных биолого-почвенного факультета, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

В.З. Латыпова,
доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии Института экологии и географии, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

Как следствие вселения большого числа чужеродных видов в последние десятилетия резко обозначилась проблема трансформации состава фауны гидробионтов Куйбышевского водохранилища [7]. Так, в зообентосе его верхних плесов на долю вселенцев приходится 11 % видового состава, около 70 % общей численности и биомассы [8, 9]. В пробах, отобранных с помощью дночерпателей, численность вселенцев составляет в среднем 1750 экз/м², а биомасса – 537,7 г/м² (в среднем 67,6 и 68,9 % суммарной численности и биомассы зообентоса). Однако большая часть вселенцев не используется в гидробиологическом анализе качества вод, например, в оценке степени загрязнения по показательным организмам (система сапробности). Из более 30 бентосных видов-вселенцев, обнаруженных в верхних плесах Куйбышевского водохранилища [8, 9], лишь для 5 известны их индикаторные значения. В списке индикаторных видов R. Wegl [10] значения указаны лишь для следующих инвазионных видов: *Lithoglyphus naticoides* – 2,2, *Dreissena polymorpha* – 1,9, *Dikerogammarus villosus* – 2,1, *Astacus leptodactylus* – 2,0, *Physella acuta* – 2,2. В широко используемой в России работе [11] список индикаторных видов содержит значения лишь для *D. polymorpha* и *A. leptodactylus*. Это касается и наиболее многочисленного в зообентосе верхний Куйбышевского водохранилища чужеродного вида – моллюска *Dreissena bugensis*.

Цель настоящей работы – оценка качества вод верхней части Куйбышевского водохранилища с использованием зообентоса. Одной из задач было определение индикаторного значения сапробности для чужеродных видов, что позволит в будущем получать более объективные результаты при мониторинге водоемов Средней Волги.

* Адрес для корреспонденции: Valery.Yakovlev@ksu.ru

Материалом послужили результаты исследования в 1998–2008 гг. зообентоса верхних плесов Куйбышевского водохранилища (Волжский, Камский, Волго-Камский, Тетюшинский). Отбор и камеральную обработку проб осуществляли в соответствии с общепринятыми в гидробиологии методами [12].

Поскольку водохранилище загрязняется как органическими веществами биогенного происхождения, так и промышленными стоками, для оценки качества воды использовали следующий комплекс индексов: разнообразия Шеннона (НН), Гуднайта-Уитли (ОИ), Балускиной (К), сапробности Пантле и Букка (в модификации Сладчека (S)). С целью определения индикаторного значения сапробности того или иного чужеродного вида использовали лишь те пробы, где доля его превышала 10 % суммарной численности беспозвоночных (примерно 90 % всех проб) [8, 9]. Индикаторные значимости видов, для которых они известны, брали из списка [10]. Вместо частоты встречаемости, определение которой носит субъективный характер, использовали численность индикаторного организма в пробе [13]. Средние арифметические и медианы значений сапробности для 18 чужеродных видов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Средние ($M \pm m$) и медианы индикаторных значений сапробности бентосных вселенцев верхней части Куйбышевского водохранилища

Вид	$M \pm m$	Медиана
<i>Hypania invalida</i>	2,50±0,07	2,40
<i>Hypaniola kowalewskii</i>	2,55±0,18	2,50
<i>Potamothena heuscheri</i>	2,18±0,02	2,20
<i>Potamothena veidovskyi</i>	2,20±0,06	2,20
<i>Dreissena bugensis</i>	2,24±0,03	2,20
<i>Monodacna colorata</i>	2,50±0,16	2,30
<i>Chelicorophium curvispinum</i>	2,35±0,03	2,40
<i>Chelicorophium sowinskyi</i>	2,21±0,05	2,20
<i>Dikerogammarus haemobaphes</i>	2,29±0,06	2,30
<i>Niphargoides macrurus</i>	2,28±0,03	2,25
<i>Obesogammarus crassus</i>	2,36±0,03	2,40
<i>Obesogammarus obesus</i>	2,36±0,05	2,40
<i>Pontogammarus abbreviatus</i>	2,33±0,04	2,30
<i>Pontogammarus sarsi</i>	2,38±0,05	2,35
<i>Pterocuma sowinskyi</i>	2,54±0,11	2,60
<i>Stenocuma cercaroides</i>	2,35±0,07	2,35
<i>Paramysis lacustris</i>	2,41±0,06	2,40
<i>Paramysis ullskyi</i>	2,20±0,13	2,15

В верховье Куйбышевского водохранилища в 1998–2008 гг. выявлено 277 таксонов донных беспозвоночных, из них 212 рангом ниже рода. Наиболее разнообразно представлена фауна хирономид (29,3 % всех таксонов), моллюсков (25,0 %), олигохет (12,7 %) и высших ракообразных (6,7 %) [8, 9]. Наиболее многочисленны двустворчатые и брюхоногие моллюски, вносящие основной вклад в суммарную численность и биомассу зообентоса. На долю личинок насекомых приходится лишь 21,1 % и 14,1 %, соответственно; им уступают олигохеты, особенно по биомассе.

У преобладающей части инвазионных видов индикаторные значения сапробности в верховье Куйбышевского водохранилища соответствуют β -мезосапробной зоне загрязнения. Лишь кумовый рачок *P. sowinskyi* можно считать индикатором полисапробной зоны загрязнения, а для полихет *H. kowalewskii*, *H. invalida* и моллюска *M. colorata* индикаторные значения находятся на границе β -мезосапробной и α -мезосапробной зон. Наиболее низкие значения сапробности выявлены у мизиды *P. ullskyi* и двух видов олигохет.

Следует отметить, что обнаружилась существенная близость индикаторных значений ряда инвазионных видов Куйбышевского водохранилища и рек бассейна средней и нижней Волги [14]. Индикаторный вес полихеты *H. invalida* совпадает с таковым в Куйбышевском водохранилище. Такие же близкие значения можно отметить для *D. haemobaphes* и *O. obesus*. Моллюски *D. bugensis* и *D. polymorpha* – индикаторы β -мезосапробной и полисапробной зон. Имеются различия в индикаторной значимости для некоторых видов в различных списках [10, 11]. Например, для *D. polymorpha* в списке [11] приведено более низкое значение – 1,4. Указанное в списке R. Wegl [10] значение 1,9, по-видимому, лучше характеризует чувствительность моллюска к органическому загрязнению.

Результаты оценки качества воды верхней части Куйбышевского водохранилища различными индексами представлены в табл. 2. Величины индекса разнообразия Шеннона, рассчитанные для прибрежий водохранилища, находятся в пределах 0,06–3,20, составляя в среднем 2,03 бит/экз. Эти же величины для глубоководных участков несколько выше. Относительно низкие значения индекса можно объяснить доминированием в зообентосе двух видов дрейссен [8, 9, 14] и брюхоного моллюска *L. naticoides* [15]. Открытые воздействию ветра и волн прибрежные зоны

Таблица 2

Средние значения ($M \pm m$) и медианы (в скобках) индексов Шеннона (H , бит/экз), Гуднайта-Уитли (GU), Балушкиной (K), сапробности Пантле и Букка (S)

Пробы	H	GU	K	S
1*	$2,03 \pm 0,07$ (2,09)	$10,1 \pm 1,7$ (1,5)	$2,5 \pm 0,3$ (1,0)	$2,32 \pm 0,02$ (2,30)
2*	$2,11 \pm 0,06$ (2,17)	$15,8 \pm 1,5$ (6,3)	$7,1 \pm 0,2$ (6,5)	$2,53 \pm 0,03$ (2,46)

* 1 – качественные, 2 – количественные пробы зообентоса.

в крупном равнинном водохранилище отличаются относительно небогатым составом и малочисленностью обитателей.

Олигохетный индекс Гуднайта–Уитли, основанный на учете отношения численности олигохет и численности всего зообентоса в пробе, оказался неинформативным также из-за доминирования моллюсков в донных сообществах. Рассчитанные величины индекса ниже 30 характеризуют отсутствие загрязнения (I и II классы вод – «очень чистые», «чистые»), что не соответствует реальности. Этот индекс вряд ли пригоден для оценки качества вод прибрежных мелководий водохранилища, где олигохеты, как представители инфауны, малочисленны.

Хиროномидный индекс Балушкиной [3], учитывающий соотношение численности отдельных подсемейств семейства хиროномид, позволяет оценивать объективно степень загрязненности воды и донных отложений. Качество вод прибрежных участков соответствует классу «умеренно загрязненные», а глубоких частей водохранилища – «загрязненные». В целом индекс больше показателен для глубоких частей водоемов. Применение его для прибрежных мелководий равнинных водохранилищ со значительной амплитудой колебания уровня воды, наличием прибойных берегов или, напротив, заросших высшей водной растительностью мелководий с богатым составом фитофильной фауны, скорее всего, не совсем оправдано. Так, в прибрежьях водохранилища на долю личинок подсемейства *Tanytrodinae*, отнесенных автором к индикаторам загрязненных вод, приходится лишь <0,1 % численности всего зообентоса.

Судя по близким значениям индекса сапробности для мелководий и глубоких частей, этот индекс вполне адекватно оценивает качество воды водохранилища на прибрежных мелководьях как β -мезосапробную зону (1,58–2,89, в среднем 2,32), переходную между предыдущей и α -мезосапробной зоной (1,84–3,40, в среднем 2,53).

Для изучения продольного распределения качества воды в рассматриваемой части водохранилища было условно выделено

шесть участков: выше г. Казань (1), район г. Казань (2), ниже г. Казань (3), Камский (4), Волго-Камский (5) и Тетюшинский плесы (6).

Средние значения индексов разнообразия Шеннона и сапробности между участками достоверно не различаются ($P > 0,05$). Однако видно, что максимальные значения сапробности наблюдаются в Камском плесе (4) и в Волжском плесе ниже г. Казань (3, рис. 1).

Значения индекса Балушкиной (K) минимальны на участке выше г. Казань (1), которые достоверно ($P > 0,03$) отличаются от значений в Тетюшинском плесе (6). Как известно, акватории водохранилища в пределах г. Казань и особенно ниже по течению сильно загрязнены стоками различного происхождения. К загрязненным участкам верхний водохранилища также относят Камский плес, где качество вод местами характеризуется как «грязные» [7].

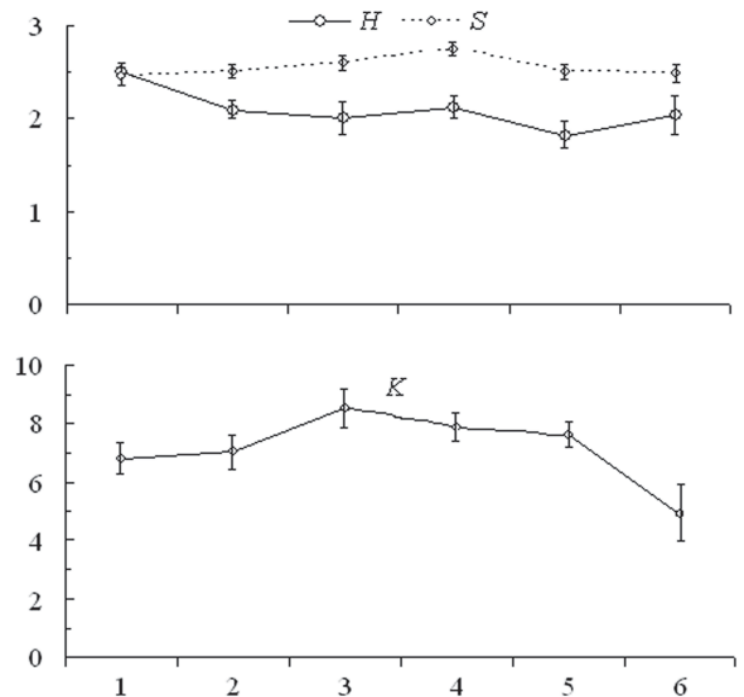


Рис. 1. Средние значения ($M \pm m$) индексов Шеннона (H), сапробности (S) и Балушкиной (K) для шести выделенных участков верхней части Куйбышевского водохранилища (названия участков см. текст).

Заключение

Индикаторные значения сапробности, рассчитанные для чужеродных в Куйбышевском водохранилище бентосных видов, могут быть предложены для оценки качества вод водоемов Средней Волги. В основном они являются индикаторами β -мезо- и α -мезосапробной зоны загрязнения. Качество воды верховий Куйбышевского водохранилища по индексу сапробности, который был рассчитан с использованием аборигенных и инвазионных видов, а также по другим, использованным в работе индексам, соответствует классу III («умеренно загрязненные воды»), что вполне согласуется с оценками по гидрохимическим показателям (ИЗВ – 2,42; класс III) [6, 7].

Литература

1. Макрушин А.В. Биоиндикация загрязнений внутренних водоемов // Биологические методы оценки природной среды / Под ред. Н.Н. Смирнова. М.: Наука, 1987. С. 123–137.
2. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.
3. Балущкина Е.В. Функциональное значение личинок хирономид / Тр. Зоол. ин-та АН СССР. Т. 142. Л.: Наука, 1987. С. 1–179.
4. Шитиков В.К. Количественная гидроэкология: методы, критерии, решения / В.К. Шитиков, Г.С. Розенберг, Т.Д. Зинченко. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. 463 с.
5. Безматерных Д.М. Зообентос как индикатор экологического состояния водных экосистем Западной Сибири: аналит. обзор. Сер. Экология. Вып. 8. Новосибирск: СО РАН, 2007. 87 с.
6. Степанова Н.Ю. Экология Куйбышевского водохранилища: донные отложения, бентос, бентосоядные рыбы / Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова, В.А. Яковлев. Казань: Изд-во АН РТ, 2004. 228 с.

Ключевые слова:
качество вод, оценка,
зообентос,
Куйбышевское
водохранилище

7. Куйбышевское водохранилище (научно-информационный справочник) / Отв. ред. Г.С. Розенберг, Л.А. Выхристюк. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2008. 123 с.
8. Яковлева А.В. Бентосные вселенцы и их распределение в верхней части Куйбышевского водохранилища / А.В. Яковлева, В.А. Яковлев, Р.М. Сабиров // Учен. зап. Казанск. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2009. Т. 151. Кн. 2. С. 231–243.
9. Яковлева А.В. Фауна и экология инвазионных видов в донных сообществах верхних плесов Куйбышевского водохранилища: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Казань, 2010. 24 с.
10. Wegl R. Index fur Limnosaprobität // J. Wasser und Abwasser. 1983. V. 26. P. 1–175.
11. Унифицированные методы исследования качества вод // Методы биологического анализа вод. Часть III. М.: Изд-во СЭВ, 1976. 186 с.
12. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов / Под ред. Ф.Д. Мордухай-Болтовского. М.: Наука, 1975. 240 с.
13. Дзюбан Н.А. О гидробиологическом контроле качества вод по зоопланктону / Н.А. Дзюбан, С.П. Кузнецова // Научные основы контроля качества вод по гидробиологическим показателям: Тр. Всесоюз. конф., Москва, 1978. Л.: Гидрометеиздат, 1981. С. 160–166.
14. Golovatyuk L.V. An Indicative Assessment of Macrozoobenthos Organisms in Flowing Waters / L.V. Golovatyuk, T. D. Zinchenko, V.K. Shitikov // Inland Water Biology, 2008. Vol. 1. No. 3. P. 260–273.
15. Яковлев В.А. Встречаемость, распределение и размерно-весовые характеристики *Lithoglyphus naticoides* (Gastropoda: Hydrobiidae) в верхней части Куйбышевского водохранилища / В.А. Яковлев, Н.Ш. Ахметзянова, А.В. Яковлева // Российский журн. биол. инвазий. 2009. № 1. С. 39–51.

V.A. Yakovlev, V.Z. Latypova, A.V. Yakovleva

WATER QUALITY ASSESSMENT OF KUIBYSHEV RESERVOIR

Indicator values are shown for 18 saprobity allogenic species benthic invertebrates of the upper reaches of the Kuibyshev Reservoir. Saprobic analysis using native and invasive species showed that in coastal shallow

waters β -mesosaprobic species dominate, while in deep water – β - and meso- α -mesosaprobic species prevail. Water quality by Shannon and Balushkin indices is rated as "moderately polluted". Volga and

Kama river reaches turned out to be the most contaminated ones.

Key words: water quality, assessment, zoobenthos, Kuibyshev reservoir



МЕТАН В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ИХ КАЧЕСТВА

Изучены процессы цикла CH_4 и деструкции органического вещества в донных отложениях Череповецкой зоны Рыбинского водохранилища, подверженной сильному антропогенному воздействию.

Дана количественная оценка потоков образования метана, его окисления, и с учетом полученных данных сделан расчет «полной деструкции». Выявлена роль процессов цикла CH_4 в иловом распаде органических веществ в зависимости от уровня и типа загрязненности донных отложений. Показано, что вклад метана в полную деструкцию составляет 2,1–57 %, а доля окисления метана в аэробной минерализации – 4,6–76 %.

Введение

Усиление антропогенного воздействия на водные экосистемы, особенно вблизи крупных городов и промышленных центров, ведет к накоплению в донных отложениях (ДО) загрязняемых акваторий как бытовых, так и техногенных отходов, которые не успевают или не могут быть утилизированы биотой водной толщи. В подобных ДО формируются специфические бактериоценозы, способные разрушать трудноминерализуемые органические вещества (ОВ) не только в аэробных, но и в анаэробных условиях [1]. Для понимания возможностей «самоочищения» таких водоемов важно знать деструкционную активность микробных сообществ илов, особенно анаэробных. Одной из самых массовых групп анаэробов в ДО загрязняемых экосистем являются метаногены, однако исследованию их деятельности до сих пор уделяется недостаточное внимание [2-4].

Цель настоящей работы – количественная оценка протекающих в ДО загрязняемых водоемов микробных процессов трансформации метана и деструкции ОВ, а также исследование роли отдельных звеньев цикла CH_4 в общем распаде $\text{C}_{\text{орг}}$ отложений в зависимости от характера загрязнений на примере Череповецкой зоны Рыбинского водохранилища.

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

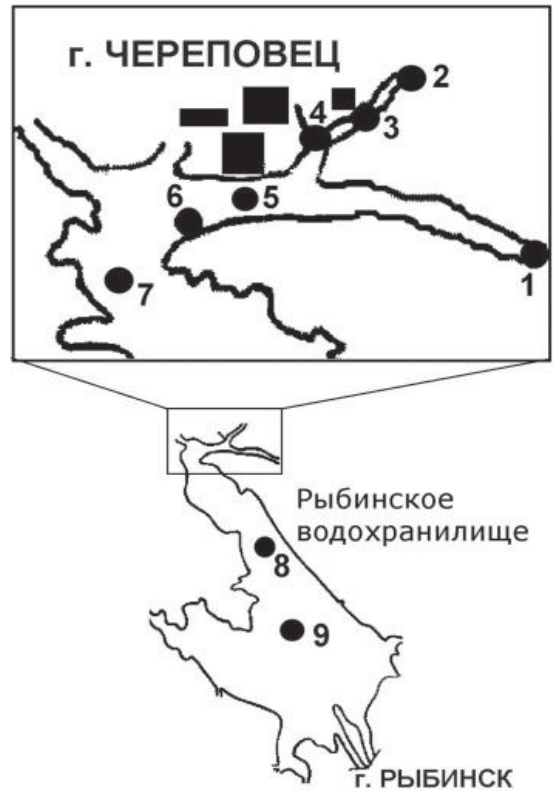


Рис. 1. Расположение станций отбора проб в Череповецкой зоне Рыбинского водохранилища и прилегающей акватории.

1 – р. Шексна выше г. Череповец, 2 – р. Ягорба вне городской зоны, 3 – р. Ягорба у стоков фанерно-мебельного комбината, 4 – устье р. Серовка при впадении в р. Ягорба, 5 – у порта г. Череповец, 6 – у городских очистных сооружений г. Череповец, 7 – у о. Каргач, 8 – Моложский плес у д. Мякса, 9 – центр Главного плеса.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились в августе 2005 г. на 9 станциях, расположенных на разных водных участках зоны влияния промышленного комплекса г. Череповец, а также в открытой акватории водохранилища (рис. 1).

ДО отбирали коробчатым дночерпателем, позволяющим сохранять их структуру, отку-

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

да извлекали пробы поверхностного слоя для экспериментов. Окислительно-восстановительный потенциал (Red/Ox) среды в виде Eh измеряли иономером «Radelkis», концентрацию растворенного в воде O_2 – оксиметром «КЛ-115», органический углерод ($C_{орг}$) – на газохроматографическом анализаторе «СНН-1». Легкогидролизуемые фракции ОВ ($C_{лг}$) выделяли обработкой пробы 5 %-ной H_2SO_4 . Содержание в ДО CH_4 определяли методом фазового равновесия [5] на газовом хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором в условиях: длина колонок 2,4 м, сорбент – «Porapak-Q», носитель – гелий, температура термостата 36 °С.

Эксперименты по образованию и потреблению метана в ДО проводили в стратометрических флаконах по следующей схеме [6]: 1 – нижняя цилиндрическая часть заполняется иловой колонкой, на нее наслаивается придонная вода и сосуд герметично закрывается с использованием инъекционных игл; 2 – контрольная пара флаконов, а также придонная вода, разлитая в герметичные склянки, фиксируются насыщенным раствором сулемы (Hg_2Cl_2); 3 – в первую пару опытных флаконов (в аэробных водах) добавляется ингибитор метаноокисления [7] и вместе со второй парой (без добавок) сосуды инкубируются в светонепроницаемых мешках 8–24 ч *in situ*, затем содержимое фиксируется и перемешивается; 4 – в лаборатории с помощью инъекционных игл во всех флаконах создается газовая фаза инертного газа, в течение 1 ч межфазовое парциальное давление CH_4 выравнивается и пробы анализируются на газовом хроматографе.

Расчеты концентраций CH_4 , а также интенсивностей его образования (МГ) или окисления (ОМ) производили по разности между

контролем (К) и различными вариантами опытов (ОП) согласно [5, 8, 9] по формулам:

$$\begin{aligned} \text{МГ (анаэробные условия)} &= \\ &= \text{ОП (без добавок)} - \text{К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{МГ (аэробные условия)} &= \\ &= \text{ОП (с ингибитором МО)} - \text{К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ОМ} &= \text{ОП (с ингибитором МО)} - \\ &- \text{ОП (без добавок)} \end{aligned}$$

Деструкцию ОВ в отложениях (Д) определяли по схеме [9] с помощью герметично закрывающихся стеклянных трубок – две заполняются иловым монолитом с придонной водой (опыт), а третья только водой (контроль). После инкубации 12–24 ч в темноте *in situ* вода из трубок осторожно сливается и в пробах анализируется содержание CO_2 и O_2 . Эти данные по традиционному методу служат для расчета деструкции: общая ($D_{общ}$) оценивается по выделенной из илов в воду метаболической CO_2 , аэробная (D_a) – по поглощенному из воды O_2 , анаэробная ($D_{ан}$) – по разности $D_{общ} - D_a$. Однако при такой оценке возможно занижение величины $D_{общ}$ и $D_{ан}$ из-за микробных процессов, идущих с реассимиляцией CO_2 , к которым, в первую очередь, относятся автотрофный МГ и темновая ассимиляция CO_2 (ТА). Последнее потребовало внести дополнения в расчеты «полной деструкции» [5], где учтено, что автотрофный МГ составляет в среднем около 50 % [10] от общего:

$$\begin{aligned} \text{Общая полная деструкция (D}_п\text{)} &= \\ &= D_{общ} + S \text{ C/CO}_2 \text{ МГ} + \text{C/CO}_2 \text{ ТА} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Анаэробная полная деструкция (D}_{ан-п}\text{)} &= \\ &= D_п - D_a \end{aligned}$$



Интенсивность ТА в илах определяли радионуклидным методом с ^{14}C -карбонатом [9], выделение из ДО метана (ВМ), а также химическое потребление O_2 (ХПК) илами (применяя в качестве антисептика раствор сулемы – Hg_2Cl_2) измеряли в трубках параллельно с опытами по деструкции [5].

Результаты и их обсуждение

Обследованные участки Череповецкой зоны значительно различаются по характеру и уровню загрязнений. В воды р. Ягорба у фанерно-мебельного комбината (ст. 3) сбрасываются отходы в виде щепы, лаков, фенолов и кислот; р. Серовка (ст. 4), превращенная в коллектор различных промышленных производств, принимает большое количество органических соединений, так и токсичные; в акваторию близ городского порта (ст. 5) поступают различные нефтепродукты и бытовые отходы; на участке р. Шексна у коллекторов городских очистных сооружений (ст. 6) в воду сбрасывается большое количество органических веществ [11]. Условной границей Череповецкой зоны является о. Каргач (ст. 7), расположенный перед выходом в открытую акваторию водохранилища.

ДО, подвергаемые сильному антропогенному воздействию, в особенности техногенному, претерпевают резкие изменения по сравнению с природными грунтами как по внешнему виду, так и большинству физико-химических характеристик. Техногенные ДО

Ключевые слова:

цикл метана, деструкция, донные отложения, Череповецкая зона

обычно представляют темную массу со следами нефтепродуктов и неприятным запахом. На участках, испытывающих преимущественно бытовое или смешанное загрязнение с обилием лабильного ОВ, формируются газифицирующие илы.

Важнейшими свойствами ДО, определяющими формирование илового микробного сообщества и возможности его функционирования, являются обеспеченность доступными ОВ и Red/Ox потенциал среды. Последний, в свою очередь, зависит от кислородного режима, состава органико-минерального комплекса осадков и деятельности бактериобентоса.

Обследованные участки Череповецкой зоны мелководны, поэтому растворенный O_2 при постоянном перемешивании вод проникает в придонные слои и его концентрация даже над газифицирующими и техногенными ДО не падала летом ниже 3–4 мг/л. Однако эти осадки, несмотря на присутствие кислорода, оказались (судя по значениям Eh) восстановленными уже на самой поверхности, а в более глубоких слоях – сильно восстановленными. Содержание общего $\text{C}_{\text{орг}}$ во всех техногенных осадках весьма велико, причем в большинстве из них доля Слаб оказалась также достаточно высокой. Последнее благоприятствует функционированию микробного сообщества, а при восстановленных условиях – его анаэробным группам, на что указывает высокая концентрация CH_4 в подобных ДО (табл. 1).

Действительно, интенсивность выделения из грунтов Череповецкой зоны метаболической CO_2 свидетельствует об активности бактериобентоса, а уровень биохимического поглощения O_2 (без ХПК) – об энергичной деятельности аэробов (табл. 2). Расчет деструкционных потоков по традиционной

Таблица 1

Общая характеристика поверхностного слоя (0–3 см) донных отложений Череповецкой зоны и прилегающих участков Рыбинского водохранилища

№ станции	h, м	Характер грунта	O_2 у дна, мг/л	Eh, мВ	$\text{C}_{\text{орг}}$, г/дм ³	$\text{C}_{\text{лг}}$, % $\text{C}_{\text{орг}}$	CH_4 , мл/дм ³
1	4,2	Слабо заиленный песок	7,8	110 / 90*	6,8	11	0,4
2	0,9	Песок с черным наилком	7,2	60 / –10	24	12	3,1
3	1,4	Черный грубодетритный газифицирующий ил со щепой	4,1	20 / –40	54	14	156
4	0,5	Черная масса с резким запахом	3,8	–20 / –	63	6,3	30
5	2,5	Темный замазученный ил	4,2	30 / –10	28	13	6,6
6	1,8	Серый газифицирующий ил	3,1	15 / –35	38	32	34
7	3,1	Серый глинистый ил	6,9	–	21	16	0,2
8	5,2	Песчаный ил	7,4	115 / 80	18,2	11	0,2
9	6,2	Песчанисто-торфянистый ил	6,2	80 / 30	8,1	18	0,6

Примечание. h – глубина на станции. *Над чертой – в слое 0–1 см, под чертой – в слое 1–3 см. Прочерк означает отсутствие данных (так же в табл. 2 и 3).

Таблица 2

Оценка деструкция ОВ (традиционным методом) в ДО обследованных участков,

№ станции	Выделение CO ₂ , мг С/(м ² · сут)	Поглощение O ₂		Деструкция, мг С/(м ² · сут)		
		общее, мг/(м ² · сут)	химическое, %	общая (D _{общ})	аэробная (D _а)	анаэробная (D _{ан})
1	175	160	17	75	55	20
2	370	190	–	160	85	80
3	760	475	20	485	165	160
4	210	495	48	90	110	–20
5	255	545	41	110	120	–10
6	780	805	28	340	255	85
7	210	215	16	90	65	25
8	300	210	12	130	70	60
9	255	180	15	110	50	60

Таблица 3

Интенсивность процессов цикла метана и темновой бактериальной ассимиляции CO₂ (ТА) в обследованных ДО

№ станции	МГ		ОМ		ВМ, мл CH ₄ /(м ² · сут)	ТА, мг С/(м ² · сут)
	мл CH ₄ /(дм ³ · сут)	мг С/(м ² · сут)	мл CH ₄ /(дм ³ · сут)	мг С/(м ² · сут)		
1	0,04	1,2	0,51	5,1	0,9	18
2	0,48	23	0,42	4,1	–	1,2
3	25,9	780	12,8	128	960	–
4	12,1	365	8,2	82	260	49
5	6,11	185	3,4	68	164	51
6	14,3	430	16,2	162	530	–
7	0,69	21	0,81	8,1	9,7	4,2
8	0,05	1,5	1,1	11	3,0	12
9	0,79	24	0,62	6,2	26	3,0

схеме неожиданно показал, что на сильно загрязняемых участках Да даже преобладает в распаде ОВ. Оценка же анаэробной составляющей по этой схеме оказалась в целом низкой, хотя экологические условия здесь особо благоприятны именно для анаэробных бактериоценозов. Более того, в р. Серовка и вблизи портовой акватории (ст. 4, 5), где ДО насыщены техническими отходами, значения Дан были отрицательными (табл. 2). Последнее особенно наглядно выявило неполноту подобных оценок Д в грунтах без учета процессов реассимиляции CO₂ и особенно метаногенеза.

Образование в осадках CH₄ регистрировалось повсеместно, а в загрязняемых ДО интенсивность МГ была на 1–2 порядка выше, чем вне Череповецкой зоны и достигала 14–26 мл CH₄/(дм³ · сут). Его продукция под 1 м² дна в расчете на слой 0–3 см (в богатых ОВ илах МГ может идти и глубже [12]) составляла в загрязняемой зоне 21–780 мг

С/(м² · сут) с максимумом в восстановленных отложениях (табл. 3).

Окисление CH₄ также происходило во всех грунтах с интенсивностью 0,32–16,2 мл CH₄/(дм³ · сут). В загрязняемых ДО скорость ОМ была значительно выше, а максимальной она оказалась на участках поступления отходов с высоким содержанием Слаб – у фанерно-мебельного комбината и городских очистных сооружений (ст. 3, 6). На подобных участках, как и в мелководных продуктивных озерах [13], в пограничном слое «вода – ил» с микроаэробными условиями и притоком CH₄ формируется экологическая ниша метанотрофов. Помимо энергичного поглощения O₂, метанооксилющие бактерии чрезвычайно активно ассимилируют CO₂ [14], и максимально высокие показатели здесь ТА отражают их деятельность (табл. 3).

Несмотря на интенсивное окисление CH₄ значительная его часть выделяется из осад-

Таблица 4

Оценка полной деструкции ОВ в ДО Череповецкой зоны, мг С / (м² · сут) и роли в ней процессов цикла метана

№ станции	Общая (D _п)	Аэробная (D _а)	Анаэробная (D _{ан-п})	Вклад МГ, %		Вклад ОМ в D _а , %
				D _п	D _{ан-п}	
1	95	55	40	2,1	5	9,6
2	170	85	90	5,3	9	4,6
3	715	165	550	32	42	76
4	320	110	210	51	86	75
5	255	120	135	57	74	57
6	555	255	300	39	62	64
7	105	65	40	10	27	13
8	145	70	75	2,1	4	16
9	125	50	75	9,6	16	14

ков в воду и этот поток достигает на сильно загрязняемых участках экологически значимых величин – 530–960 мл СН₄/ (м² · сут) (табл. 3).

Проведенные исследования цикла СН₄ не только показали масштабность процессов его образования и последующей трансформации в ДО Череповецкой зоны, но также позволили восполнить отмеченные недостатки в расчетах отдельных потоков распада ОВ.

Оценки иловой деструкции, выполненные по новой схеме с учетом реассимиляции СО₂ при МГ и ТА, свидетельствуют, что низкие и даже «отрицательные» результаты Дан были не случайностью, а серьезной методической ошибкой и значимость анаэробных процессов в Череповецкой зоне весьма велика. Стало ясно, что они преобладают в иловом распаде ОВ на всей акватории близ г. Череповец, и это вполне отражает особенности экологической ситуации и физико-химических свойств ДО. По новой схеме «полная» общая деструкция (D_п) увеличилась также повсеместно, но в грунтах Череповецкой зоны, где это увеличение максимально (40–70 %), D_п оказалась в 2–3 раза больше, чем вне зоны сильного загрязнения (табл. 4).

Сопоставление полученных материалов позволяет выявить роль метаногенеза и метаноокисления в иловых процессах распада Сор_г в зависимости от типа ДО и экологических условий. Расчеты показали, что вклад МГ в общую деструкцию на слабо- и умеренно загрязненных участках составлял на время исследований 2,1–10 %, а в сильно загрязняемых осадках 32–57 % с максимумом в ДО, перегруженных биохимически «жесткими» отходами. Доля МГ в анаэробном распаде оказалась еще более значимой, достигая в техногенных осадках 73–86 % от D_{ан-п}.

Расход О₂ на окисление СН₄ в ДО колебался в летний период от 4,6–16 % вне Череповецкой зоны, до 57–76 % на участках массивного загрязнения (табл. 4).

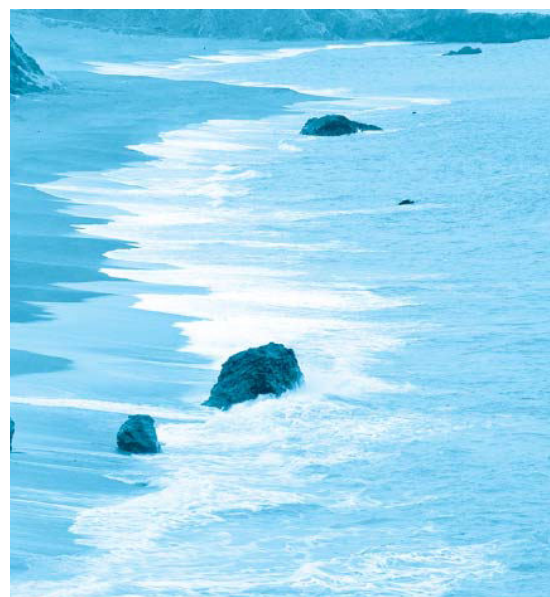
Заключение

Таким образом, количественные оценки отдельных звеньев микробного цикла СН₄ в илах, проведенные в Череповецкой зоне Рыбинского водохранилища, свидетельствуют о большой экологической значимости метаногенеза и метаноокисления в функционировании загрязняемых водных систем, особенно в распаде ОВ. Показано, что интенсивность и направленность этих процессов определяются в первую очередь запасом лабильных соединений, Red/Ох условиями, гидрологическим режимом и степенью антропогенного воздействия.

Новые методические подходы расчета деструкции ОВ в ДО с учетом реассимиляции метаболической СО₂ в ходе метаногенеза и бактериальной ТА позволили выявить и устранить существенную недооценку анаэробных процессов распада Сор_г и показать их важнейшую роль в трансформации антропогенных осадков.

Литература

1. Дзюбан А.Н. Микробиологическая характеристика донных отложений Верхней Волги в условиях антропогенного воздействия // Биология внутренних вод. 2006. № 1. С. 16–23.
2. Oremland R.S., Methane in Mono Lake, California // US Geol. Surv. Circ. 1993. № 1086. P. 103–104.



3. Дзюбан А.Н. Микробиологические процессы круговорота органического вещества в донных отложениях водохранилищ Волжско-Камского каскада // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 4. С. 262–271.
4. Дзюбан А.Н. Микробиологические процессы деструкции органического вещества и трансформации метана в донных отложениях озер Прибалтики // Биология внутренних вод. 2004. № 3. С. 29–37.
5. Naguib M. A rapid method for the quantitative estimation of dissolved methane and its application in ecological research // Arch. Hydrobiol. 1978. Bd. 82. P. 66–73.
6. Кузнецова И.А. Определение валовой деструкции органического вещества в донных отложениях водоемов / И.А. Кузнецова, А.Н. Дзюбан // Гидробиол. журн. 2002. Т. 38. № 5. С. 94–98.
7. Topp E. Nitrapyrin inhibits the obligate methylophiles *Methylosinus trichosporium* and *Methylococcus capsulatus* / E. Topp, R. Knaules // FEMS Microbiol. Lett. 1982. V. 14. № 1. P. 47–53.
8. Boon P.I. Biogeochemistry of billabong sediments. 1. The effect of macrophytes / P.I. Boon, B.K. Sorrel // Freshwat. Biol. 1991. V. 26. № 2. P. 209–226.
9. Кузнецов С.И. Методы изучения водных микроорганизмов / С.И. Кузнецов, Г.А. Дубинина. М.: Наука, 1989. 286 с.
10. Беляев С.С. Современное микробиологическое образование метана в пресных озерах Марийской АССР / С.С. Беляев, В.С. Лебедев, К.С. Лауринавичус // Геохимия. 1979. № 6. С. 933–940.
11. Dzyuban A. Effect of industrial-sanitary savage on benthic microbial communities in the Upper Volga (Russia) / A. Dzyuban, A. Kopylov, D. Kosolapov, J. Krylova, V. Kozlovskaya, T. La Point // SETAC 17th Ann. Meeting. Washington, DC, 1996. P. 303–305.
12. Thebrath B.J. Methane production in littoral sediment of Lake Constance / B. Thebrath, F. Rothfuss, M.J. Whitticar, R. Conrad // FEMS Microbiol. 1993. V. 102. P. 279–289.
13. Дзюбан А.Н. Интенсивность микробиологических процессов круговорота метана в разнотипных озерах Прибалтики // Микробиология. 2002. Т. 71. № 1. С. 111–118.
14. Overbeck J. Dark CO₂ uptake-biochemical background and its relevance to in situ bacterial production // Arch. Hydrobiol./Beihft Ergebn. Limnol. 1979. H. 12. P. 38–47.



A.N. Dzyuban

METHANE IN SURFACE WATERS AS INDICATOR OF THEIR QUALITY

The processes of CH₄ cycle and degradation of organic matter in sediments of the Rybinsk Reservoir Cherepovets area have been studied. Taking into account a quantitative estimation of methane fluxes and its oxidation, the calculation of «total

destruction» has been made. The role of the process cycle of CH₄ in the mud and the decay of organic matter depending on the level and type of contamination of sediments has been revealed. It is shown that the contribution of methane to the total

destruction is 2,1-57%, while the percentage of methane oxidation in aerobic mineralization is 4,6-76%.

Key words: methane cycle, destruction, bottom sediment, Cherepovets zone



ЗАГРЯЗНЕНИЕ СИСТЕМЫ

ПОЧВА-ВОДА-ГИДРОФИТ-ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАНЦЕРОГЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПРИ ТЕХНОГЕНЕЗЕ

Исследовано загрязнение системы почва – вода – гидрофит – донные отложения канцерогенными веществами (бенз(а)пирен, мышьяк, тяжелые металлы) на примере ареала с высокой техногенной нагрузкой – территория г. Челябинск и его окрестностей. Среднее содержание бенз(а)пирена, Zn, Pb, Cd, Cr и Hg было существенно выше в донных отложениях, чем в прибрежных почвах водных объектов, дренирующих исследуемую территорию. Количество бенз(а)пирена значительно превышало ПДК в почве, As, Ni, Zn, Pb и Cd – ОДК в почве, Cd – ПДК в воде.



Введение

При техногенезе источниками поступления в окружающую среду канцерогенных веществ, таких как бенз(а)пирена ($C_{20}H_{12}$), мышьяка и ряда тяжелых металлов (Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be, Fe), являются многокомпонентные газопылевые выбросы и стоки предприятий черной и цветной металлургии, машиностроения и энергетики [1-4]. Вещества, поступающие в атмосферу, например, с выбросами при пирометаллургии, т.е. получении металлов из руд посредством обжига, а также вследствие сжигания угля, нефти, газа и других процессов оседают на растения, почву и водоемы, а выпускаемые в составе стоков еще больше загрязняют водные объекты. Загрязнение воздушного бассейна и территорий, особенно вокруг крупных предприятий черной металлургии, достигает десятков км, охватывая расположенные в их окрестностях садово-огородные участки и сельскохозяйственные угодья, и негативно отражается на качестве получаемой растениеводческой и животноводческой продукции [5].

В этой связи большое значение приобретают исследования загрязнения окружающей

Р.В. Галиулин*,
доктор
географических наук,
ведущий научный
сотрудник, ФГБУН
Институт
фундаментальных
проблем биологии
Российской
академии наук

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

среды в виде системы почва – вода – гидрофит – донные отложения канцерогенными веществами, что позволяет идентифицировать доминирующий путь их поступления, прогнозировать формирование техногеохимических аномалий веществ и оценить риск их воздействия на человека, чтобы оперативно предпринимать необходимые профилактические меры. Особенно актуальны подобного рода исследования для ареалов со значительной техногенной нагрузкой, каким является г. Челябинск, характеризующийся высокой концентрацией промышленных и энергетических объектов в пределах его границ [6].

Цель работы – исследование загрязнения системы почва – вода – гидрофит – донные отложения канцерогенными веществами – бенз(а)пиреном, мышьяком и рядом тяжелых металлов (Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be, Fe) на территории г. Челябинск и его окрестностей.

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

Исследование проводили на территории г. Челябинск и его окрестностей, где в прибрежной полосе р. Миасс и оз. Первое отбирали усредненные образцы почвы из слоя 0-15 см и надводную биомассу гидрофита – тростника обыкновенного (*Phragmites communis*), *рис. 1*. В реке и водотоке, впадающем в озеро, отбирали пробы воды с глубины до 20 см и донных отложений (ДО) из слоя 0-15 см. Краткая физико-химическая характеристика почв и ДО представлена в *табл. 1*. Образцы почвы, растений и ДО предварительно высушивали при комнатной температуре, размалывали и просеивали.

В случае анализа бенз(а)пирена навески почвы и ДО (по 10 г) экстрагировали смесью *n*-гексана (50 мл) и ацетона (100 мл) один раз, растений (2 г) – *n*-гексаном трижды (25, 15 и 10 мл) на ультразвуковой бане (в течение 1 ч). Пробы воды (0,5 л) экстрагировали *n*-гексаном (30 мл) дважды. Экстракты после центрифугирования (2500 об/мин, 5 мин) концентрировали до 2 мл. Вытяжки почвы, ДО и растений очищали, используя колонку с Al_2O_3 , а последние еще и с сефадексом LH-20. Воду анализировали без этой процедуры. Элюэнты выпаривали досуха, растворяли в *n*-гексане и анализировали на жидкостном хроматографе высокого давления «Varian» с флуоресцентным детектором. Условия хроматографирования: подвижная фаза вода–ацетонитрил–метанол, 5:85:10, длина волны возбуждения 296 нм, эмиссии 404 нм.

При определении содержания мышьяка и тяжелых металлов в навески почвы, ДО и растений (по 0,5 г) помещенные в тефлоновые емкости, добавляли по 3 мл концентрированной HNO_3 (осч) и выдерживали в микроволновой печи MDS-2000 при давлении 160 psi (ед. фунт-силы/дюйм²) в течение 1 ч. Затем объем охлажденных образцов доводи-

ли до 20 мл бидистиллированной водой. Пробы воды (50 мл) подкисляли 2-3 каплями концентрированной HNO_3 и выпаривали досуха. Сухой остаток в охлажденных пробах растворяли в 2 мл 2 М HNO_3 . Анализ содержания веществ в образцах и пробах проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Varian Spectr AA-250 Plus»: As, Ni, Pb, Cd, Cr и Be в режиме электротермической атомизации, Zn и Fe – методом пламенной атомизации и Hg – способом «холодного пара», используя гидридную приставку. Статистическую обработку аналитических данных осуществляли общепринятыми методами.

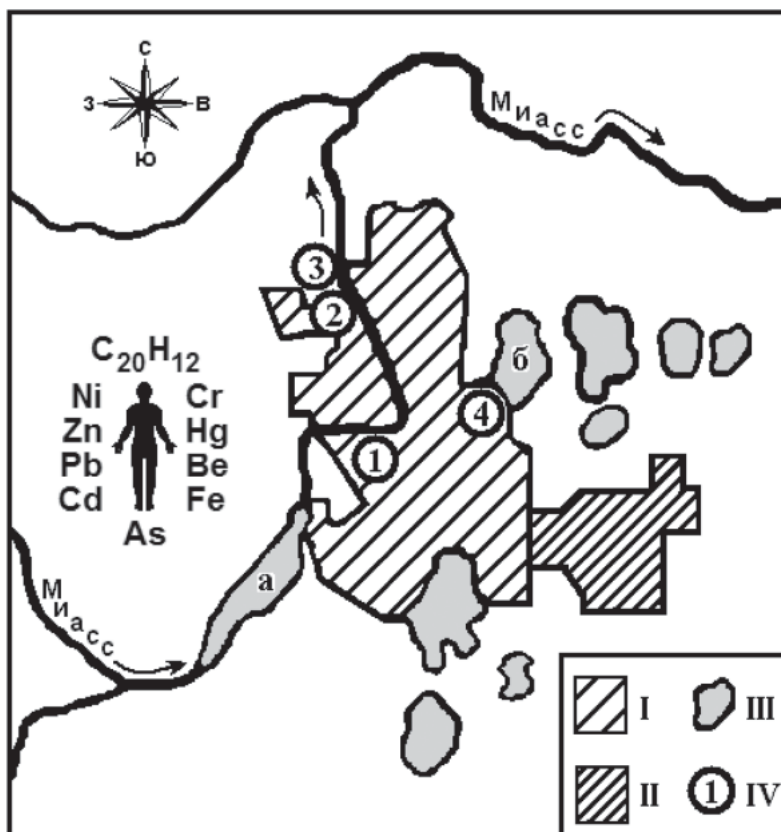


Рис. 1. Карта-схема исследуемой территории [6]. I – г. Челябинск; II – г. Копейск; III – водные объекты: Шершневское водохранилище (а), оз. Первое (б) и другие озера; IV – места отбора образцов (проб) прибрежных почв, растений, воды и донных отложений в Центральном (1), Металлургическом (2, 3) и Тракторозаводском (4) районах г. Челябинск.

Таблица 1

Краткая физико-химическая характеристика образцов прибрежных почв и донных отложений водных объектов, отобранных на территории г. Челябинск и его окрестностей по карта-схеме

№ места отбора образцов	Почва		Донные отложения	
	классификация по гранулометрическому составу	pH _{KCl}	классификация по гранулометрическому составу	pH _{KCl}
1	Суглинок легкий	7,1	Песок связный	6,9
2	Супесь	7,2	Суглинок легкий	7,0
3	Суглинок легкий	7,2	Суглинок средний	6,8
4	То же	7,1	Суглинок легкий	7,1

Риск воздействия канцерогенных веществ на человека

Считается, что за возникновение злокачественных опухолей человека до 80-90 % ответственны химические вещества [1]. При этом в отличие от органических субстанций (в нашем случае бенз(а)пирена) инициирование неоплазии, т.е. образования новой ткани или опухоли под действием металлосодержащих соединений, не требует специальной метаболической активности, кроме окисления-восстановления или растворения их частиц в плазме крови [7]. Если металл способен достичь конкретного органа и внедриться в клетки так, чтобы со временем возникла достаточно высокая концентрация, то это вещество способно вызвать канцерогенный ответ. Из исследуемых веществ бенз(а)пирен индуцирует опухоли кожи, мочевого пузыря и кишечника, соединения мышьяка – кожи и кровеносной ткани, никеля – опухоли полости носа, гортани и почек, соединения свинца увеличивают риск заболеваемости раком желудка, почек и мочевого пузыря, соединения кадмия индуцируют лейкемию, опухоли яичка и предстательной железы, шестивалентный хром – рак полости носа, соединения ртути – предстательной железы и почек, бериллия – остеосаркомы [1-4]. Однако основным органом-мишенью для перечисленных канцерогенных веществ, включая цинк и железо, являются легкие.

О большом риске интоксикации человека, в частности бенз(а)пиреном, можно судить по случаю экстремально высокого загрязнения данным веществом атмосферного воздуха в г. Челябинск, когда его содержание составило 97 ПДК (предельно допустимая концентрация) [8]. Исследованиями [9] на примере г. Кемерово была выявлена прямая корреляционная зависимость между годовыми среднесуточными концентрациями бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и стандартизированными показателями различных

Ключевые слова:

почва,
вода,
гидрофит,
донные отложения,
техногенез,
канцерогенные
вещества,
ПДК,
ОДК

видов онкологической заболеваемости, в том числе раком легких. Отмечается высокий риск этой заболеваемости у людей, работающих в обжиго-восстановительных цехах никелевых предприятий, в воздухе которых обнаруживаются высокие концентрации пыли, содержащей различные соединения никеля [3]. Аналогичное можно сказать о горняках, добывающих цинк, свинец, ртуть и железо [2, 3, 10].

Результаты и их обсуждение

Среднее содержание бенз(а)пирена в ДО р. Миасс и водотока, впадающего в оз. Первое, было в 1,8 раз больше, чем в прибрежных почвах (табл. 2). Это свидетельствует о формировании бентогеохимической аномалии данного канцерогенного вещества в результате преимущественно водного пути его поступления в окружающую среду, т.е. с промышленными сточными водами. При этом содержание бенз(а)пирена по ходу течения р. Миасс увеличивалось в почве в 1,8 раз, в воде в 3,3 раза и ДО в 12,6 раз, что свидетельствовало о функционировании точечных источников загрязнения окружающей среды данным веществом. В районе р. Миасс по сравнению с районом оз. Первое содержание бенз(а)пирена в почве было больше в 6 раз, в воде в 6,1 раза и ДО в 7,6 раз. Это позволило считать территорию, дренируемую р. Миасс, подверженной большей техногенной нагрузке, чем ареал оз. Первое. Содержание бенз(а)пирена в почвах района р. Миасс превышало ПДК (20 мкг/кг [4]) в 6,3-19,6 раз, оз. Первое в 3,3 раза. Существенных различий в содержании мышьяка в почвах и ДО исследуемой территории не было. Количество вещества по ходу течения р. Миасс увеличивалось не только в почве (в 1,6 раз), но и в биомассе тростника (в 1,7 раз), воде (в 1,5 раз) и ДО (в 2,1 раза).

Таблица 2

Содержание бенз(а)пирена и мышьяка в компонентах системы почва – вода – гидрофит – донные отложения на территории г. Челябинск и его окрестностей

Компоненты системы	Бенз(а)пирен, мкг/кг, мкг/л*	Мышьяк мг/кг, мг/л*
Почва	199,7 (65,0–392,5)	29,8 (22,7–35,4)
Гидрофит	2,4 (2,0–3,0)	0,52 (0,39–0,67)
Вода	0,0007 (0,0002–0,0012)*	0,002 (0,001–0,003)*
Донные отложения	362,5 (71,3–900,0)	33,7 (22,7–46,7)

Примечание: в скобках – min-max.



Таблица 3

Содержание тяжелых металлов в компонентах системы почва – вода – гидрофит – донные отложения на территории г. Челябинск и его окрестностей

Металл	Компоненты системы	
	почва, мг/кг	гидрофит, мг/кг
Ni	62,5 (54,2–78,5)	1,6 (0,8–2,6)
Zn	504 (144–926)	44,8 (25,1–54,4)
Pb	67 (28,1–124,1)	2,2 (1,4–2,8)
Cd	6,9 (0,6–17,5)	0,27 (0,10–0,51)
Cr	116 (89–141)	4,2 (1,9–5,9)
Hg	0,53 (0,07–1,18)	0,002 (0,002–0,002)
Be	1,23 (0,98–1,52)	0,005 (0,003–0,007)
Fe	25600 (20700–31200)	173,5 (133,6–199,0)
	вода, мг/л	донные отложения, мг/кг
Ni	0,0021 (0,0002–0,0042)	80,1 (38,5–110,0)
Zn	0,19 (0,01–0,52)	2509 (99–7010)
Pb	0,0008 (0,0001–0,0016)	158,7 (50,9–400,0)
Cd	0,0046 (0,0001–0,0110)	49,5 (0,5–100,0)
Cr	0,0001 (0,0001–0,0001)	250 (97–424)
Hg	0,0001 (0,0001–0,0001)	4,0 (0,08–11,4)
Be	0,0001 (0,0001–0,0001)	1,4 (0,9–2,0)
Fe	0,007 (0,001–0,018)	35200 (16700–48900)

Примечание: в скобках – min-max.

Последнее позволило считать биомассу тростника, биогеохимия которого а priori связана с поверхностной водой и ДО индикатором загрязнения речных илов мышьяком. В тростнике из района р. Миасс по сравнению с районом оз. Первое содержание вещества было больше в 1,7 раз, в воде в 3 раза и ДО в 1,7 раз. Содержание мышьяка в суглинистой и супесчаной почвах превышало ОДК (ориентировочно допустимая концентрация (10 и 2 мг/кг [11]), соответственно, в 2,8–3,3 и 17,7 раз.

Оценка распределения тяжелых металлов в окружающей среде показала, что их средние количества (за исключением Ni, Be и Fe) в ДО в зависимости от вещества были выше в 2,2–7,5 раз, чем в прибрежных почвах (табл. 3). По ходу течения р. Миасс содержание Zn, Pb, Cd, Hg и Be в почвах увеличивалось, соответственно, в 3,0, 3,1, 8,8, 5,1 и 1,6 раз; Ni, Cd и Be в биомассе тростника в 3,2, 4,3 и 2,3 раза; Ni, Zn, Pb, Cd и Fe в воде в 15, 52, 16, 110 и 18 раз; Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be и Fe в ДО в 2,9, 70,5, 7,4, 204, 4,4, 141, 2,3 и 2,9 раз. Возрастание по ходу течения р. Миасс содержания ряда металлов в воде и тростнике доказывает не только функционирование точечных источников загрязнения окружающей среды, но и вторичное загрязнение из ДО водной массы и произрастающего в прибреж-

ной полосе тростника. Это происходит под влиянием различных физико-химических и микробиологических процессов, в числе которых изменение величины pH и Eh на границе раздела фаз вода – ДО, создание дефицита растворенного кислорода в водной толще и в самих илах, трансформация неорганических соединений металлов в металлоорганические и др. В районе р. Миасс по сравнению с районом оз. Первое содержание Zn, Pb, Cd, Cr, Hg и Fe в почвах было больше, соответственно, в 6,4, 4,4, 27,3, 1,6, 17,4 и 1,5 раз; в тростнике Ni, Zn, Pb, Cd и Be в 3,3, 2,2, 1,5, 5,1 и 1,8 раз; в воде Zn, Pb, Cd и Fe в 52, 2, 55 и 9 раз; в ДО Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be и Fe в 25,4, 7,9, 32,3, 2,5, 67,1, 1,8 и 1,8 раз. В районе р. Миасс содержание Zn и Cd в суглинистой почве превышало ОДК (220 и 2 мг/кг [11]), соответственно, в 4,2 и 8,8 раз, Ni, Zn, Pb и Cd в супесчаной почве было больше ОДК (20, 55, 32 и 0,5 мг/кг [11]) – в 3, 11,7, 3,9 и 15,2 раза. Содержание Cd в воде р. Миасс оказалось выше ПДК (0,001 мг/л [2]) в 7–11 раз.

Сравнительный анализ данных двухлетнего мониторинга содержания некоторых канцерогенных веществ выявил тенденцию их возрастания в различных компонентах окружающей среды на исследуемой территории. Так, среднее содержание бенз(а)пирена за один год увеличилось в ДО в 2,1 раза, As в почве и ДО, соответственно, в 2,6 и 2,2 раза, Ni, Zn и Cd в воде в 1,6, 2,8 и 2,1 раза.

Заключение

Таким образом, загрязнение территории г. Челябинск и его окрестностей канцерогенными веществами заключается в преимущественно водном пути их поступления и формировании бентотехногеохимических аномалий в результате хронического попадания бенз(а)пирена и ряда тяжелых металлов с промышленными сточными водами. Увеличение содержания канцерогенных веществ в системе почва – вода – гидрофит – донные отложения по ходу течения р. Миасс свидетельствует о функционировании точечных источников загрязнения, а в воде и биомассе тростника характеризует речные илы, как источник вторичного загрязнения водной массы и растений. На основе сравнительного анализа данных двухлетнего мониторинга можно констатировать возрастание хронического загрязнения окружающей среды рядом канцерогенных веществ. Сопоставление данных по содержанию веществ в почве и воде с санитарно-гигиеническими нормативами выявило превышение уровней загрязнения этих сред

бенз(а)пиреном, мышьяком, никелем, цинком, свинцом и кадмием. Однако отсутствие на сегодняшний день ПДК или ОДК исследуемых веществ для ДО не дает возможности в полной мере оценить риск загрязнения водных объектов, дренирующих территорию г. Челябинск и его окрестностей.

Литература

1. Путилова А.А. Природные и антропогенные предпосылки и факторы риска злокачественных новообразований / А.А. Путилова, Н.Н. Блохина // Проблемы региональной экологии. 2006. № 6. С. 61-66.
2. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп. Л.: Химия, 1988. 512 с.
3. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп. Л.: Химия, 1989. 592 с.
4. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Л.: Химия, 1990. 732 с.
5. Грибовский Г.П. Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза / Г.П. Грибовский, Ю.Г. Грибовский, Н.А. Плохих // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. М.: Наука, 2003. С. 174-187.
6. Кононов А.Н. О комплексном экологическом мониторинге г. Челябинска / А.Н. Кононов, В.С. Нестеренко, С.А. Мочалова // Проблемы экологии Южного Урала. 1998. № 4. С. 8-20.
7. Коста М. Канцерогенность ионов металлов / М. Коста, Дж. Д. Хек // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993. С. 213-227.
8. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в июле 2005 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, И.А. Асташкина // Метеорология и гидрология. 2005. № 10. С. 107-112.
9. Мун С.А. Бенз(а)пирен в атмосферном воздухе и онкологическая заболеваемость в Кемерово / С.А. Мун, С.А. Ларин, В.В. Браиловский, А.Ф. Лодза, С.Ф. Зинчук, А.Н. Глушков // Гигиена и санитария. 2006. № 4. С. 28-30.
10. Заридзе Д.Г. Канцерогенность экотоксикантов в когортных исследованиях индустриальных популяций / Д.Г. Заридзе, С.А. Ильичева, О.В. Шаньгина // Гигиена и санитария. 2003. № 6. С. 71-73.
11. Токсикологический вестник. 2006. № 6. С. 43.



R.V. Galiulin, R.A. Galiulina

SOIL-WATER-HYDROPHYTE SYSTEM: CONTAMINATION BY CARCINOGENS

Contamination of the soil-water-hydrophyte system by carcinogens (benzopyrene, arsenic, heavy metals) on the example of region with high anthropogenic load (Chelyabinsk region with adjacent areas) has been analyzed. The average content of

benzopyrene, Zn, Pb, Cd, Cr and Hg have been significantly higher in sediments than in soils of coastal water bodies. Number of benzopyrene significantly exceeded the maximum permissible concentration in the soil. As, Ni, Zn, Pb and Cd exceeded

approximate permissible concentration in the soil, while Cd exceeded MPC in water.

Key words: soil, water, hydrophyte, sediments, technogenesis, carcinogens, MPC, APC

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ характеристика и **ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА**

ВОД ОЗЕРА Биенда-Стемме (о. Западный Шпицберген)

Проведенный комплексный анализ многолетних данных о гидрохимических параметрах и концентрации основных загрязняющих веществ в водах озера Биенда-стемме (о. Западный Шпицберген) позволил составить подробную характеристику состава и выявить отличительные особенности исследуемого водного объекта. Выявлены тенденции изменения содержания различных химических элементов в водах озера за период 2002-2010 гг. Дана комплексная оценка состава, качества и состояния загрязненности вод оз. Биенда-стемме.



Введение

Озеро Биенда-стемме, расположенное на западном берегу залива Гренфьорд (арх. Шпицберген), является источником воды питьевого и хозяйственного назначения для жителей поселка Баренцбург. Знание об особенностях химического состава вод озера и его изменении является основополагающим при проведении самых разнообразных исследований природоохранной направленности. Кроме того, гидрохимическая характеристика оз. Биенда-стемме впоследствии может быть использована при исследовании схожих водных объектов.

Оз. Биенда-стемме расположено в межгорной котловине, вследствие чего питание озера осуществляется за счет притока вод ледника Вардеборг, расположенного севернее озера, и вод ледника Вёринг, морена которого подпирает южный берег озера. Площадь зеркала озера 0,013 км², площадь водосбора 5,2 км², максимальный объем озера составляет 516 тысяч м³, максимальная глубина 12,8 м. Конфигурация озерной чаши неправильной формы, длина 595,5 м, ширина 377,0 м. По своему происхождению озеро ледникового происхождения, чаша

Н.А. Лалетин*,
аспирант, ФГБУ
Арктический
и антарктический
научно-
исследовательский
институт; инженер
I категории отдела
экологического
мониторинга,
СЗФ ФГБУ
«НПО «Тайфун»

озера ограничена с северо-запада пологовыпуклыми склонами отрогов водоразделов Фребольдрюгген, с юга мореной ледника Вёринг, с востока – ригелем. В теплое время года приток осуществляется за счет верховодки, сток – через перелив ригеля ручья Васстак и за счет фильтрационного потока в ручей Водозаборный [1].

Материалы и методы исследования

Оценка качества вод выполнялась по результатам химико-аналитических исследований проб, отобранных в период с 2002 по 2011 гг. Гидрохимические исследования проб и определение содержания в них концентраций основных загрязняющих веществ проводились аккредитованной химико-аналитической службой СЗФ ФГБУ «НПО «Тайфун». Полученные результаты показали, что воды оз. Биенда-стемме полностью соответствуют требованиям российских гигиенических нормативов.

* Адрес для корреспонденции: antinomix@mail.ru

Таким образом, по физическим и химическим свойствам они могут быть признаны удовлетворяющими требованиям питьевого водоснабжения.

По содержанию основных ионов в соответствии с классификацией [2] воды озера можно отнести к гидрокарбонатным натриевым водам первого типа. На рис. 1 представлено соотношение основных катионов и анионов в воде оз. Биенда-стемме.

Минерализация вод озера очень мала, ее значения колеблются в пределах от 7,30 до 37,3 мг/л, в среднем составляя 16,6 мг/л в летний период. В зимний период, в условиях отсутствия притока вод, минерализация вод озера падает до пределов 3,44–10,7 мг/л, в среднем составляя 6,81 мг/л, что характерно для льдов, снега и атмосферных осадков. Такое сезонное изменение минерализации вод связано с тем, что питание озера происходит в основном за счет ледников, и в меньшей степени – за счет атмосферных осадков в теплый период. Таким образом, в условиях ледостава количество поступающих растворенных минеральных веществ снижается и воды озера несколько опресняются. Согласно классификации [3] воды озера можно отнести к «сверхпресным» или «наиболее пресным».

По показателю общей жесткости (щелочности), изменяющемуся в пределах 0,14 до 0,64 мг-экв/л, при среднем значении 0,40 мг-экв/л, воды оз. Биенда-стемме относятся к «очень мягким» (жесткость <1,5 мг-экв/л). Таким образом, они могут быть использованы для питьевого водоснабжения и в любом виде промышленного производства (в том числе для питания паровых котлов) без предварительной подготовки. Однако следует обратить внимание, что повышенное содержание в воде углекислоты (до 69,3 мг/л) делает ее агрессивной по отношению к бетонным конструкциям.

Величина водородного показателя pH вод озера изменяется от 5,79 до 8,02 единиц pH. Однако в среднем она практически постоянна и составляет 7,19 ед. pH как в летний, так и в зимний период. Наблюдаются незначи-

Д.Ю. Большинов,

доктор географических наук; профессор ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет; старший научный сотрудник отдела географии полярных стран, ФГБУ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт



А.П. Граевский,

кандидат географических наук, заместитель начальника отдела экологического мониторинга, СЗФ ФГБУ «НПО «Тайфун»

тельные изменения величины pH для поверхностного и придонного горизонта воды озера. Так, в летний период более высокие значения pH (в среднем 7,22) отмечаются в воде поверхностного горизонта, а более низкие (7,14) – в придонном горизонте. В зимний период наблюдается обратное распределение: поверхностный горизонт – 7,13, придонный – 7,26 единиц pH. В целом, воды оз. Биенда-стемме относятся к «нейтральным» (pH 6,5-7,5), хотя, скорее всего, целесообразней относить их к «слабощелочным» (pH 7,5-8,5).

Пониженная вследствие низких температур микробиологическая активность обуславливает наблюдаемую в водах озера окислительную обстановку. Величина окислительно-восстановительного потенциала Eh положительна и колеблется от 89 до 287 мВ. В среднем Eh вод оз. Биенда-стемме составляет 180 мВ в летний период и 153 мВ в зимний, что несколько ниже обычных для пресных озерных вод значений Eh. Можно сказать, что при нормальных значениях pH в водах озера создается благоприятная обстановка для миграции основных форм многих микроэлементов, и, в первую очередь, тяжелых металлов (таких как кобальт, цинк, ртуть, мышьяк, кадмий и др.).

Показатель, во многом определяющий окислительную обстановку среды – растворенный кислород (O₂). Несмотря на достаточно низкие температуры воды и атмосферного воздуха, снижающие фотосинтетическую активность в водах озера, содержание растворенного кислорода высоко – в летний период оно достигает 13,2 мг/л, в зимний 12,2 мг/л, что может быть связано с низким содержанием растворенных в воде веществ.

Содержание биогенных веществ в водах озера относительно невелико. Так, концентрации соединений азота измеряются десят-

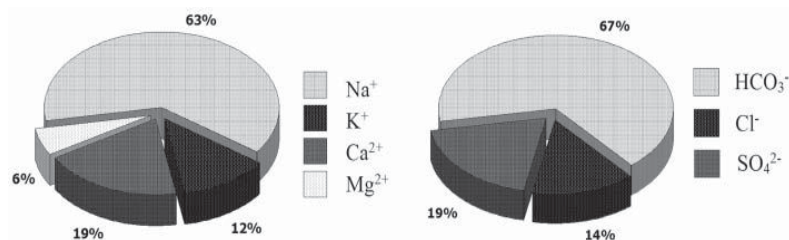


Рис. 1. Содержание основных анионов (слева) и катионов (справа) в воде оз. Биенда-стемме

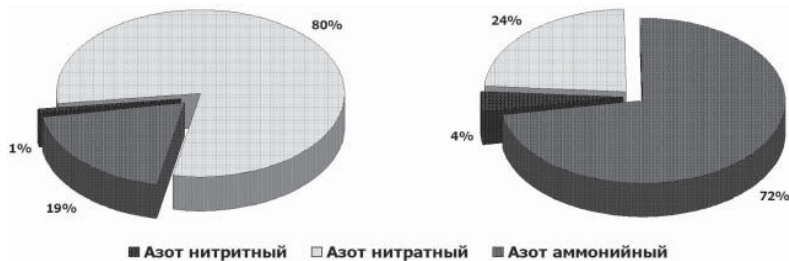


Рис. 2. Содержание минеральных форм азота в водах оз. Биенда-стемме в зимний (слева) и летний (справа) период наблюдений

ками и сотнями микрограмм на литр, не достигая величины миллиграмма на литр. На рис. 2 приведены гистограммы, отображающие процентное содержание минеральных форм азота в водах оз. Биенда-стемме в летний и зимний периоды наблюдений.

Как видно из приведенных гистограмм, преобладающая форма нахождения азота различается по сезонам – в зимний период преобладают нитратные соединения (439,9 мкг/л), в летний аммонийные (98,7 мкг/л). Также следует отметить, что в теплый период минеральные формы нахождения азота составляют 26 % от общего его содержания, тогда как в холодный период эта доля увеличивается до 68 %. Это объясняется тем, что в летний период с поверхностным стоком в воды озера поступает большее количество отмершего органического вещества и продуктов жизнедеятельности живых организмов.

Суммарное содержание *соединений фосфора* в водах оз. Биенда-стемме не столь значительно изменяется по сезонам, составляя в среднем 26,0 мкг/л в летний период и 10,7 мкг/л в зимний. При этом доля минеральных форм фосфора составляет 60 % и 48 % от общего содержания в летний и зимний периоды наблюдений, соответственно. Очевидно, что для оз. Биенда-стемме изменение концентраций фосфора не связано с деятельностью живых организмов (так как в этом случае концентрация фосфатов, активно потребляемых фитопланктоном, фито-

бентосом и высшими водными растениями, должна была снижаться в теплый период года, наиболее благоприятный для роста и развития).

Среди всех обнаруживаемых в пробах вод оз. Биенда-стемме микроэлементов следует особо отметить ионы тяжелых металлов. В составе вод озера присутствуют все наиболее распространенные тяжелые металлы, а в отдельные годы фиксируется содержание и некоторых канцерогенных элементов, таких как мышьяк и ртуть. Однако их концентрации невелики и составляют в среднем 0,32 мкг/л и 0,008 мкг/л для мышьяка и ртути, соответственно.

Железо отмечается в водах озера в относительно невысоких концентрациях – до 34,0 мкг/л, несмотря на распространенность в природной среде. В зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала Eh и водородного показателя pH железо находится в природных водах в виде Fe²⁺ и Fe³⁺. Основываясь на литературных данных и результатах гидрохимических исследований можно утверждать, что в водах оз. Биенда-стемме железо присутствует преимущественно в двухвалентной форме, доля трехвалентного составляет 10-20 %.

В отношении *ионов основных тяжелых металлов* следует отметить снижение их концентраций в период наблюдений с 2002 по 2010 гг. до уровня фоновых. Так, в настоящее время концентрации никеля, кобальта, свинца, меди, цинка находятся в пределах нескольких микрограмм на литр, чаще всего измеряются десятками и даже сотнями долями единиц микрограмм на литр воды. Схожие уровни содержания тяжелых металлов отмечены в водах озер Канадского арктического архипелага (кадмий 0,014 мкг/л, ртуть до 0,10 мкг/л), северной Финляндии (свинец 0,25 мкг/л) и Лапландии (цинк 1,84 мкг/л, медь 0,28 мкг/л) [4, 5].

Рис. 3. Изменение концентраций цинка, меди и никеля в воде оз. Биенда-стемме в период 2002-2010 гг. (мкг/л).

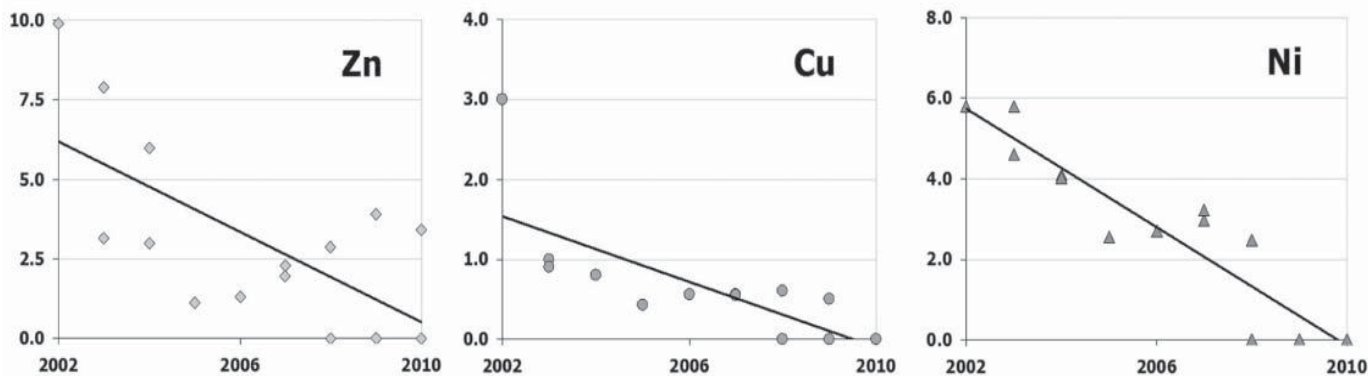


Таблица 1

Сравнительная характеристика устойчивости и уровней загрязнения воды оз. Биенда-стемме за период 2002-2010 гг. по нормируемым гидрохимическим показателям

Показатель	Число случаев превышения ПДК, %		Кратность превышения ПДК	
	весна	лето	весна	лето
Азот нитритный	5,6	3,6	1,50	1,14
Азот аммонийный	11,1	–	2,03	–
Медь	5,6	5,4	1,24	3,00
Цинк	–	1,8	–	1,06
Никель	–	1,8	–	1,20
Ртуть	–	1,8	–	1,29

Таблица 2

Классификация поверхностных вод по индексу загрязнения вод (ИЗВ)

Класс качества вод	Наименование	Величина ИЗВ	Изменение величины ИЗВ для определения тенденции качества вод
I	Очень чистая	<0,3	100 %
II	Чистая	>0,3-1	>50 %
III	Умеренно загрязненная	>1-2,5	>30 %
IV	Загрязненная	>2,5-4	>25 %
V	Грязная	>4-6	>20 %
VI	Очень грязная	>6-10	>15 %
VII	Чрезвычайно грязная	>10	>10 %

Результаты и их обсуждение

Оценка устойчивости и уровня загрязнения вод оз. Биенда-стемме выполнялась на основе повторяемости случаев и кратности превышения ПДК (табл. 1). Анализ полученной информации с точки зрения устойчивости и уровня загрязнения показал, что в оз. Биенда-стемме в весенний период отмечалось неустойчивое загрязнение среднего уровня по содержанию аммонийного азота; единичное загрязнение низкого уровня – по нитритному азоту и по содержанию меди. В летне-осенний период отмечалось единичное загрязнение среднего уровня по содержанию меди и низкого уровня по содержанию нитритного азота, цинка, никеля и ртути.

Для упрощенной сравнительной оценки качества вод различных водных объектов между собой (независимо от присутствия различных загрязняющих веществ), выявления тенденций качества вод по годам можно

использовать действующий на сети Росгидромета показатель ИЗВ [6, 7]. Расчет этого индекса загрязненности водных объектов производится по формуле:

$$\text{ИЗВ} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}}{6}$$

где C_i – средняя концентрация ингредиента; ПДК_i – предельно допустимая концентрация по данному ингредиенту.

Расчеты ИЗВ выполнены с использованием значений растворённого кислорода, БПК₅, азота аммонийного, азота нитритного, меди и цинка. Полученные значения ИЗВ оз. Биенда-стемме изменялись весной от 0,23 до 0,88 (составив в среднем 0,40). В летне-осенний период значения ИЗВ изменялись от 0,18 до 0,75, в среднем составляя 0,34 ИЗВ. Таким образом, в соответствии с принятой классификацией вод по индексу ИЗВ (табл. 2), вода озера за весь период проведения наблюдений классифицируется как «чистая».

Характер ежегодной изменчивости индекса ИЗВ в водах озера представлен на рис. 4. Как видно из графика, в период с 2005 по 2008 гг. наблюдалась наименьшая загрязненность воды озера (ИЗВ меньше 0,3), что согласно классификации вод позволяет отнести их к I классу качества «очень чистая». В другие годы воды озера относятся ко II классу качества – «чистые».

Заключение

Подводя итог, можно сделать следующие выводы:
 состав и основные физико-химические свойства вод оз. Биенда-стемме зависят, прежде всего, от свойств и состава леднико-

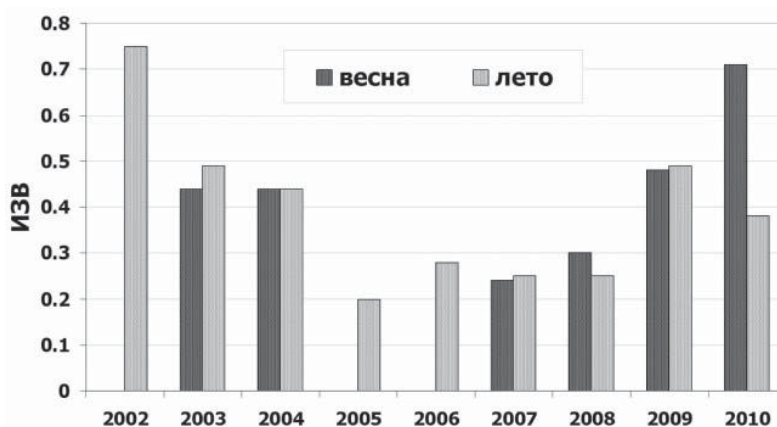


Рис. 4. Многолетняя изменчивость индекса загрязненности вод (ИЗВ) оз. Биенда-стемме в весенний и летне-осенний периоды.



вых вод, питающих его, а также талых вод, поступающих в период снеготаяния;

◆ физико-химические и биологические процессы вследствие суровых климатических условий замедлены и играют второстепенную роль в формировании и преобразовании химического состава вод озера;

◆ антропогенные факторы не оказывают какого-либо ощутимого воздействия на химический состав и свойства вод озера;

◆ при сформировавшемся постоянном химическом составе вод озера отмечаются незначительные сезонные изменения содержания отдельных веществ, что связано с отсутствием притока вод в период ледостава;

◆ полученные данные о химическом составе вод оз. Биенда-стемме характеризуют их как пригодные для использования практически во всех сферах человеческой деятельности без специальной подготовки.

Ключевые слова:

гидрохимия,
загрязнение,
Шпицберген,
тяжелые металлы

Литература

1. Семенов А.В. Гидрологическое обследование озера Биенда-стемме (архипелаг Шпицберген) / А.В. Семенов, А.А. Давыдов, А.Н. Ипатов // Комплексные исследования природы Шпицбергена. Апатиты, 2003. с.127-136
2. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
3. Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 447 с.
4. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues ©Arctic Monitoring and Assessment Programme, 1998 Published by Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
5. AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic © Arctic Monitoring and Assessment Programme, 2005 Published by Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
6. РД 52.44.2-94 Методические указания. Комплексное обследование загрязнения природных сред промышленных районов с интенсивной антропогенной нагрузкой. Дата введения 1995-01-01. 45 с.
7. Временные методические указания по комплексной оценке качества поверхностных и морских вод по гидрохимическим показателям. М.: Госкомгидромет, 1986. 6 с.

N.A. Laletin, D.Yu. Bolshiyarov, A.P. Graevskiy

HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BIENDA STEMME LAKE (WEST SPITSBERGEN)

A comprehensive analysis of long-term data on the hydrochemical parameters of major pollutants in the Lake Bienda-stemme (West Spitsbergen) has been carried out. This allowed to compile a detailed

description of water composition and to identify the distinctive features of water body. Tendencies of chemical element change in the waters of the lake for the period 2002-2010 have been found out. The complex

evaluation of composition and quality of lake Bienda-stemme water has been done.

Key words: hydrochemistry, pollution, Spitzbergen, heavy metals

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ СГУЩЁННЫХ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ **ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Приведены результаты лабораторного фильтрования пульпы отходов колонной флотации угольных шламов одной из углеобогатительных фабрик при добавлении различных комбинаций органических полимеров. Предложена программа реагентного метода кондиционирования сгущённых тонкодисперсных угольных шламов перед их обезвоживанием, которая позволяет значительно интенсифицировать процесс фильтрования без ухудшения качества фильтрата и повысить экономическую эффективность обезвоживания за счёт снижения расхода реагентов и повышения производительности фильтров.

Введение

Одним из наиболее распространённых процессов разделения твёрдой и жидкой фаз является фильтрование, которое достаточно широко применяется в угольной промышленности, при обогащении руд чёрных и цветных металлов, в химической и пищевой промышленности, при обработке осадков сточных вод и т. д. [1-8].

На углеобогатительных фабриках (УОФ), обогащающих коксующиеся угли, тонкие шламы поступают на флотацию. Отходы флотации (тонкодисперсные угольные шламы) в виде суспензии с содержанием твёрдой фазы 30-60 г/л, как правило, поступают на осветление в радиальные сгустители. Осветлённую шламовую воду (чистый слив сгустителей) направляют в бак оборотной воды и далее в оборотный технологический цикл фабрики. Сгущённые отходы флотации поступают в виде пульпы с содержанием 60-600 г/л на дальнейшее обезвоживание, которое могут осуществлять на вакуум-фильтрах (дисковых, барабанных ленточных), пресс-фильтрах (рамных, камерных, мембранных) или ленточных

Д.Н. Еремеев*,
кандидат технических наук, технический специалист по реагентам и технологиям для водоподготовки и обработки сточных вод, Международная группа консультантов по воде (International Water Consultants Group)

фильтр-прессах [3]. Иногда шлам подают в конические сгустители для его дополнительного уплотнения (сгущения) перед фильтрованием. На некоторых УОФ сгущённые отходы флотации после радиального сгустителя сбрасывают в шламонакопитель (наружные отстойники).

Обезвоживание отходов флотации механическими средствами с их последующим складированием связано с большими трудностями из-за свойств суспензии, твёрдая фаза которой представлена в основном тонкими илистыми частицами. Так, для донецких углей содержание частиц менее 45 мкм в отходах флотации часто достигает 84 %, а содержание фракции менее 10 мкм составляет 25-35 % [1]. Кроме того, в твёрдой фазе истых шламов преобладают глинистые разбухающие гидрофильные частицы. Содержание глинистых веществ может достигать до 70-80 %, в результате чего образуются глинистые структурированные суспензии, трудные для обезвоживания [6]. Известно [7], что антрацитовые шламы относят к труднофильтрующимся, если в них содержание класса менее 60 мкм составляет 45-55 %, а содержание глинистых частиц – 16-22 %.

Использование ленточных фильтр-прессов (ЛФП) для обезвоживания тонкодисперсных угольных шламов в последние годы значительно выросло [4]. Применение ЛФП в сочетании с коагуляцией и флокуляцией отходов флотации позволяет осуществлять полностью замкнутый водно-шламовый цикл без сброса шлама. При этом рациональное ведение процесса фильтрования даёт возможность существенно повысить как эффективность обезвоживания, так и улуч-

* Адрес для корреспонденции: deremeev-iwgcg@yandex.ru

шить качество продуктов. Для агрегации тонких глинистых частиц, содержащихся в водно-шламовых суспензиях, широко и с успехом применяют синтетические полимеры, эффективность которых зависит от различных факторов [1-7, 9].

В предыдущей работе [10] были приведены результаты лабораторного исследования по выбору наиболее эффективного синтетического флокулянта для осветления шламовых вод и сгущения отходов флотации в условиях радиальных сгустителей на УОФ, обогащающих коксующиеся угли Донецкого угольного бассейна. Цель данной работы – проверка в лабораторных условиях влияния различных органических полимеров на эффективность фильтрования сгущённых отходов флотации и подбор оптимальной программы реагентного метода кондиционирования угольных шламов перед их обезвоживанием на ЛФП.

Материалы и методы исследования

В качестве исходной суспензии использовали пульпу питания ЛФП с содержанием твёрдой фазы 480 г/л. Суспензия представляла собой сгущённые отходы колонной флотации одной из УОФ, обогащающей коксующиеся угли Донецкого угольного бассейна. Твёрдая фаза суспензии состояла на 95 % из тонкодисперсных частиц угольного шлама размером менее 200 мкм.

Процедура тестирования была основана на стандартных методиках фильтрования под действием силы тяжести, которые применяют для подбора реагентов при обезвоживании твёрдой фазы на ЛФП [11-16]. В стакан ёмкостью 0,5 л наливали пульпу объёмом 200 мл, добавляли соответствующее количество первого реагента и перемешивали пульпу путём переливания из стакана в стакан 10 раз. Затем вводили заданное количество второго реагента и повторяли процедуру перемешивания. После чего суспензию в один приём выливали на воронку с фильтром и определяли кинетику фильтрования – фиксировали время, за которое объём фильтрата достигал следующих значений: 5, 10, 15, 20 и 25 мл. Скорость обезвоживания угольного шлама (скорость фильтрования) выражали в мл/мин и рассчитывали для промежутка времени, за который набиралось 25 мл фильтрата. После фильтрования из цилиндра отбирали 20 мл фильтрата для определения его качества. Содержание взвешенных веществ (мг/л) измеряли на спектрофотометре «DR/890 Colorimeter» фирмы «НАСН» [17].

В лабораторных условиях были протестированы следующие органические полимеры, различающиеся молекулярной массой, зарядом, структурой и химическим составом: порошкообразные анионные флокулянты MF-156, OPTIMER 9601PULV, АТЕ-1404 и АТЕ-1466 и жидкие катионные коагулянты LT-31, CAT-FLOC 8103PLUS, АТЕ-1110 и АТЕ-1155. Рабочие растворы всех флокулянтов готовили в одну стадию. Рабочая концентрация флокулянтов составляла 0,1 %. Катионные реагенты разбавляли в 2 стадии – сначала готовили раствор с концентрацией 1 % и затем его разбавляли до 0,1 % (для упрощения дозирования малого количества). Для разбавления (приготовления) всех реагентов применяли дистиллированную воду.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время на фабрике для повышения эффективности работы ЛФП в сгущённую суспензию шламов добавляют анионный флокулянт MF-156 (дозировка 380-400 г/т шлама) и катионный коагулянт LT-31 (дозировка 70 г/т шлама). На первом этапе была проведена серия лабораторных опытов по гравитационному фильтрованию сгущённой суспензии угольных шламов (пульпы питания ЛФП), обработанной разными реагентами. Кинетика фильтрования под действием силы тяжести приведена на рис. 1. Как видно из представленных данных, среди анионных флокулянтов наиболее

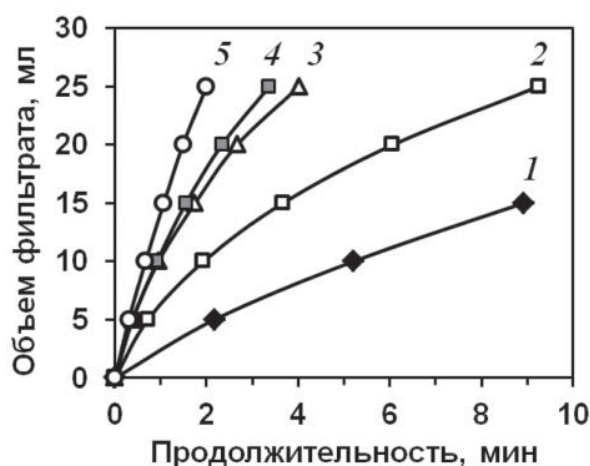


Рис. 1. Кинетика гравитационного фильтрования пульпы сгущённого тонкодисперсного угольного шлама при добавлении различных органических полимеров: 1 – MF-156 (400 г/т) и LT-31 (70 г/т); 2 – OPTIMER 9601 PULV (200 г/т) и CAT-FLOC 8103 PLUS (20 г/т); 3 – АТЕ-1466 (200 г/т) и АТЕ-1155 (20 г/т); 4 – АТЕ-1466 (200 г/т) и АТЕ-1110 (20 г/т); 5 – АТЕ-1404 (200 г/т) и АТЕ-1110 (20 г/т).

эффективным оказался полимер АТЕ-1404 (рис. 1, кривая 5).

Учитывая, что на первом этапе тестирования самая высокая скорость обезвоживания сгущённых отходов флотации угольных шламов была получена с анионным флокулянт АТЕ-1404, на втором этапе проверили влияние его дозировки (без добавления катионного полимера) как на скорость фильтрования (рис. 2), так и на качество получаемого фильтрата. Экспериментальная кривая, представленная на рис. 2, имеет экстремум функции, соответствующий максимальному значению скорости обезвоживания угольных шламов, при дозировке полимера АТЕ-1404 равной 231,4 г/т шлама. При расходе флокулянта выше оптимального значения сопротивление осадка фильтрованию увеличивается и скорость фильтрования снижается. На основании полученных результатов можно рекомендовать оптимальную дозировку анионного флокулянта АТЕ-1404, которая составляет 230 ± 30 г/т шлама. Следует отметить, что качество фильтрата в пределах дозировки полимера АТЕ-1404 от 100 до 310 г/т шлама оставалось примерно на одном уровне – содержание взвешенных веществ не превышало 25 мг/л.

На третьем этапе определяли оптимальную дозировку катионного полимера АТЕ-1110, показавшего лучшие результаты среди тестируемых коагулянтов на стадии предварительного отбора. Опыты проводили при фиксированной дозе анионного флокулянта АТЕ-1404 (250 г/т). Как видно на рис. 3, максимум скорости обезвоживания угольных шламов (по фильтрату) хорошо выражен и соответствует дозировке катионного реагента АТЕ-1110, равной 14,6 г/т твёрдой фазы. По полученным данным оптимальный диапазон дозировок катионного полимера АТЕ-1110 составляет 15 ± 5 г/т шлама.

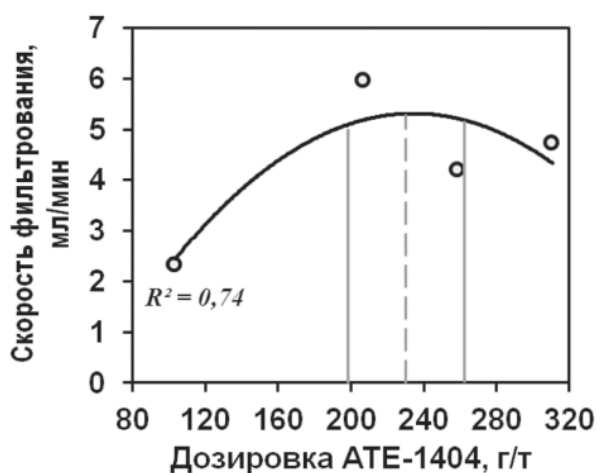


Рис. 2. Влияние дозировки анионного флокулянта АТЕ-1404 на скорость обезвоживания угольного шлама.

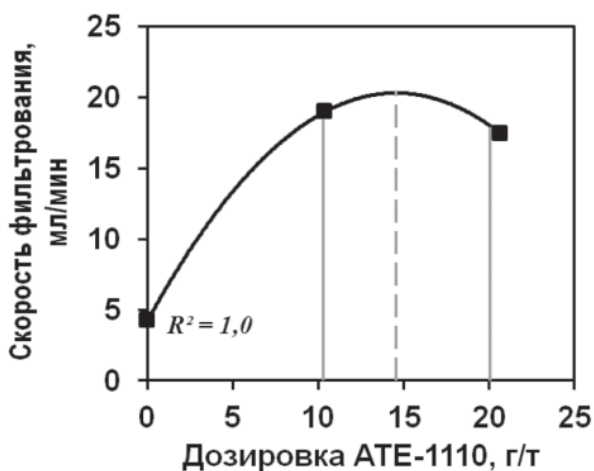


Рис. 3. Влияние дозировки катионного полимера АТЕ-1110 на скорость обезвоживания угольного шлама (дозировка анионного флокулянта АТЕ-1404=250 г/т).

При двойной программе обработки (анионный флокулянт АТЕ-1404 и коагулянт АТЕ-1110) качество фильтрата несколько снижается по сравнению с обработкой только флокулянт АТЕ-1404, но при этом содержание взвешенных веществ в фильтрате не превышает 25 мг/л и практически не зависит от дозировки катионного реагента АТЕ-1110 (остаётся практически на одном уровне).

Итак, в результате трёх этапов лабораторного тестирования была определена оптимальная программа реагентной обработки пульпы сгущённых тонкодисперсных угольных шламов перед обезвоживанием на ЛФП, которая позволяет обеспечить максимальную скорость фильтрования, снизить влажность кека (при прочих равных условиях) и получить фильтрат с приемлемым содержанием взвешенных веществ. Эта реагентная программа представляет собой комбинацию двух реагентов: анионный полимер АТЕ-1404 (дозировка 230 ± 30 г/т шлама) и катионный полимер АТЕ-1110 (дозировка 15 ± 5 г/т шлама).

Предложенный реагентный метод кондиционирования отходов флотации угольных шламов перед их обезвоживанием сравнили с существующей программой реагентной обработки. Также в этой серии лабораторных опытов для сравнения дозировали только анионный флокулянт АТЕ-1404, чтобы ещё раз показать преимущество применения двух полимеров – анионного флокулянта и катионного коагулянта. Кинетические кривые гравитационного обезвоживания угольных шламов приведены на рис. 4. Сравнение полученных результатов показывает, что новая программа реагентного кондиционирования сгущённых осадков (комбинация анионного флокулянта АТЕ-1404 и катион-

ного реагента АТЕ-1110) является более эффективной с технической точки зрения, чем применение анионного флокулянта MF-156 и катионного коагулянта LT-31. Предложенная программа позволяет значительно повысить скорость фильтрования шлама (рис. 4) без ухудшения качества фильтрата (рис. 5). Например, при обработке сгущённых отходов флотации комбинацией реагентов АТЕ-1404 (250 г/т) и АТЕ-1110 (10 г/т) скорость фильтрования составила 18,99 мл/мин (по фильтрату). При этом содержание взвешенных веществ в фильтрате было равно 22 мг/л. При добавлении реагентов анионного MF-156 (400 г/т шлама) и катионного LT-31 (70 г/т шлама), применяемых в настоящее время, скорость фильтрования составила 1,36 мл/мин при содержании взвешенных веществ в фильтрате 38 мг/л.

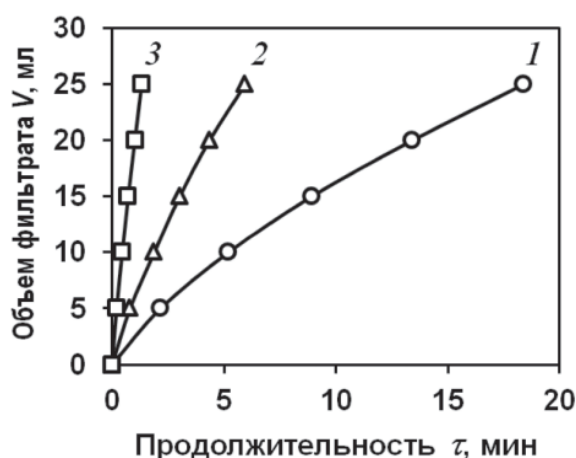


Рис. 4. Кинетика гравитационного фильтрования пульпы сгущённого тонкодисперсного угольного шлама при добавлении различных органических полимеров: 1 – MF-156 (400 г/т) и LT-31 (70 г/т); 2 – АТЕ-1404 (250 г/т); 3 – АТЕ-1404 (250 г/т) и АТЕ-1110 (10 г/т).

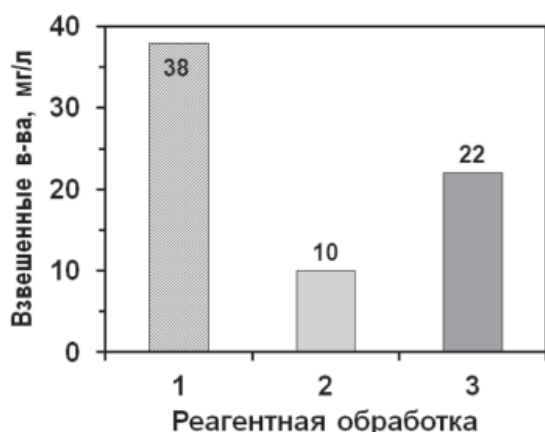


Рис. 5. Влияние реагентной программы обработки на содержание взвешенных частиц в фильтрате: 1 – MF-156 (400 г/т) и LT-31 (70 г/т); 2 – АТЕ-1404 (250 г/т); 3 – АТЕ-1404 (250 г/т) и АТЕ-1110 (10 г/т).

Следует особо отметить, что новый реагентный метод кондиционирования отходов флотации угольных шламов перед их обезвоживанием обеспечил более высокие показатели фильтрования шлама при дозировках, которые значительно ниже, чем при существующей реагентной программе обработки. Следовательно, предложенная программа реагентной обработки пульпы питания ЛФП (комбинация анионного флокулянта АТЕ-1404 и катионного реагента АТЕ-1110) является более эффективной и с экономической точки зрения.

Известно [18-21], что при фильтровании с образованием несжимаемого осадка на несжимаемой фильтровальной перегородке объем фильтрата, получаемый за малый промежуток времени с единицы поверхности фильтра, прямо пропорционален разности давлений и обратно пропорционален вязкости фильтрата и общему сопротивлению осадка и фильтровальной перегородки. В дифференциальной форме это уравнение запишется в следующем виде:

$$dV / (S \cdot d\tau) = \Delta P / [\eta \cdot (R_{oc} + R_{фп})], \quad (1)$$

$$R_{oc} = r_o \cdot x_o \cdot V / S = r_m \cdot x_m \cdot V / S, \quad (2)$$

где V – объем фильтрата, m^3 ;
 S – поверхность фильтрования, m^2 ;
 τ – продолжительность фильтрования, с;
 ΔP – разность давлений при фильтровании, Па;
 η – динамическая вязкость жидкой фазы суспензии или фильтрата, Па·с;
 R_{oc} – сопротивление слоя осадка, m^{-1} ;
 $R_{фп}$ – сопротивление фильтровальной перегородки, m^{-1} ;
 r_o – удельное объемное сопротивление осадка, m^{-2} ;
 x_o – отношение объема осадка к объему фильтрата, m^3/m^3 ;
 r_m – удельное массовое сопротивление осадка, m/kg ;
 x_m – отношение массы твердых частиц осадка к объему фильтрата, kg/m^3 .
 После ряда преобразований уравнения (1) с учетом выражения (2), которые подробно рассмотрены в работах [18-20], получим уравнение фильтрования:

$$V^2 + [(2 \cdot R_{фп} \cdot S) / (r_o \cdot x_o)] \cdot V = [(2 \cdot \Delta P \cdot S^2) / (\eta \cdot r_o \cdot x_o)] \cdot \tau. \quad (3a)$$

$$V^2 + [(2 \cdot R_{фп} \cdot S) / (r_m \cdot x_m)] \cdot V = [(2 \cdot \Delta P \cdot S^2) / (\eta \cdot r_m \cdot x_m)] \cdot \tau. \quad (3б)$$

Уравнение (3) показывает непосредственную зависимость объема фильтрата от продолжи-

тельности фильтрования и его можно свести к линейному уравнению вида $y = ax + b$:

$$\tau / V = a \cdot V + b, (4)$$

где

$$a = (\eta \cdot r_0 \cdot x_0) / (2 \cdot \Delta P \cdot S^2) = (\eta \cdot r_M \cdot x_M) / (2 \cdot \Delta P \cdot S^2); (5)$$

$$b = (\eta \cdot R_{\text{фп}}) / (\Delta P \cdot S). (6)$$

Зная экспериментальную зависимость $V = f(\tau)$, можно построить графики функции в координатах $V - \tau/V$, которые представляют собой прямые линии. По тангенсу угла наклона прямой линии можно вычислить удельное сопротивление осадка (r_0 и/или r_M), а сопротивление фильтровальной перегородки $R_{\text{фп}}$ – по отрезку b , отсекаемому на оси ординат τ/V [8, 18-20, 22].

На *рис. 6* приведён график для определения постоянных фильтрования в уравнении (4) по экспериментальным кинетическим кривым, представленным на *рис. 4*, для фильтрования при трёх вариантах реагентного метода кондиционирования угольных шламов перед обезвоживанием.

Учитывая, что при выборе реагентной обработки, как правило, важно знать не само абсолютное значение удельного сопротивления осадка (объёмного g_0 или массового g_M), а его изменение в ту или иную сторону, нами было вычислено отношение угловых коэффициентов по существующему варианту двойной программы обработки (a_1) и по предложенному с добавлением органических

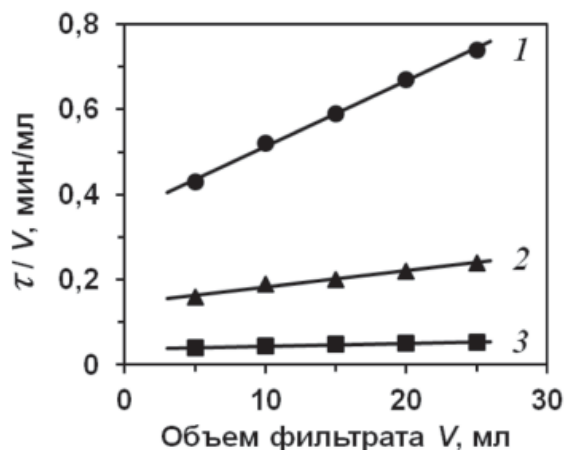


Рис. 6. График зависимости $\tau/V = f(V)$ для определения постоянных фильтрования в уравнении (4): 1 – MF-156 (400 г/т) и ЛТ-31 (70 г/т); 2 – АТЕ-1404 (250 г/т); 3 – АТЕ-1404 (250 г/т) и АТЕ-1110 (10 г/т).

полимеров серии АТЕ (a_2), которое равно отношению соответствующих удельных сопротивлений осадка:

$$a_1 / a_2 = r_1 / r_2 = 0,0151 / 0,0006 = 25,2.$$

Расчёт показал, что применение органических полимеров серии АТЕ для кондиционирования тонкодисперсного угольного шлама перед обезвоживанием снизило удельное сопротивление осадка при его фильтровании в лабораторных условиях в 25 раз по сравнению с существующей реагентной обработкой. Это является одной из основных причин, объясняющих столь значительное повышение скорости водоотдачи при гравитационном фильтровании суспен-



зии, обработанной двумя разными комбинациями органических полимеров (рис. 4, кривые 1 и 3).

Сопrotивление слоя осадка R_{oc} зависит от размера частиц, их формы и шероховатости, электрокинетического потенциала частиц (ζ -потенциала), распределения по крупности, распределения частиц в занимаемом объёме и содержания твёрдого в суспензии, поступающей на фильтрование [2, 8]. С уменьшением размера частиц сопротивление слоя осадка резко возрастает. Органические полимеры, добавленные в пульпу сгущённых отходов флотации, агломерируют тонкодисперсные глинистые частицы шлама, которые вызывают основные трудности при обезвоживании твёрдой фазы. Агрегация илистых фракций приводит к повышению среднего размера частиц, образующих слой осадка на фильтре. Известно [8, 19, 23], что чем больше степень коагуляции и флокуляции частиц, тем меньше удельное сопротивление слоя осадка. В результате упаковка частиц становится менее плотной, увеличивается размер каналов в осадке, возрастают пористость осадка и его проницаемость, благодаря чему и снижается сопротивление слоя осадка R_{oc} . Как следствие повышается скорость фильтрования и удаляется большее количество жидкой фазы. При кондиционировании сгущённой пульпы тонкодисперсных отходов флотации органическими полимерами сери АТЕ (при их оптимальной дозировке) формируется более створоженный осадок. Такая структурированная система является механически достаточно прочной и при этом легко отдаёт свободную воду, вызывая повышение производительности фильтрования вследствие улучшения структуры осадка.

Таким образом, проведённые исследования показали, что применение комбинации порошкообразного анионного флокулянта АТЕ-1404 и жидкого катионного полимера АТЕ-1110 позволяет сократить общий расход реагентов при обезвоживании на ЛФП предварительно сгущённых тонкодисперсных угольных шламов и повысить скорость фильтрования твёрдой фазы (отходов флотации) без ухудшения качества фильтрата по содержанию в нём взвешенных веществ. Как дополнительный эффект ожидается снижение влажности кека за счёт повышенной водоотдачи.

Предложенная программа реагентной обработки (анионный флокулянт АТЕ-1404 и катионный реагент АТЕ-1110) рекомендуется для промышленных испытаний при обезвоживании сгущённых угольных шламов на УОФ, использующих ЛФП.

Ключевые слова:

коагулянт,
флокулянт,
пульпа отходов
флотации угля,
обезвоживание
отходов

Заключение

В лабораторных условиях было проведено тестирование различных органических полимеров, различающихся молекулярной массой, зарядом, структурой и химическим составом, с целью подбора оптимальной программы реагентного метода кондиционирования сгущённых угольных шламов перед их обезвоживанием на ЛФП. Показано, что комбинация органических полимеров АТЕ-1404 (анионный флокулянт) и АТЕ-1110 (катионный коагулянт) позволяет значительно интенсифицировать процесс фильтрования угольных шламов без ухудшения качества фильтрата, а также повысить экономическую эффективность обезвоживания за счёт снижения расхода реагентов и повышения производительности фильтров. Предложенная комбинация органических полимеров может быть рекомендована для проверки в промышленных условиях на УОФ, на которых для обезвоживания тонкодисперсных угольных шламов применяют ЛФП.

Литература

1. Фоменко Т.Г. Шламы, их улавливание и обезвоживание / Т.Г. Фоменко, И.С. Благов, А.М. Коткин, В.С. Бутовецкий. М.: Недра, 1968. 204 с.
2. Майдуков Г.Л. Технология фильтрования продуктов обогащения углей. М.: Недра, 1975. 143 с.
3. Беловолов В.В. Техника и технология обогащения углей / В.В. Беловолов, Ю.Н. Бочков, М.В. Давыдов и др.; Под ред. В.А. Чантурия, А.Р. Молявко. М.: Наука, 1995. 622 с.
4. Branning M.L. Factors affecting the dewatering of coal refuse slurries using twin belt continuous filters / M.L. Branning, P.F. Richardson // Paper presented at Coal Prep 86, Lexington, Kentucky, April 28-30, 1986.
5. Гринман И.Г. Контроль и регулирование процессов сгущения, фильтрования и сушки в цветной металлургии / И.Г. Гринман, Л.П. Ни, А.А. Бажанов, А.Е. Вдовина. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. 246 с.
6. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. М.: Недра, 1983. 288 с.
7. Фридман С.Э. Обезвоживание продуктов обогащения / С.Э. Фридман, О.К. Щербаков, А.М. Комлев. М.: Недра, 1988. 240 с.
8. Туровский И.С. Осадки сточных вод. Обезвоживание и обеззараживание. М.: ДеЛи принт, 2008. 376 с.
9. Richardson P.F. Industrial Coagulants and Flocculants / P. F. Richardson, J. C. Lawrence // Reagents in Mineral Technology. Surfactant

Science Series. Vol. 27. / Edits by P. Somasundaran, B.M. Moudgil. New York and Basel: Marcel Dekker Inc. 1988. P. 519-558.

10. Еремеев Д.Н. Осветление шламовых вод и сгущение отходов флотации угольных шламов с применением полимерных флокулянтов // Вода: химия и экология. 2012. № 2. С. 63-66.

11. The NALCO Water Handbook / Nalco Chemical Company, Frank N. Kemmer Editor. 2nd Edition. McGraw-Hill, 1988. 1120 p.

12. Test Procedure: Free Drainage Jar Test. Form 648. Nalco, 2004. 2 p.

13. Sludge Dewatering. Andr ezieux Cedex: SNF FLOERGER, 2003. 36 p.

14. Laboratory Tests with Praestol Flocculants. Ashland Deutschland GmbH, 2006. 24 p.

15. Wooley J. F. Operational Control Tests for Wastewater Treatment Facilities. Specific Resistance Test. Student Workbook. Albany: Linn-Benton Community College, 1981. 18 p.

16. Руководство к практическим занятиям в лаборатории по процессам и аппаратам химической технологии / Под ред. П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1969. 248 с.

17. DR/890 Colorimeter. Procedures Manual. HACH Company, 2009. 614 p.

18. Жужиков В.А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1971. 440 с.

19. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.

20. Chermisinoff N.P. Liquid Filtration (2nd Edition). Woburn: Butterworth-Heinemann, 1998. 326 p.

21. Green D.W. Perry's chemical engineers' handbook. – 8th Edition. / D.W. Green, R.H. Perry. Prepared by a staff of specialists under the editorial direction of Don W. Green, editor-in-chief, Robert H. Perry, late editor. NY: McGraw-Hill, 2008. 2851 p.

22. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение. / Под ред. Дж. К. Кушни. М.: Металлургия, 1987. 176 с.

23. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев. М.: Изд-во АСВ, 2006. 704 с.



D.N. Yermeyev

DEWATERING OF FINE COAL SLURRIES BY ORGANIC POLYMERS

The results of laboratory filtration of the pulp waste column flotation of coal preparation plants by adding different combinations of organic polymers are presented. A program of conditioning reagent method of fine

coal slurries which intensifies the process of filtration without deterioration of the quality of filtrate has been offered. The economic efficiency could be enhanced by reducing reagent consumption

and increasing filter performance capacity.

Key words: coagulant, flocculant, pulp waste coal flotation, dewatering of wastes

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ АНТРОПОГЕННЫЕ ПРИМЕСИ

Представлены результаты исследований процессов биопредочистки, первичного озонирования воды и ее совместной обработки различными окислителями в сочетании с УФ-облучением, фильтрования через гранулированно-волоконистые слои и глубокой очистки на осветлительно-сорбционных фильтрах. Приведены разработанные новые и усовершенствованные технологии очистки природных вод, содержащих антропогенные примеси.

Введение

В условиях ухудшения качества природных вод под воздействием антропогенной нагрузки на водоисточники и ужесточения требований к степени ее очистки [1, 2] дальнейшее усовершенствование существующих и разработка новых технологий водоподготовки с целью повышения санитарно-гигиенической надежности является актуальной задачей.

Изучение процессов биопредочистки, первичного озонирования воды и ее совместной обработки различными окислителями в сочетании с УФ-облучением, фильтрованием через гранулированно-волоконистые слои и глубокой очистки на осветлительно-сорбционных фильтрах проводилось нами в период с 1995 по 2011 гг. на цветных и мутных водах поверхностных источников в условиях действующих водопроводных (гг. Вологда, Кишинев) и водозаборных сооружений (г. Ростов-на Дону), а также в лаборатории очистки природных вод НИИ ВОДГЕО и

Ж.М. Говорова*,
доктор технических наук, профессор кафедры водоснабжения, ФГБОУ ВПО Московский государственный строительный университет

Центре инноваций в области водоснабжения и водоотведения ОАО «Мосводоканал НИИпроект» [3-5].

Результаты и их обсуждение

Биологическая предочистка. В разработанных комбинированных сооружениях, состоящих из биореактора и контактного фильтра с плавающей пенополистирольной загрузкой, исходная вода предварительно обогащается кислородом воздуха, а затем поступает в толщу волокнистой или волокнисто-гранулированной загрузки биореактора. Загрузка биореактора, характеризующаяся высокоразвитой поверхностью, служит носителем для закрепления активных микроорганизмов, поглощающих из воды растворенные органические загрязнения.

При анализе обрастаний и осадка в пробах воды обнаруживался детрит, множество мелких криптонад (*Cryptomonas sp.*, *Rhodomonas sp.*), обломки панцирей диатомовых водорослей (*Synedra*, *Navicula*, *Melosira*). Среди организмов зоопланктона были отмечены *Chydorus ovalis* и *Chydorus sp.*

Экспериментами на природной воде р. Вологда было установлено, что достижение 10 %-го эффекта безреагентной очистки воды по пермангантной окисляемости, химическому потреблению кислорода и азоту аммоний-

* Адрес для корреспонденции: fonsvit@bk.ru

ному при разной степени наполнения (φ) корпуса биореактора капроновыми нитями наблюдается через 1,5-2 ($\varphi = 0,2$), 2,5-3,5 ($\varphi = 0,15$) и от 3 до 8 сут ($\varphi = 0,1$) (рис. 1).

Речная вода: $T = +8^\circ\text{C}$; $\text{ПО}_0 = 7,6-8,4$ мг/л; $\text{ХПК}_0 = 26-31,4$ мг/л; $\text{NH}_4 = 0,55-0,65$ мг/л. Максимальное снижение (до 20-35 %) в исходной воде значений этих показателей при температуре воды $+8^\circ\text{C}$ фиксировалось при степени наполнения $\varphi = 0,15-0,20$.

Обработка экспериментальных данных с использованием ЭВМ позволила получить расчетные зависимости для определения эффективности снижения хлоропоглощаемости воды, продолжительности «зарядки» ($t_{\text{зар.}}$) и полезной работы ($t_{\text{полезн.}}$) биореактора между промывками.

$$\frac{\text{ХП}}{\text{ХП}_0} = 0,96 - 0,02T - 0,22\varphi + 0,01v, \quad (1)$$

где ХП , ХП_0 – хлоропоглощаемость исходной и очищенной воды, соответственно,

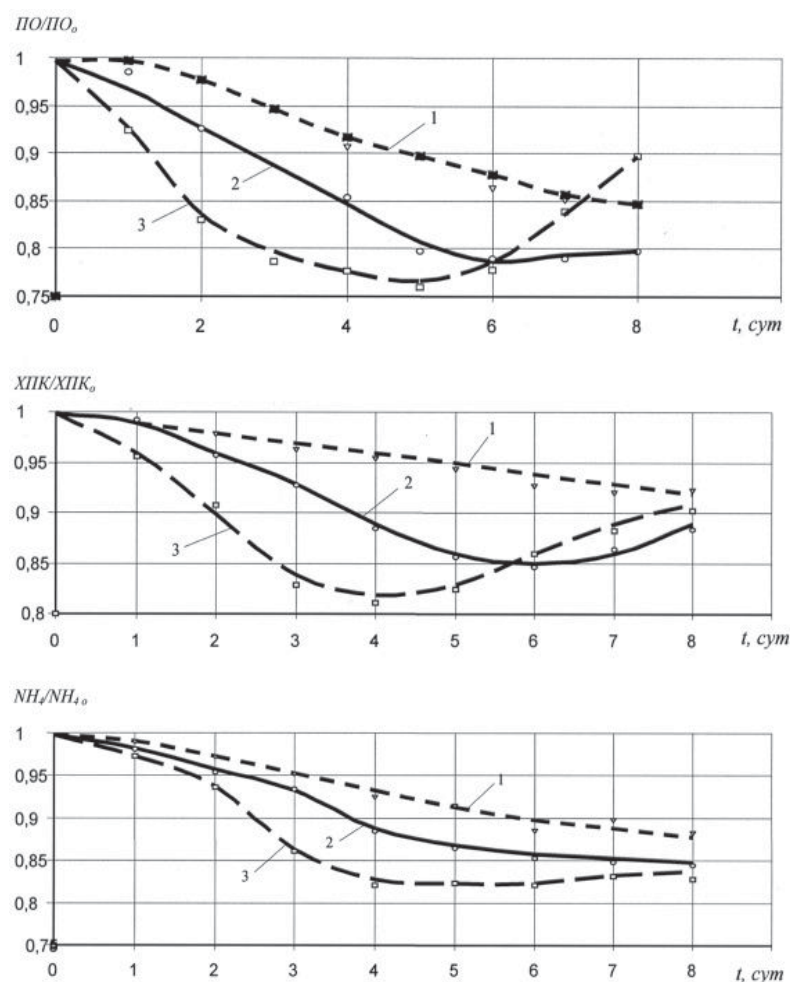


Рис. 1. Эффективность снижения перманганатной окисляемости (ПО), химического потребления кислорода (ХПК) и удаления аммонийного азота (NH_4) при различной степени наполнения (φ) биореактора с волокнистой насадкой: 1 – $\varphi = 0,1$; 2 – $\varphi = 0,15$; 3 – $\varphi = 0,2$

мг/л; T – температура воды, $^\circ\text{C}$; v – скорость фильтрования, м/ч.

Формула (1) справедлива для условий работы биореактора с момента его полной «зарядки» при изменении температуры исходной воды в интервале от $+4$ до $+12^\circ\text{C}$, $\varphi = 0,1-0,2$ и $v = 2-8$ м/ч.

$$t_{\text{зар.}} = \frac{19,5v^{0,4}}{T^{0,9}\varphi^{0,2}t_{\text{конт}}^{0,2}\text{ПО}^{0,33}}, \quad (2)$$

$$t_{\text{полезн.}} = \frac{3,3 \cdot 10^3 t_{\text{конт}}^{0,32}}{T^{0,34}v^{0,63}\varphi^{0,48}\text{ПО}^{0,6}}, \quad (3)$$

где ПО – перманганатная окисляемость, мг/л; $t_{\text{конт.}}$ – продолжительность контакта воды с загрузкой, ч.

Формулы (2) и (3) справедливы для условий работы биореактора на исходной воде, характеризующейся повышенной окисляемостью – от 8 до 18 мг/л, диапазоном изменения ее температуры от $+2,5$ до $+12^\circ\text{C}$ и при продолжительности контакта воды с загрузкой от 3 до 9 мин.

Результаты исследований по эффективности работы комбинированного сооружения «биореактор-контактный фильтр с плавающей загрузкой (КФПЗ-1)» (рис. 2) представлены в табл. 1. Скорость фильтрования воды в опытах изменялась от 3 до 8 м/ч. Доза 5 %-го раствора коагулянта – сернокислого алюминия по $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, составляла 20-30 мг/л. Загрузка из капроновой нити была выполнена с уменьшающейся по ходу движения воды степенью наполнения от 0,15 до 0,07. Полученные кривые кинетики выноса загрязнений при промывке комбинированного сооружения «биореактор-КФПЗ-1» и исследованные режимы химической регенерации волокнистой загрузки с использованием 5 %-го раствора медного купороса позволили определить требуемую интенсивность промывки – 12 л/с.м², при которой основная масса загрязнений удаляется в течение 5–7 мин.

Оценка эффективности применения на первой ступени биореакторов-префильтров с плавающей загрузкой для безреагентной предочистки воды от фитопланктона проводилась в сентябре–октябре 2008 г. на стенде, смонтированном на р. Дон (рукав Большая Каланча) с производительностью по очищаемой воде до 50 м³/сут. Вода в этот период характеризовалась повышенным содержанием органического вещества (биомассой) от 16,04 до 98,44 мг/л, наличием фитопланктона (представленного преимущественно сине-зелеными водорослями) от 9,68 до 30,72 тыс. кл/мл, цветностью 35-50 град., окисляемостью 6,4-3,9 мг/л

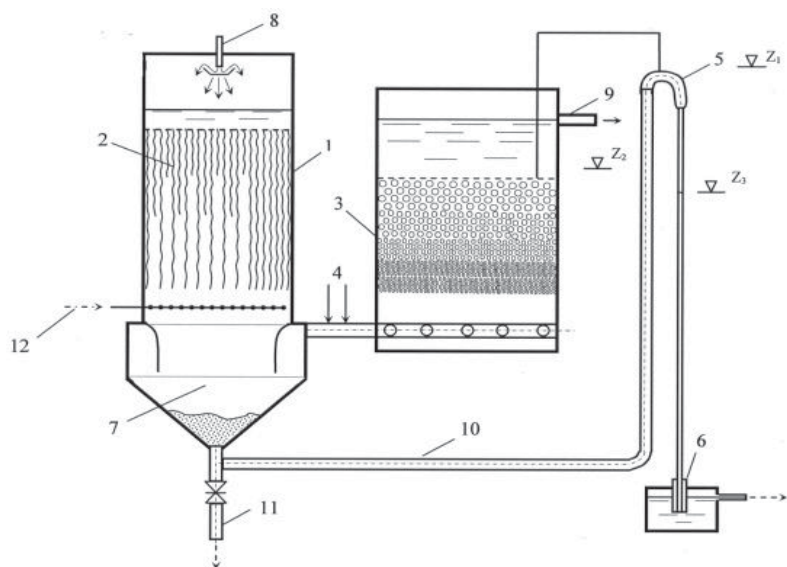


Таблица 1

Эффективность очистки воды на комбинированном сооружении «биореактор – контактный фильтр с плавающей загрузкой (КФПЗ-1)»

Показатель	Исходная вода	Очищенная вода после	
		биореактора	КФПЗ-1
Цветность, град.	46-54	44-52	18-20
Мутность, мг/л	2,2-3	1,4-2,4	0,1
Хлоропоглощаемость, мг/л	1,1-2	0,9-1,3	не опр.
Перманганатная окисляемость, мг/л	8,0-9,2	6,4-7,8	4,8-5
Азот аммонийный, мг/л	0,6-0,68	0,55-0,6	0,52-0,6
Химическое потребление кислорода, мг/л	22,8-26,4	20,6-24,6	16,4-18
Растворенный кислород, мг/л	6,8-7,2	4,2-6,8	не опр.

Таблица 2

Эффективность работы биореактора-префильтра на речной воде

№ п/п	Скорость фильтрования, м/ч	Биомасса		Фитопланктон	
		Кол-во орг. вещества, мг/л	Эффект очистки, %	Кол-во организмов, тыс.кл/мл	Эффект очистки, %
1.	—	98,44*		28,32*	—
	5	11,98	87,8	8,14	71,3
	15	31,40	68,1	19,50	31,1
2.	—	66,64*		30,72*	—
	30	31,60	52,6	15,98	48,1
	50	34,16	48,7	19,00	38,1
3.	—	26,45*		18,24*	—
	35	13,24	49,9	10,12	44,5
4.	—	34,20*		14,20*	—
	50	18,76	45,1	10,46	26,3
5.	—	16,04*		9,68*	—
	30	7,8	50,2	7,4	23,5

Примечание: * речная вода

← **Рис. 2.** Конструкция комбинированного сооружения «биореактор-контактный фильтр с плавающей загрузкой (КФПЗ-1)», оборудованного системой гидроавтоматической промывки.

1 – биореактор; 2 – волокнистые носители микроорганизмов; 3 – КФПЗ-1; 4 – ввод реагентов (резервный); 5 – сифон отвода промывной воды и осадка с отмершей биомассой; 6 – зарядное устройство; 7 – осадкоприемник биомассы; 8 – подача исходной воды; 9 – отвод очищенной воды; 10, 11 – отвод промывных вод и осадка; 12 – подача воздуха

и малой мутностью (до 6,4–9,5 мг/л). Температура речной воды изменялась от +20 до +12 °С. В качестве загрузки модели напорного биореактора-префильтра диаметром 200 мм применялся вспененный полистирол марки ПСВ с толщиной слоя $l = 0,4$ м и крупностью гранул $d_{cp} = 1-6$ мм. Результаты исследований представлены в *табл. 2*.

Процесс преозонирования исследовался на воде рек Волга, Днепр и Вологда. Было установлено, что их эффективное обесцвечивание при изменяющейся в широком диапазоне цветности от 35 до 130 град. достигается при дозах озона от 2 до 3,5 мг/л.

При цветности воды в р. Вологда 70–106 град., концентрации азота аммонийного 1,75 мг/л, неионогенных поверхностно-активных веществ до 6 мг/л, окисляемости перманганатной до 14,7 мг/л и температуре воды +3 °С озонирование на первой стадии обработки с дозой озона до 3,5 мг/л и времени контакта до 12 мин в контактной колонне позволило снизить цветность без применения коагулянта на 55–68 %.

Таблица 3

Эффективность УФ-облучения (УФ) и совместной обработки воды р. Вологда озоном и УФ-облучением (УФ+Оз)

Показатели	Исходная вода	Обработанная вода					
		$Q_v = 0,043 \text{ м}^3/\text{ч}$ $t_{\text{эксп.}} = 56 \text{ с}$		$Q_v = 0,031 \text{ м}^3/\text{ч}$ $t_{\text{эксп.}} = 71 \text{ с}$		$Q_v = 0,009 \text{ м}^3/\text{ч}$ $t_{\text{эксп.}} = 267 \text{ с}$	
		УФ	УФ+Оз	УФ	УФ+Оз	УФ	УФ+Оз
Перманганатная окисляемость, мг/л	8,2	5,9	4,4	4,84	3,4	3,76	2,9
АПАВ, мг/л	4,7	3,2	2,8	2,6	1,5	1,3	0,6
Мутность, мг/л	28,8	28,4	28,2	27,3	25,6	19,5	17,8
Цветность, град.	52,2	48,7	38,1	43,4	35,3	39,2	18,6

Примечание: условные обозначения: Q_v – расход воды; $t_{\text{эксп.}}$ – время экспозиции; АПАВ – анионоактивные поверхностно-активные вещества. Источник УФ-излучения – лампа ДРТ-400; доза озона 3 мг/л, время контакта 10 мин.

При совместной обработке воды, содержащей антропогенные примеси, озоном и УФ-облучением эффективность очистки по различным показателям по сравнению с применением одного УФ-облучения повышалась на ~ 7-15 % (табл. 3).

Совместная обработка пероксидом водорода (H_2O_2) с дозой 3 %-го раствора 10 мг/л и УФ-облучением воды, характеризующейся цветностью 90 град. и содержанием нефтепродуктов 1,5 мг/л, анионоактивных поверхностно-активных веществ (АПАВ) 1,4 мг/л и фенолов 0,9 мг/л, обеспечивала обесцвечивание воды на 56 %, очистку ее от нефтепродуктов на 67 % и АПАВ – на 86 %.

Весьма эффективным технологическим приемом при наличии в исходной воде хлорорганических и фосфорорганических пестицидов оказалось совместное использование озона и пероксида водорода. Так, при содержании в исходной воде пестицида 2,4-Д до 180 мкг/л и цветности до 80 град., предварительная обработка воды 3 %-м раствором H_2O_2 с дозой 10 мг/л позволила снизить требуемую дозу озона с 16 мг/л до 6-8 мг/л. При этом эффект очистки воды по 2,4-Д составил 50-60 %. Снижение содержания фосфорорганических пестицидов при их начальной концентрации 250 мкг/л и цветности воды 70 град. обеспечивалось на 50–80 % при уменьшении необходимой дозы озона с 18 до 8 мг/л.

Обработка воды сильными окислителями требует соответствующего обоснования в каждом конкретном случае с учетом возможного образования побочных продуктов реакции, зачастую более токсичных, чем исходные. Поэтому на последующих стадиях очистки воды в состав технологической схемы целесообразно включать фильтро-

вальные сооружения с комбинированными инертно-сорбционными загрузкими.

Фильтрация через гранулированно-волоконистые слои. Впервые предложенная автором комбинированная гранулированно-волоконистая загрузка скорых фильтров [3] особенно перспективна при значительных колебаниях концентраций взвешенных веществ в очищаемой воде.

Для оценки процессов, происходящих в комбинированной загрузке толщиной x при фильтровании воды через нее в течение некоторого промежутка времени t , были построены экспериментальные кривые кинетики послойного осветления воды, описываемые в общем виде функцией типа $C/C_0 = f(x, t)$.

На основании результатов технологического моделирования в условиях действующих водопроводных сооружений г. Кишинев были получены безразмерные комплексы, отражающие зависимости эффектов осветления воды в нижнем гранулированном C_1/C_0 и верхнем волоконистом C_2/C_1 фильтрующих слоях от структурных свойств загрузки, скорости фильтрования и потерь напора к концу фильтроцикла:

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = 9,47 - 1,48 \ln \left(\frac{l_n}{vt} \right) + 0,99 \ln \left(\frac{d_n}{vt} \right) + 0,92 \ln \left(\frac{h_n}{vt} \right), \quad (4)$$

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = 5,1 - 1,32 \ln \left(\frac{l_{\text{вн}}(1-\varepsilon)}{vt} \right) + 1,22 \ln \left(\frac{4,75 \cdot 10^{-3} \sqrt{(1-\varepsilon)}}{vt} \right) + 0,03 \ln \left(\frac{h_{\text{вн}}}{vt} \right), \quad (5)$$

где C_0, C_1, C_2 – концентрация взвешенных веществ в исходной воде, после волоконистого и гранулированного пенопластового слоя загрузки, соответственно, мг/л; d_n – диаметр гранул пенопласта, мм; $h_n, h_{\text{вн}}$ – потери

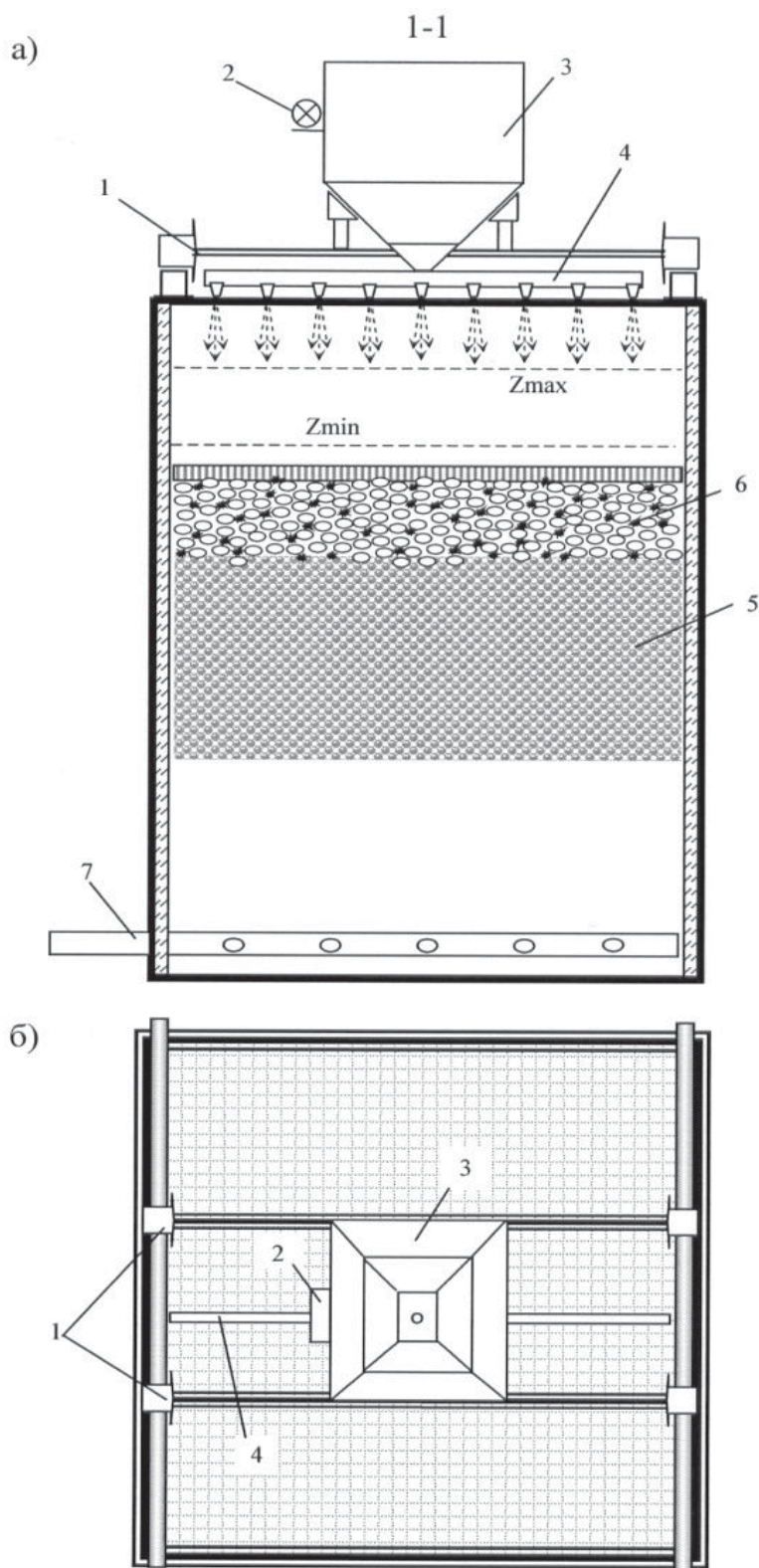


Рис. 3. Фильтр с осветлительно-сорбционной загрузкой и системой подачи и распределения сорбента: а – разрез; б – вид сверху 1 – передвижная рама; 2 – компрессор; 3 – емкость для замачивания и дозирования сорбента; 4 – распределительная гребенка; 5 – осветлительная инертная загрузка; 6 – комбинированная осветлительно-сорбционная загрузка; 7 – дренажная система; Z_{max} – уровень воды в начале промывки фильтра; Z_{min} – уровень воды в конце промывки, при котором осуществляется ввод сорбента

напора в гранулированном и волокнистом слоях толщиной l_{II} и $l_{ВЛ}$, соответственно, м; t – продолжительность фильтроцикла, ч; ε – коэффициент сжатия волокон; v – скорость фильтрования, м/ч.

Формулы (4) и (5) справедливы для безреагентного фильтрования суспензий с минеральной взвесью при $t = 6-13$ ч, C_0 до 250 мг/л и C_2 до 5–10 мг/л с параметрами гранулированного пенопластового ($d_{II} = 1-1,8$ мм; $l_{II} = 0,7-1$ м; $m = 0,4-0,5$) и волокнистого ($d_{ВЛ} = 1-2$ мм; $l_{ВЛ} = 1,1-0,45$ м; $\varphi = 0,2-0,3$; $m = 0,45-0,55$) слоев. Отклонение расчетных значений C_1/C_0 и C_2/C_1 от экспериментальных при указанном интервале варьирования параметров фильтрования и загрузки не превышало 8–15 %.

Промывка гранулировано-волокнистой загрузки осуществляется нисходящим потоком очищенной воды из надфильтрового пространства. Результаты исследований показали, что относительное расширение комбинированного слоя, при котором происходит отмывка загрузки, составляет от 15 до 20 % при интенсивности 18–22 л/с.м². Основная масса загрязнений при этом удаляется в течение первых двух минут.

Глубокая доочистка воды в осветлительно-сорбционном слое. В разработанной конструкции фильтра с осветлительно-сорбционной загрузкой (рис. 3) исходная вода фильтруется в направлении снизу вверх через инертную плавающую загрузку, в верхний слой которой на финишной стадии промывки периодически по мере необходимости вводится сорбционный мелкозернистый материал. Разработанный способ ввода мелкогранульного сорбента в толщу плавающей полимерной загрузки позволяет формировать комбинированный слой требуемой высоты и выводить после окончания фильтроцикла отработанный сорбционный материал за пределы корпуса фильтра вместе с промывной водой.

Адсорбционная способность комбинированного слоя фильтрующей загрузки осветлительно-сорбционных фильтров и взаимное влияние его составляющих определяется в большей степени сорбционными характеристиками активного углеродного материала.

Проведенные исследования подтвердили известные данные о том, что минимально необходимое время достижения адсорбционного равновесия для веществ с низкой молекулярной массой составляет 10 мин, для высокомолекулярных веществ, обуславливающих цветность природных вод – 15 мин. На основании построенных изотерм адсорбции для цветности, перманганатной окисляемости и азота аммонийного были рассчитаны

таны константы адсорбционного равновесия k и β , определены технологические характеристики сорбентов, рекомендуемых для извлечения отдельных антропогенных загрязнений, представленных в табл. 4.

Было установлено, что при скоростях фильтрования 5–7 м/ч эффективность реагентной очистки воды, содержащей органические вещества, на фильтре с инертно-сорбционной загрузкой на 10–20 % ниже, чем на двухслойном фильтре со стационарным слоем угля на второй ступени (табл. 5).

Исследования процесса *реагентного извлечения высокоустойчивой коллоидной взвеси и нефтепродуктов* на осветлительно-сорбционных фильтрах проводились также на воде поверхностного ливневого стока, близкого по составу к природным водам в техногенных районах. Результаты показали, что после безреагентного отстаивания и последующей обработки воды флокулянтами «Праестол» или ВПК-402 с дозами от 0,3 до 1 мг/л мутность воды снижается с 15–80 до 0,5–3 мг/л, а содержание нефтепродуктов с 5–7 до 0,2–0,1 мг/л. Скорость фильтрования в опытах составляла 5–6 м/ч, толщина каждого из слоев загрузки – 1,6 м, диаметр гранул пенополистирола и сорбента не превышал 1–2 мм.

Приведенные выше результаты исследований отдельных технологических процессов и сооружений явились основой для разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем водоочистки при наличии тех или иных примесей антропогенного происхождения в исходной воде с различной их концентрацией.

Таблица 4

Ориентировочная область и условия применения активных углей в зависимости от структуры и размеров молекул антропогенных веществ, адсорбируемых из природных вод

№ п/п	Адсорбируемые вещества из водных растворов	Размер молекул адсорбируемых веществ, нм	Предпочтительный размер пор адсорбентов	Примеры сорбентов	Время контакта, не менее, мин.
1.	Азот аммонийный, азот нитритный, фенол, хлороформ (низкомолекулярные соединения)	0,63	Микропоры $0,6 < \tau < 1,6$ супермикропоры $\tau < 1,6$	АГ-3, АГ-ОВ, МАУ-100	10-12
2.	Гуминовые кислоты, нефтепродукты, СПАВ (высокомолекулярные соединения)	> 1,8	Мезопоры $1,6 < 200$	СГН-30	15-20
3.	Смесь низкомолекулярных (азот аммонийный) и высокомолекулярных веществ (нефтепродукты, СПАВ)	0,6-1,8 и более	Микро- и мезопоры 0,6-200	АГ-3, МАУ-100	15-20

Примечания: толщина комбинированного слоя загрузки 0,75–0,95 м, крупность зерен инертного материала 0,5–1,5 мм.

Таблица 5

Эффективность работы комбинированного сооружения (ФПЗ+СорбФ) и осветлительно-сорбционного фильтра (ОСФ)

Показатель	Исходная вода	Очищенная вода после сооружений	
		ФПЗ + СорбФ	ОСФ
Цветность, град.	43,5	15,6	18,5
Запах, баллы	3	отс.	отс.
Фенол, мкг/л	0,9	0,49	0,54
Перманганатная окисляемость, мг/л	12,8	4,2	4,7
Азот аммонийный, мг/л	0,69	0,19	0,28

Примечание: ФПЗ – фильтр с плавающей загрузкой ($l_{\text{п}} = 1,5$ м, $d_{\text{п}} = 0,7-1,2$ мм); СорбФ – фильтр со стационарным слоем активированного угля ($l_{\text{г}} = 1,5$ м, $d_{\text{г}} = 1-1,2$ мм).

Для цветных холодных маломутных вод, в которых постоянно присутствуют антропогенные примеси, предложена технологическая схема, предусматривающая биопредпочистку, озонирование воды с последующим реагентным осветлением и сорбцией на активированном угле и ее обеззараживание. Преимуществом такой технологии является: снижение нагрузки на очистные сооружения за счет частичного удаления из воды антропогенных загрязнений на биореакторе; рациональное использование сорбента после контактного осветления воды на первой ступени фильтра в инертном слое плавающей загрузки; повторное использование промывной воды после второй ступени фильтра для промывки первой ступени, позволяющее сократить расходы электроэнергии, промывной воды и затраты на уплотнение и обезвоживание осадка промывных вод.

При непродолжительном периоде появления в природной воде антропогенных загрязне-

ний (до 3 месяцев в году) и относительно высоких температурах воды (средние и южные регионы России) эффективность работы биореактора с насадкой для прикрепленных микроорганизмов повышается, а необходимость в стационарном адсорбере отпадает. В таких случаях, при соответствующем обосновании может применяться взамен озонирования первичное хлорирование воды с малыми дозами и преаммонизацией, а заключительная стадия обработки воды осуществляться на осветлительно-сорбционном фильтре. В условиях длительного периода низких температур очищаемых вод ($T \leq +4^\circ\text{C}$) схема может быть дополнена контактной камерой хлопьеобразования с зернистой средой, а биореактор исключен.

Для уточнения области применения такой технологии были проведены испытания нескольких вариантов схем с различным набором водопроводных очистных сооружений на воде р. Волга (водозабор с. Пристанное Саратовской обл.), характеризующейся малой мутностью (до 11 мг/л), цветностью до 60 град., перманганатной окисляемостью до 14,7 мг/л, наличием нефтепродуктов (до 0,55 мг/л), АПАВ (до 1 мг/л) и других антропогенных загрязнений. Результаты исследований представлены в табл. 6.

В других опытах, при дозе озона 5,4 мг/л, дозах растворов сернокислого алюминия 20 мг/л с концентрацией рабочего раствора 5 %

Ключевые слова:

интенсификация, антропогенные примеси, технологии, биологическая предочистка, преозонирование, окислители, осветлительно-сорбционный фильтр

и полиакриламида 0,4 мг/л, цветность уже на первой стадии обработки воды озоном снижалась с 50-65 до 22 град., содержание АПАВ с 3,2 до 0,4 мг/л, окисляемость уменьшилась с 10,4 до 6,2 мг/л, а затем, после фильтрования – до 3,2 мг/л. Содержание железа общего в очищенной воде не превышало 0,3 мг/л при его начальной концентрации 1,4 мг/л.

Более высокий эффект очистки был достигнут при фильтровании частично очищенной воды через комбинированную осветлительно-сорбционную загрузку. Режимы озонирования и коагулирования были близки к предыдущему фильтроциклу – доза сорбента марки СГН-30 составляла 25-33 мг/л. Температура воды в этом опыте не превышала $+2,2^\circ\text{C}$.

Возможность расширения области применения другой технологии изучалась на речной воде с добавлением в нее компонентов антропогенного происхождения. Эффективность очистки воды по такой схеме (табл. 7) оценивалась по физико-химическим и бактериологическим показателям.

На рис. 4 представлены основные сооружения в единой технологической схеме очистки природных вод с повышенными мутностью и антропогенной загрязненностью. В отличие от известных, предлагаемая технология позволяет гибко реагировать на возможное появление в воде примесей антропогенного характера; эффективно использовать окислительную мощность озона и воздействие ультрафиолета с после-

Таблица 6

Эффективность технологических схем очистки воды р. Волга

№ п/п	Показатели	Исходная вода	Очищенная вода		
			1 схема	2 схема	3 схема
1.	рН	7,6–7,9	7,3	7,6	7,7
2.	Перманганатная окисляемость, мг/л	9,9–14,7	11	7,4	3,4
3.	Химическое потребление кислорода, мг/л	24,2–34	н/опр.	19,7–18,1	9,4–10,6
4.	Мутность, мг/л	3,6–11	н/опр.	отс.	отс.
5.	Цветность, град.	32–60	17	9,1	1,5
6.	Сухой остаток, мг/л	123–156	123–156	102–134	н/опр.
7.	Нефтепродукты, мг/л	0,38–0,55	н/опр.	0,35	н/опр.
8.	АПАВ, мг/л	0,9–1	0,18–0,2	0,15	0,1–0,16
9.	Азот аммонийный, мг/л	0,71	0,62	0,54	0,4
10.	Нитриты, мг/л	0,04	0,014	0,011	0,008
11.	Нитраты, мг/л	3,3–5	н/опр.	2,2–4	0,6–2,6
12.	Медь, мг/л	0,35	н/опр.	0,071	0,045
13.	Сульфаты, мг/л	33,7–41,7	20,6	27,2–29,8	21–32,7
14.	Хлороформ, мкг/л	17,2–25,3	н/опр.	16–19,5	2,65
15.	Четыреххлористый углерод, мкг/л	4	н/опр.	5,3	отс.

Примечание: условные обозначения: 1 схема: БР+О₃(1); 2 схема: БР+О₃(1)+К+ФПЗ; 3 схема: БР+О₃(1)+К+СФ+О₃(2)+ЦФ, где БР – биореактор; О₃(1) – первичное озонирование; К – коагулирование; ФПЗ – фильтр с плавающей пенополистирольной загрузкой; СФ – скорый фильтр с кварцевой загрузкой; О₃(2) – вторичное озонирование; ЦФ – цеолитовый фильтр доочистки.



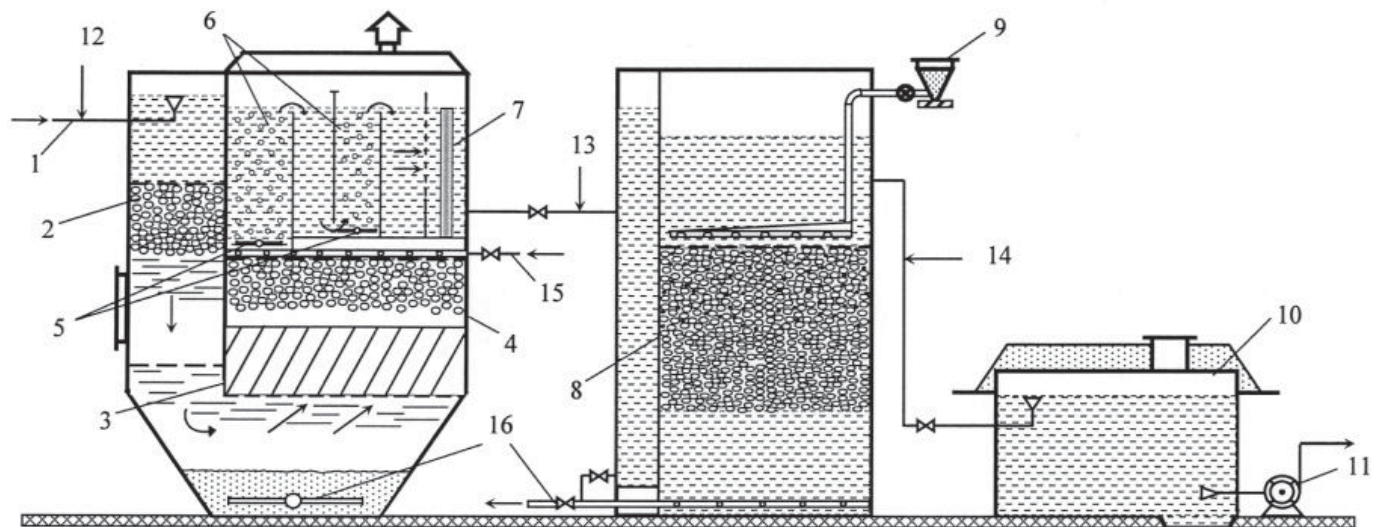
Таблица 7

Эффективность очистки природных вод, содержащих антропогенные примеси

№ п/п	Показатели	Значения показателей		СанПиН 2.1.4.1074-01
		на входе	на выходе	
1.	Цветность, град.	68,5-71,1	7,7-12,8	20
2.	Мутность, мг/л	15-20	0-0,5	1,5
3.	pH	7,7-8,1	7-8	6-9
4.	Перманганатная окисляемость, мг/л	11,6-11,9	8-5,6	5
5.	Фенолы, мг/л	0,094	0	0,001
6.	Нефтепродукты, мг/л	0,64-1,1	0,06-0,2	0,1
7.	АПАВ, мг/л	1,7	0,3	0,5
8.	Медь, мг/л	3,8-5,5	0,15-0,75	1
9.	Цинк, мг/л	4,8-5	2,9	5
10.	Кадмий, мг/л	0,176	0,11	0,001
11.	Железо, мг/л	0,54-0,73	0,15	0,3
12.	Марганец, мг/л	0,19	0,03	0,1
13.	Алюминий, мг/л	0,08-1,04	0,04	0,5
14.	Общее микробное число, ед/мл	160-180	5-10	50

↓ **Рис. 4.** Технологическая схема глубокой очистки природных вод средней мутности, содержащих антропогенные примеси.

1 – подача исходной воды; 2 – контактная камера хлопьеобразования; 3 – блок тонкослойного отстаивания; 4 – префильтр с плавающей загрузкой; 5 – система распределения озono-воздушной смеси; 6 – контактный резервуар; 7 – камера УФ-облучения; 8 – контактный осветлительно-сорбционный фильтр; 9 – устройство и система для приготовления и подачи сорбента; 10 – РЧВ; 11 – насос; 12 – подача раствора коагулянта; 13 – подача раствора флокулянта; 14 – подача раствора гипохлорита натрия; 15 – подача чистой воды на промывку; 16 – отвод промывной воды



дующей сорбцией продуктов озонлиза на активных углях; дает возможность работать в экономичном режиме, используя озон, ультрафиолет и сорбент только в случае необходимости.

Предложенные технологии с точки зрения их экологической и санитарно-гигиенической безопасности оценивались биотестированием воды на тест-объектах – пресноводных рачках *Daphnia magna* и *Ceriodaphnia dubia* с целью выявления ее токсичности. Исследовалась исходная вода, содержащая антропогенные примеси и прошедшая на разных стадиях очистку.

Острое токсическое воздействие определялось в течение 3 сут в нормальных лабораторных условиях ($T = +23\text{ }^{\circ}\text{C}$) и в условиях температурной перегрузки ($T = +36\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $+37\text{ }^{\circ}\text{C}$). В качестве примера в *табл. 8* представлены результаты токсикологических исследований. Биотестирование проб воды, обработанных озонem и ультрафиолетом, показало, что пробы, подвергавшиеся действию только озонem, не меняли токсичности в процессе обработки. Значение LC_{50} для этих проб равнялось $1/4$. Пробы, подвергавшиеся в дальнейшем комплексной обработке озонem и ультрафиолетом, характеризовались $LC_{50} = 1/16$. В процессе обработки токсичность воды изменялась незначительно. Оба вида обработки в данном режиме с разными концентрациями техногенных добавок не вызывали появления токсичных соединений.

Заключение

Полученные результаты исследований явились основой для определения параметров работы основных сооружений, входящих в состав каждой из предложенных технологических схем. Технологические

Таблица 8

Показатели токсичности исследуемой воды

№ п/п	Наименование пробы воды	ЛТ ₁₀₀ (час)				ЛТ ₅₀ (час)				ЛС ₅₀	ЛС ₀
		+23 °С		+37 °С		+23 °С		+37 °С		+23 °С	
		Д	Ц	Д	Ц	Д	Ц	Д	Ц	Д	
1.	исходная	3	2	2	1,5	2,5	1	1,5	1	1/8	1/16
	после префильтра	5	3	2,5	2,5	3,5	1,5	1,7	1,5	1/4	1/8
	после фильтра	28	24	20	15	15	10	4,5		1/2	1/4
2.	исходная	2,5	1,5	1,7	1,2	1,5	1	1,8	1	1/8	1/16
	после обработки озоном и ультрафиолетом	2	1,2	1,2	1	1	0,7	0,7	0,5	1/16	1/32
	после префильтра	2	1,5	1,5	1,2	1,2	1	1	1,7	1/8	1/16
	после фильтра	10	8	7	5,5	5	4	3,5	2,5	1/2	1/4

Примечание: Д, Ц – тест-объекты, соответственно, дафнии и чернодафнии; ЛТ₁₀₀ (час), ЛТ₅₀ (час) – время гибели всех и половины подопытных организмов в исследуемой воде; ЛС₅₀ – разбавление, при котором выживает 50 % тест-организмов; ЛС₀ – безвредное (не отличное от контроля разбавление исследуемой воды).

схемы, вошедшие в состав разработанного нами классификатора технологий очистки природных вод [4], следует рассматривать как базовые. Рекомендации к их внедрению на конкретном водоисточнике могут уточняться дополнительными экспериментальными изысканиями, проводимыми в наиболее неблагоприятные периоды года, когда качество воды в них существенно ухудшается под воздействием антропогенных факторов.

Литература

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в

воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (с изменениями на 28 сентября 2007 года). Утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27.4.2003.

3. Говорова Ж.М. Обоснование и разработка технологий очистки природных вод, содержащих антропогенные примеси. Дис. ... докт. техн. наук. – М.: ФГУП НИИ ВОДГЕО, 2004. 400 с.

4. Журба М.Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: в 3 т. Т. 2. Очистка и кондиционирование природных вод. Изд. 3-е, перераб. и доп.: Учебное пособие / М.Г. Журба, Л.И. Соколов, Ж.М. Говорова. М.: Изд-во АСВ, 2010. 552 с.

5. Журба М.Г. Предпроектные испытания инновационных технологий водоподготовки и их влияние на обоснование инвестиций / М.Г. Журба, О.Б. Говоров, Ж.М. Говорова. // Водоснабжение и канализация. 2010. № 3-4. С.64-69.



J.M. Govorova

WATER TREATMENT WITH ANTHROPOGENIC IMPURITIES

The research on bio pretreatment process, primary ozonation with co-processing of various oxidants in combination with UV irradiation, filtration through granular-fibrous layers and deep cleaning at the

sorption-clarifying filters has been presented. New and improved technologies for purification of natural waters containing anthropogenic impurities have been discussed.

Key words: intensification, anthropogenic impurities, biological pre-treatment, ozonation, oxidizers, clarifying-sorption filter

КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕНОПОЛИМЕРНЫХ НЕФТЯНЫХ СОРБЕНТОВ

На основании проведенных систематических исследований по сорбции нефти и нефтепродуктов с водной и грунтовой поверхности впервые дана классификация пенополимерных сорбентов по 14 основным признакам.

Рассмотрены их отличительные особенности по макроструктуре, объемной массе (кажущейся плотности), сорбционной емкости и методам получения.

Введение

Состояние проблемы. Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов на территории нефтедобывающих и транзитных стран стало обычным явлением, в результате которого все масштабнее становятся проблемы комплексного подхода к проведению мероприятий по очистке загрязненной водной или грунтовой поверхности. В этой связи предпринимаются различные механические, биологические и физико-химические методы очистки водной и грунтовой поверхности от нефти и нефтепродуктов. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому применительно к различным условиям ликвидации аварийных разливов может оказаться предпочтительным использование того или иного метода очистки. И чем больше будет набор вариантов по локализации и ликвидации аварийных разливов, тем больше будет возможностей для выбора метода очистки загрязненных участков. За последние годы значительно повысился интерес ученых и специалистов к разработке и использованию различных типов минеральных и синтетических сорбентов, а также весьма дешевых растительных отходов. Среди синтетических сорбентов наибольший интерес стали привлекать пенополимерные сорбенты (ПС). Их преимущество, на наш взгляд, достаточно очевидно и объясняется это прежде всего тем, что они изготавливаются, как правило, из вторичного полимерного сырья и обладают хорошими сорбционными характеристиками.

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

Решение проблемы. На основании проведенных нами систематических исследований по получению и изучению ПС можно констатировать, что эти материалы представляют собой гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердых и газообразных фаз, т.е. это двухфазные системы, сформированные из полимерной матрицы и относительно равномерно диспергированной в ней газовой фазы. Нами установлено, что объемная масса вспененных полимеров, полученных методом экструзии, регулируется в диапазоне от 15 до 800 кг/м³ с размером ячейки от 0,01 до 2 мм [1].

На базе целого ряда индивидуальных полимеров и их смесей нами было доказано, что номенклатура и сорбционные свойства ПС, полученных на их основе, весьма разнообразны [2-8]. Принимая во внимание, что до настоящего времени отсутствовали подобные обширные и углубленные систематические исследования по оценке сорбционных характеристик ПС, то должно быть понятным, насколько важно было провести их классификацию с учетом ряда факторов и обстоятельств, обуславливающих их разнообразие. При этом ПС не может быть классифицирован, как обычный строительный или упаковочный пеноматериал. В данном случае с учетом его сорбционных особенностей выдвигаются новые требования к пеноматериалу. Во-первых, принимая во внимание, что ПС используются для сорбции нефти и нефтепродуктов, то все они должны быть сшитыми для исключения возможности сильного набухания или растворения в агрессивных средах. Во-вторых, если сорбенты используются для сорбции нефтепродуктов с водной поверхности, то вдобавок к прочим требованиям они должны быть гидрофобными, обладать длительной плавучестью и преимущественно иметь закрытую-

* Адрес для корреспонденции: ibush@rambler.ru

чеистую макроструктуру. Если сорбенты используются для сорбции нефти и нефтепродуктов с твердой поверхности, то они должны обладать пористой структурой.

В ходе проводимых исследований нами было установлено, что сорбционная емкость ПС в значительной степени зависит от их объемной массы, морфологических особенностей макроструктуры, размера крошки, а также температуры окружающей среды и толщины нефтяной пленки. Но с сожалением следует отметить, что серьезные исследования в этом направлении в литературе практически отсутствуют. Объясняется это трудностью регулирования макроструктуры пенополимеров в процессе их переработки методами экструзии, прессования или литья под давлением.

В литературе в виде сводной таблицы приводятся отдельные отрывчатые сведения относительно сорбционных особенностей ряда пено- и порополимеров, которые не представляется возможным сопоставлять друг с другом по той простой причине, что отсутствуют данные относительно их объемной массы и диаметра ячеек макроструктуры [9-12]. Отсутствие возможности проведения сопоставительного анализа данных по сорбции пенополимерных, минеральных и других сорбентов в совокупности не позволяли прийти к разработке цельных теоретических подходов, касающихся интерпретации механизма и кинетических закономерностей сорбции. Весьма ограничены исследования по учету единовременного влияния на сорбционную емкость множества таких факторов, как температура среды, толщина нефтяного слоя, размер крошки, объемная масса ПС и морфологические особенности его макроструктуры.

Результаты и их обсуждение

В литературе имеются примеры обобщенной классификации сорбентов неорганической и органической природы, из растительных и синтетических материалов в единую схему [13-15]. Они содержат некоторые общие подходы, но имеются и существенные различия при оценке качественных и эксплуатационных свойств сорбентов. Так, например, в отличие от растительных и минеральных сорбентов в ПС должны приниматься во внимание такие качественные характеристики, как объемная масса и макроструктура, которые играют весьма существенную роль при оценке эффективности их использования. Такой обобщенный подход к классификации всех типов сорбентов не поз-

воляет проводить квалифицированный сопоставительный анализ, не раскрывает основной сути используемых материалов и не позволяет делать какие-либо выводы по конкретным направлениям их использования. Поэтому считаем, что будет правильно рассматривать ПС отдельно, классифицируя их по следующим *основным признакам*:

1. по назначению;
2. по составу исходного сырья;
3. по форме и внешнему виду;
4. по специальным свойствам;
5. по дисперсности;
6. по методу формования;
7. по характеру смачивания;
8. по плавучести;
9. по макроструктуре;
10. по объемной массе;
11. по жесткости;
12. по сорбционной емкости;
13. по кратности регенерации;
14. по преимущественному способу утилизации.

По назначению пенополимеры подразделяются на 4 типа:

- ◆ наносимые на водную поверхность для удаления нефтезагрязнений;
- ◆ наносимые на твердую поверхность для удаления нефтезагрязнений;
- ◆ загружаемые в фильтры для удаления объемных загрязнений воды;
- ◆ для изготовления боновых заграждений, предназначенных для локализации и ликвидации аварийных разливов на водной поверхности.

Разделение ПС на 4 типа по областям применения вполне обосновано и заключается в том, что первый тип гидрофобизированных сорбентов предназначен, в основном, для очистки нефтезагрязненной водной поверхности и используется преимущественно в виде крошки или гранул. При этом сорбенты характеризуются закрытоячеистой макроструктурой для обеспечения их длительной плавучести.

Для очистки загрязненной твердой поверхности (почва, грунт, бетон) используют, в основном, второй тип ПС – в виде матов, рулона, а при необходимости и крошки. При этом макроструктура сорбентов отличается, преимущественно, порозностью.

Весьма эффективно пенополимерные материалы используются в виде крошки и гранул в специальных фильтрах различных конструкций для объемной очистки нефтесодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих заводов и т.д.

И, наконец, известно использование пеноматериалов в качестве бонов, обеспечивающих локализацию нефтяных разливов на водной

поверхности. При этом боны могут быть совершенно различных конструкций и одновременно использоваться для сбора нефти и нефтепродуктов.

По составу исходного сырья ПС могут быть на основе:

- индивидуальных полимеров;
- смесей полимеров;
- наполненных пенополимерных композитов.

По форме и внешнему виду пеноматериалы подразделяются на штучные изделия (рулоны, маты, боны), а также на гранулы (крошки).

По специальным свойствам пенополимеры подразделяются:

- на магнитные;
- содержащие гидрофобизаторы;
- содержащие бактериальные культуры для биоразложения углеводородов.

Разработка и использование магнитных сорбентов начаты сравнительно недавно и предназначены исключительно для применения в труднодоступных местах, которые далее извлекаются из очищенной поверхности специальными магнитными ловушками.

Гидрофобизированные ПС применяются исключительно для очистки водной поверхности. При этом введение в состав сорбента битума или нефтяного масла повышает его водоотталкивающие свойства и селективность сорбции по нефти и нефтепродуктам.

Использование ПС, содержащих в своих ячейках и порах иммобилизованные нефтеокисляющие бактерии, способствует ускорению разложения нефтепродуктов в почве до простейших соединений.

По дисперсности подразделяются на:

- мелкодисперсные порошки;
- крупнодисперсные – крошка, гранулы, хлопья.

Мелкодисперсные порошки в основном применяются в качестве сорбентов в хроматографии для сорбции паров и газов. Крупнодисперсные – преимущественно для сорбции нефти и нефтепродуктов на загрязненных участках.

По методу формования на:

- экструзионные;
- прессованные;
- литые.

По характеру смачивания подразделяются на:

- гидрофильные;
- гидрофобные;

Гидрофильные сорбенты хорошо зарекомендовали себя при проведении исследований по сорбции тяжелых металлов из водного пространства [16]. В этом случае, наоборот, требуется, чтобы вода с растворенными тяжелыми металлами легко диффундировала в полимерный объем.

Ключевые слова:

пенополимерный сорбент, объемная масса, сорбционная емкость, макроструктура

В состав гидрофобных сорбентов входит гидрофобизатор, что способствует небольшому содержанию воды (3-5 % масс) в сорбированной нефти.

По плавучести:

- высокой плавучести (более 100 ч);
- ограниченной плавучести (2- 100 ч);
- низкой плавучести (до 2 ч).

На водной поверхности, как правило, используют сорбенты, обладающие высокой плавучестью, достаточной для осуществления всех операций по сорбции, сбору, регенерации и повторному использованию. При этом плавучесть определяется содержанием закрытых ячеек в макроструктуре сорбента, которые подобно поплавку удерживают его на поверхности воды. Важно также, чтобы после регенерации эти закрытые ячейки не разрушились и продолжали выполнять свою функцию по обеспечению плавучести сорбента.

По макроструктуре различают:

- поропласты;
- пенопласты.

Поропласты характеризуются сквозными порами, типа поролон, а пенопласты имеют закрытоячеистую структуру, придающую материалу плавучесть, жесткость и прочность. Пенопласты используются преимущественно на водной поверхности, а поропласты на твердой поверхности.

По объемной массе ПС подразделяются на:

- легкие;
- средние;
- тяжелые.

Легкие ПС характеризуются объемной массой в пределах 15-80 кг/м³, средние свыше 80 до 350 кг/м³, а тяжелые свыше 350 кг/м³. Нами установлено, что высокая сорбция нефти и мазута достигается преимущественно на легких ПС, нефтяных масел – на средних, а дизельного топлива и бензина – на тяжелых ПС.

По жесткости ПС подразделяются на:

- мягкие, которые изготавливаются на базе вспененных резин и различных эластомеров;
- полужесткие изготавливаются на основе эластопластов. При этом жесткость этого материала можно регулировать варьированием соотношения термопласт-эластомер в составе композиции;
- жесткие с ячеистой макроструктурой получают, как правило, на основе термопластичных аморфных и кристаллических полимеров.

По сорбционной емкости на водной поверхности различают сорбенты:

- с низкой сорбционной способностью, ниже 5 кг/м³.
- со средней сорбционной емкостью, 5–15 кг/м³;

◆ с высокой сорбционной способностью, свыше 15 кг/кг.

Как отмечалось выше, сорбционная емкость сорбента зависит от множества факторов – типа сорбата, объемной массы сорбента, температуры среды, толщины нефтяного слоя, размера крошки. Поэтому для сопоставительного анализа свойств и оценки максимально возможной сорбционной емкости того или иного сорбента эксперименты необходимо проводить в идентичных условиях: комнатной температуре (298 К), толщине пленки нефти 1 мм, размере крошки 5–10 мм. По кратности регенерации различают сорбенты:

- ◆ одноразового использования;
- ◆ многократного использования.

Из сорбентов многократного использования сорбат удаляют 3 методами:

- ◆ в процессе отжима на центрифуге (гранулы, крошки) или отжимных валках (маты и листовые поролон);
- ◆ в результате термической отгонки;
- ◆ отмывкой растворителями.

Первый метод широко используется в процессе регенерации ПС. Вторым и третьим методом используют в том случае, когда использование метода центрифугирования для регенерации сорбента не представляется возможным. Кроме того, использование высокой температуры для выпаривания нефтепродуктов не всегда приемлемо для ПС, которые, как известно, имеют относительно низкую температуру плавления.

Третий метод с использованием растворителей для отмывки сорбата из сорбента является дорогостоящим и не оправдывающим расходы на выделение сорбата.

По преимущественному способу утилизации отработанные ПС:

- ◆ используют в качестве добавок к асфальту или битумным композициям;
- ◆ сжигают в печах при высокой температуре, свыше 1273 К;
- ◆ отправляют на свалку или захоронение.

Безусловно, все сорбенты после длительного и многократного использования должны каким-то образом подвергаться утилизации. Использование их в качестве добавок к дорожному битуму в строительных работах весьма эффективно. Но для специалистов по дорожным работам и кровельным битумным покрытиям использование отработанных сорбентов в качестве добавок к дорожному битуму не представляет особого интереса, так как они не рискуют что-либо менять в своей стандартной технологии. Кроме того, несовершенство нормативно-правовой базы и стандартов, позволяющих в определенных пропорциях использовать отработанный

сорбент в битумной композиции, еще более затрудняет возможность их утилизации этим способом [13-15].

Наиболее часто используемым способом является сжигание отработанных сорбентов в топках при высокой температуре (1273 К) в результате, которого можно исключить образование токсичных продуктов неполного окисления высокомолекулярных органических составляющих полимерных сорбентов.

Третий вариант утилизации отработанных сорбентов путем захоронения в специальных полигонах применяется в тех случаях, когда не представляется возможным использовать первые два варианта.

Заключение

Таким образом, классификация нефтесобирающих сорбентов дает возможность подбора и использования пенополимерных материалов. Становится очевидным, что сорбенты должны изготавливаться в соответствии с назначением. Только в этом случае можно говорить о гарантированной и до конца продуманной схеме проведения комплекса мероприятий по локализации и очистке нефтезагрязненной поверхности.

Литература:

1. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния технологических параметров экструзии на макроструктуру пенополимеров / Ю.Н. Кахраманлы, М.Ю. Алыев, Л.А. Юзбашева, М.Р. Пашаев // Азербайджанский химический журнал, 2010. № 3. С. 102-107.
2. Кахраманлы Ю.Н. Однокомпонентные интегральные пенополимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с водной поверхности // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2010. № 3. С. 38-43.
3. Кахраманлы Ю.Н. Современные пенополимерные сорбенты для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов // Вода: химия и экология. 2010. № 12. С. 35-40.
4. Кахраманлы Ю.Н. Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности сорбентами на основе пенополистирола // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 392 – 396.
5. Кахраманлы Ю.Н. Сорбционные характеристики сорбентов на основе пенополивинилхлорида / Ю.Н. Кахраманлы, Р.Ш. Гаджиева // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 6. С. 36-40.

6. Кахраманлы Ю.Н. Особенности сорбции нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси ПЭ с АБС-пластиками // Вода: химия и экология. 2012. № 1. С. 65-70.
7. Кахраманлы Ю.Н. Закономерности сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси полипропилена и СКЭПТ / Ю.Н. Кахраманлы, А.Г. Азизов, Э.А. Ахундов, С.А. Мустафаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2011. № 3. С. 25-29.
8. Кахраманлы Ю.Н. Пенополиуретан – сорбент для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов / Ю.Н. Кахраманлы, Л.Н. Юзбашева, Г.М. Фараджев // Азербайджанский химический журнал. 2011. № 2. С. 67-72.
9. Сироткина Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 359-377.
10. Ануфриева Н.М. Исследование пенополиуретана как средства удаления нефти с поверхности водоемов / Н.М. Ануфриева, М.П. Нестерова // Водные ресурсы. 1976. № 4. С. 149-154.
11. Веприкова Е.В. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н.В. Чесноков, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов // J. Federal University. Chemistry. 2010. № 3. P. 285-304.
12. Консейсао А.А. Применение сорбента «Dulromabsorb» для сбора нефтепродуктов с мест аварийных разливов / А.А. Консейсао, Н.А. Самойлов, Р.Н. Хлесткин // Экологическая и промышленная безопасность. 2006. № 12. С. 140-143.
13. Аренс В.Ж. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений / В.Ж. Аренс, А.З. Саушин, О.М. Гридин. А.О. Гридин. М., РАЕН, Интербук. 1999. 240 с.
14. Аренс В.Ж. Нефтяные загрязнения: как решить проблему / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин, А.Л. Яншин // Экология и промышленность России. Сентябрь 1999. С. 33-36.
15. Гридин О.М. Как выбирать нефтяные сорбенты // Экология и промышленность России. Декабрь 1999. С. 28-33.
16. Кахраманов Н.Т. Использование пеноматериалов для очистки воды от тяжелых металлов. Проблемы и решения / Н.Т. Кахраманов, Р.Ш. Гаджиева // Материалы 12-ой междунар. науч.-практич. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». С.-Петербург: Изд-во Политехнич. университета 2011. Т. 1. С. 282-284.



Yu.N. Kahramanly

CLASSIFICATION OF FOAM-POLYMER OIL SORBENTS

On the basis of systematic studies on the oil sorption from water and soil a classification of foam-polymer oil sorbents to 14 main characters have been presented for

the first time. The features of the macrostructure, the bulk mass (apparent density), the sorption capacity and methods of preparation have been described.

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

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РАЗЛИЧИЯ В УСТОЙЧИВОСТИ

к абиотическим факторам некоторых изоферментов **КОСТИСТЫХ РЫБ**

Работа посвящена изучению функциональных различий в устойчивости некоторых изоферментов черноморско-каспийской тюльки (кильки) *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) (*Clupeiformes*, *Clupeidae*) из Рыбинского водохранилища. Установлено, что аллозим Ldh-A100 обладает более высокой устойчивостью к абиотическим факторам. Регуляция ферментативной активности других ферментов происходит не только за счёт различий между аллозимами, но и путём изменения ферментативной активности отдельных локусов.

Введение

Со времени появления теории адаптаций изучение приспособлений к среде происходит на всех уровнях организации живых систем. Однако, если изучение адаптаций на анатомическом или физиологическом уровне, как правило, связано с исследованием внешних проявлений, то генетико-биохимические изменения большей частью адаптивны на уровне основных метаболических функций и поэтому макроскопически не проявляются. Поскольку метаболическая активность организмов строго зависит от ферментных систем, то процессы адаптаций должны сводиться к тому, чтобы функции макромолекул были такого типа и осуществлялись с такими скоростями, при которых жизненные процессы протекали бы на уровне, достаточном для поддержания гомеостаза [1].

Почти все ферменты и другие белки в живых организмах представлены в виде множественных молекулярных форм (изоферментов). В случае установленной генетической детерминации изоферментов их называют аллозимами. Аллельная изменчивость белков лежит в основе широко распространен-

ного в природе биохимического полиморфизма. Селективное значение аллелей различных генетических локусов, как правило, связано с конкретными физиологическими преимуществами продуцируемых аллозимов в данных условиях. Это осуществляется как путём изменения соотношения аллельных вариантов, так и путём регуляции их активности [2].

Для определения причин возникновения и длительного поддержания в популяциях высокого уровня белкового полиморфизма желательным является определить функциональные отличия между изоферментами. Кроме того, изучение особенностей внутриклеточного метаболизма и генетической детерминации этих процессов позволяет определить стратегию генетико-биохимических адаптаций животных к изменяющимся условиям среды, что вносит существенный вклад в формирование общей теории адаптации животных.

В качестве объекта для изучения механизмов генетико-биохимических адаптаций в природных условиях могут служить активно саморасселяющиеся виды. Особый интерес среди вселенцев представляют рыбы, так как расширение их ареала часто связано со значительным изменением многих химических (соленость, pH) и физических (освещенность, температура) факторов. Среди рыб феноменальную скорость расширения ареала демонстрирует черноморско-каспийская тюлька *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840). Естественно-историческим ареалом черноморско-каспийской тюльки являются Азовское, Каспийское моря, опресненные части Черного моря и нижние участки рек Понто-Каспийского бассейна [3]. После создания каскада водохранилищ на крупных реках бассейна тюлька широко расселилась

Д.П. Карабанов*,

кандидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод Российской академии наук

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

по водохранилищам рек Волга, Дон и Днепр. По р. Волга она за довольно короткий период (40–50 лет) продвинулась на север вплоть до Белого озера. Несомненно, что успешное заселение речных водохранилищ, в том числе северных, обусловлено эвригалинностью и эвритермностью данного вида. К примеру, северокаспийская тюлька способна нереститься (один из критических периодов онтогенеза) при температурах от 10 °С до 24 °С в диапазоне солености 0–15 ‰. Однако оптимальными нерестовыми температурами являются 17–19 °С, что подчеркивает филогенетически теплолюбивый статус вида [4]. Имеются данные об уровне общей амилолитической активности, различающейся в материнских и приобретенных частях ареала *C. cultriventris* [5], и связи биохимического полиморфизма с минерализацией среды обитания конкретной популяции [6]. Эти данные могут свидетельствовать о возникновении сложных физиологических адаптаций у рыб в новообразованных северных популяциях тюльки.

Эврибионтность любого организма во многом определяется широкими оптимумами тканевого и внутриклеточного метаболизма [7] и нередко высокими уровнями генетического разнообразия [8]. Переход морского вида к обитанию в пресных водах должен вести к значительным изменениям в системах осморегуляции и азотистого обмена. Морские костистые рыбы – типичные аммонотелические организмы, но способные выдерживать значительные концентрации карбамида в тканях (хотя и в несравненно меньших концентрациях, чем хрящевые рыбы). Также, предположительно, физиологические и биохимические оптимумы черно-

Ключевые слова:

*Clupeonella
cultriventris*,
изоферменты,
абиотические
факторы,
адаптация

морско-каспийской тюльки, в том числе на внутриклеточном уровне, должны быть характерными для теплолюбивых видов.

Материалы и методы исследования

При вселении тюльки в пресноводные водоёмы произошло изменение качественного состава среды обитания гидробионта и связанное с этим изменение физиологических характеристик ферментов. Для изучения селективности продуктов аллелей – маркеров пресноводных тюлек, были проведены эксперименты *in vitro* по влиянию солей, карбамида и температуры на изоферменты черноморско-каспийской тюльки.

Основным методом исследования был PAGE – диск-электрофорез полипептидов в полиакриламидном геле (PAG) с использованием концентрирующего 4 % PAG, разделяющего 7 % PAG на трис-EDTA-боратном буфере с pH 7,2 [9] при направлении электрофореза от катода к аноду [10] с последующим субстратспецифичным окрашиванием по стандартным методикам [11]. Анализ активности изоферментов проводили по электрофоретическим трекам с использованием пакета RFLPscan Plus v. 3.12 (CSP Inc.). Графическое представление материалов и статистический анализ проводился с использованием пакета STATISTICA v.6 (StatSoft, Inc.). В серии экспериментов *in vitro* использованы следующие внутриклеточные ферменты белых скелетных мышц тюльки из популяции Рыбинского водохранилища: лактатдегидрогеназа (LDH, К.Ф. 1.1.1.27), α -глицерофосфатдегидрогеназа (α -GPD, К.Ф.



1.1.9.5), аспартаминотрансфераза (ААТ, К.Ф. 2.6.1.1), 2-нафтилацетатзависимая эстераза эфиров карбоновых кислот (β -EST, К.Ф. 3.1.1.x). Общая схема экспериментов представлена на *рис. 1*.

В первой серии экспериментов было изучено влияние различных концентраций хлорида натрия и сульфата магния, а также их совместного воздействия. Общая схема эксперимента показана на *рис. 1 а*. Образцы тканей от каждой особи (3 повторности по 5 индивидуальных проб в каждой) разделялись на 4 равные порции, одна из которых шла в качестве контроля, остальные поступали в эксперимент. Образцы размером около 5 мм³ помещались в мешочки из диализной трубки ServaPor 4023, размер пор которой гарантированно не пропускает макромолекулы. Мешочки помещались в индивидуальные резервуары с заданной концентрацией солей (1,5 % и 3 % по действующему агенту) и инкубировались 15 мин. при +4 °С при постоянном перемешивании. Далее мешочки извлекались и отмывались от солей в течение 30 мин в физиологическом растворе. Контрольный образец всё это время находился в диализном мешочке в физиологическом растворе Рингера в модификации Кребса-Хенселейта для холоднокровных [9], что было обосновано после ряда экспериментов как обеспечивающее наибольшую сохранность ферментов. Общие потери в контрольном образце по сравнению с нативными тканями составляли не более 7 %, что позволяет рекомендовать этот раствор для биохимических и физиологических экспериментов для рыб *in vitro*. Далее образцы подвергались стандартной процедуре PAGE с последующей денситометрической обработкой электрофореграмм.

Во второй серии экспериментов было изучено влияние различных температур на ферментативную активность водорастворимых белков тюльки. Общая схема эксперимента показана на *рис. 1 б*. За основу были взяты работы [2, 12]. Всего было изучено 3 повторности по 5 индивидуальных проб в каждой. Образцы тканей от каждой особи разделялись на 6 равных порций, одна из которых шла в качестве контроля, остальные поступали в эксперимент. Образцы размером около 5 мм³ помещались в пластиковые микропробирки с экстрагирующим раствором сахарозы. Контрольный образец выдерживался при температуре стандартной пробоподготовки (+4 °С), остальные подвергались нагреванию в течение 15 мин на водяной бане с конвекцией БВ-5 при заданной температуре. Время инкубации вычислялось эмпирически – за этот промежуток ткани

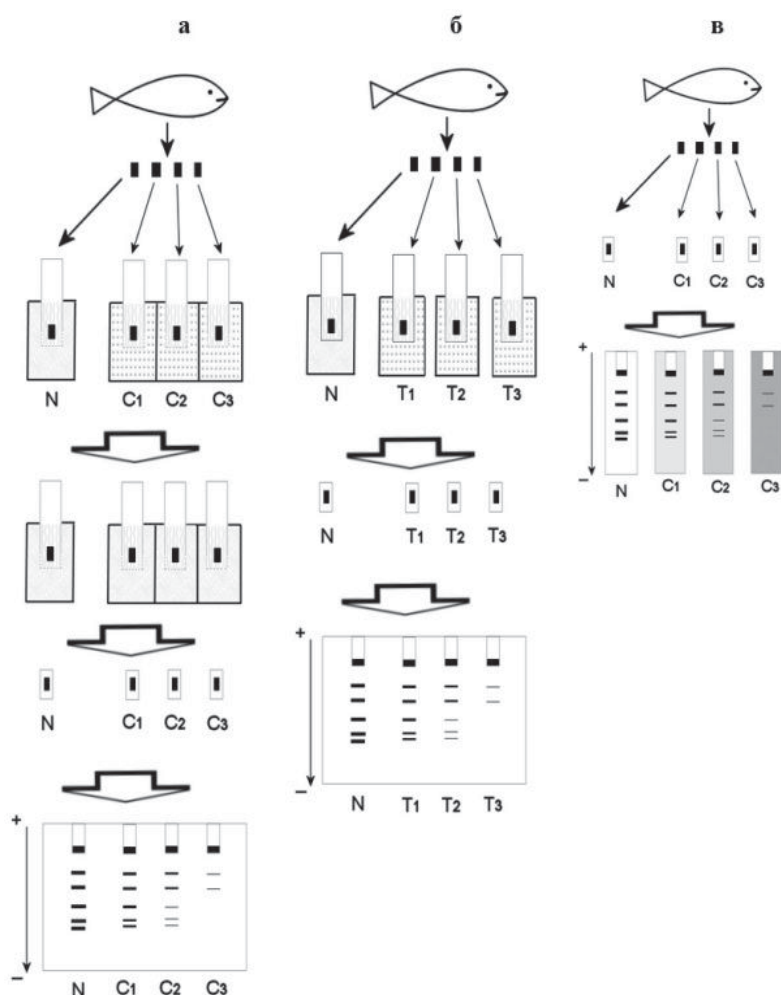


Рис. 1. Схема биохимических экспериментов *in vitro* по воздействию различных концентраций неорганических солей (а), температурной устойчивости (б) и различных концентраций карбамида (в) на изоферменты черноморско-каспийской тюльки. Пояснения в тексте.

успевали равномерно прогреться до заданной температуры, но не наступала необратимая коагуляция белков. Было изучено влияние ряда температур: +20 °С, 35 °С, 50 °С, 65 °С, 80 °С. После экспериментов образцы подвергались стандартной процедуре PAGE с последующей денситометрической обработкой электрофореграмм.

В третьей серии экспериментов исследовалось влияние различных концентраций карбамида на ферменты тюльки. За основу была взята работа [2]. Всего было изучено 3 повторности по 10 индивидуальных проб в каждой. Образцы тканей от каждой особи разделялись на 4 равных порций, одна из которых шла в качестве контроля, остальные поступали в эксперимент. Контрольные образцы подвергались обычной процедуре PAGE. Другие три повторности независимо исследовались методом PAGE, при котором в концентрирующий и разделяющий гели, а также

в экстрагирующий раствор добавлялся карбамид до концентрации 2 М, 4 М и 6 М соответственно для каждой повторности (рис. 1 в). При изучении особенности резистентности изоферментов черноморско-каспийской тюльки к высоким концентрациям карбамида *in vitro* полученные результаты сравнивались с таковыми у типичного пресноводного обитателя – синца *Abramis ballerus* Рыбинского водохранилища.

Результаты и их обсуждение

У черноморско-каспийской тюльки во фракции белков водорастворимых белых скелетных мышц имеются продукты двух локусов лактатдегидрогеназы – Ldh A и B, причём locus A представлен двумя аллельными вариантами A100 и A'120 (рис. 2 а). Молекула фермента α -GPD – димер, продукты обоих локусов независимо

комбинируются друг с другом, в связи с чем идентификация изоформ крайне затруднена. В целом число аллелей, характерных для данного локуса, равно 3-4 [2]. Разделение изоферментов α -GPD в последовательной серии концентраций PAG (4-10 %) позволило разделить скрытые электроморфы в гибридных зонах между локусами α -GPD A и B, один из которых, вероятно, константно гетерозиготен либо дуплицирован (рис. 2 б). В области активности фермента β -EST у черноморско-каспийской тюльки выделяются три зоны EST-I, II, III (по увеличению подвижности к аноду, рис. 2 в). Лocus β -Est-2 представлен двумя аллельными вариантами a*41 и a*45. При исследовании электрофоретических вариантов ААТ у черноморско-каспийской тюльки в водорастворимой фракции белых скелетных мышц у исследованных особей отмечена активность зоны с относительной электрофоретической подвижностью Rf 31 (рис. 2 г).

Для всех исследованных ферментов при повышении температуры отмечено снижение общей ферментативной активности, однако у различных ферментов имеются свои особенности этого процесса. В порядке возрастания теплоустойчивости исследованные ферменты распределились в следующей последовательности – ААТ, α -GPD, β -EST, LDH (рис. 3).

Для ААТ характерна линейная зависимость снижения ферментативной активности при повышении температуры (рис. 2 б). Все основные изоферменты β -EST при температуре 5 °С имеют практически одинаковую активность. Однако при повышении температуры до 35 °С в значительной степени репрессируются наиболее подвижные изоферменты β -Est-2, а изоферменты фракции β -Est-1 снижают свою активность на 30-60 % (у различных особей) (рис. 4 а). Однако этот процесс компенсируется возрастанием активности изоферментов β -Est-3, за счёт чего суммарная эстеразная активность снижается незначительно (рис. 3 в, е). Этот компенсационный механизм работает вплоть до повышения температуры до 50 °С. Начиная с 65 °С, как правило, все изоферменты β -EST инактивируются. В целом, подобная картина зависимости изменения эстеразной активности от температуры была описана ранее [12] для палевого нотрописа *Notropis stramineus*. Более сложная зависимость наблюдается для изоферментов α -GPD (рис. 3 г). Эти изоферменты мы разделяем на две условные группы, обозначенные «южная» (четыре изофермента с Rf 44, 49, 52, 57) и «северная» (три изофермента представлены наиболее подвижными (Rf 61, 67) и наименее подвиж-

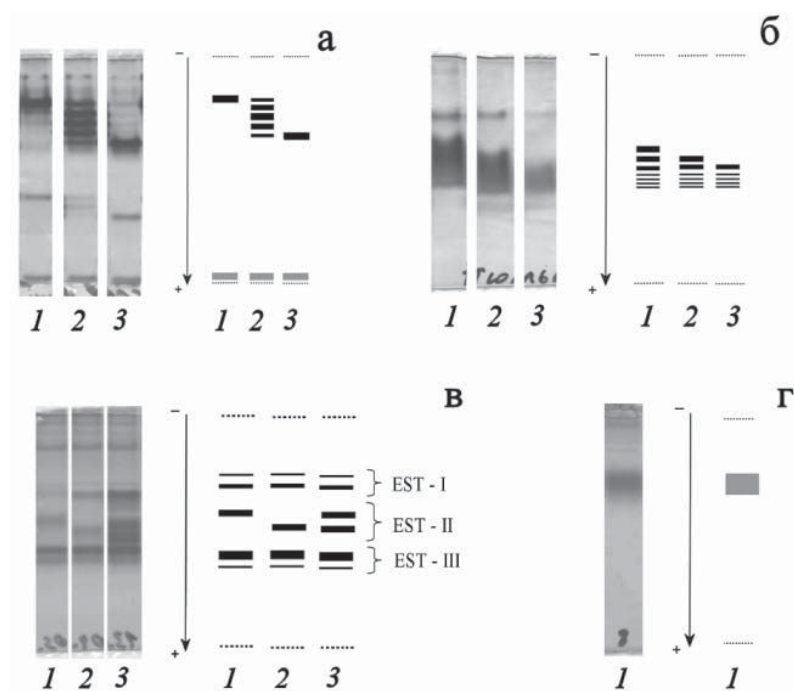
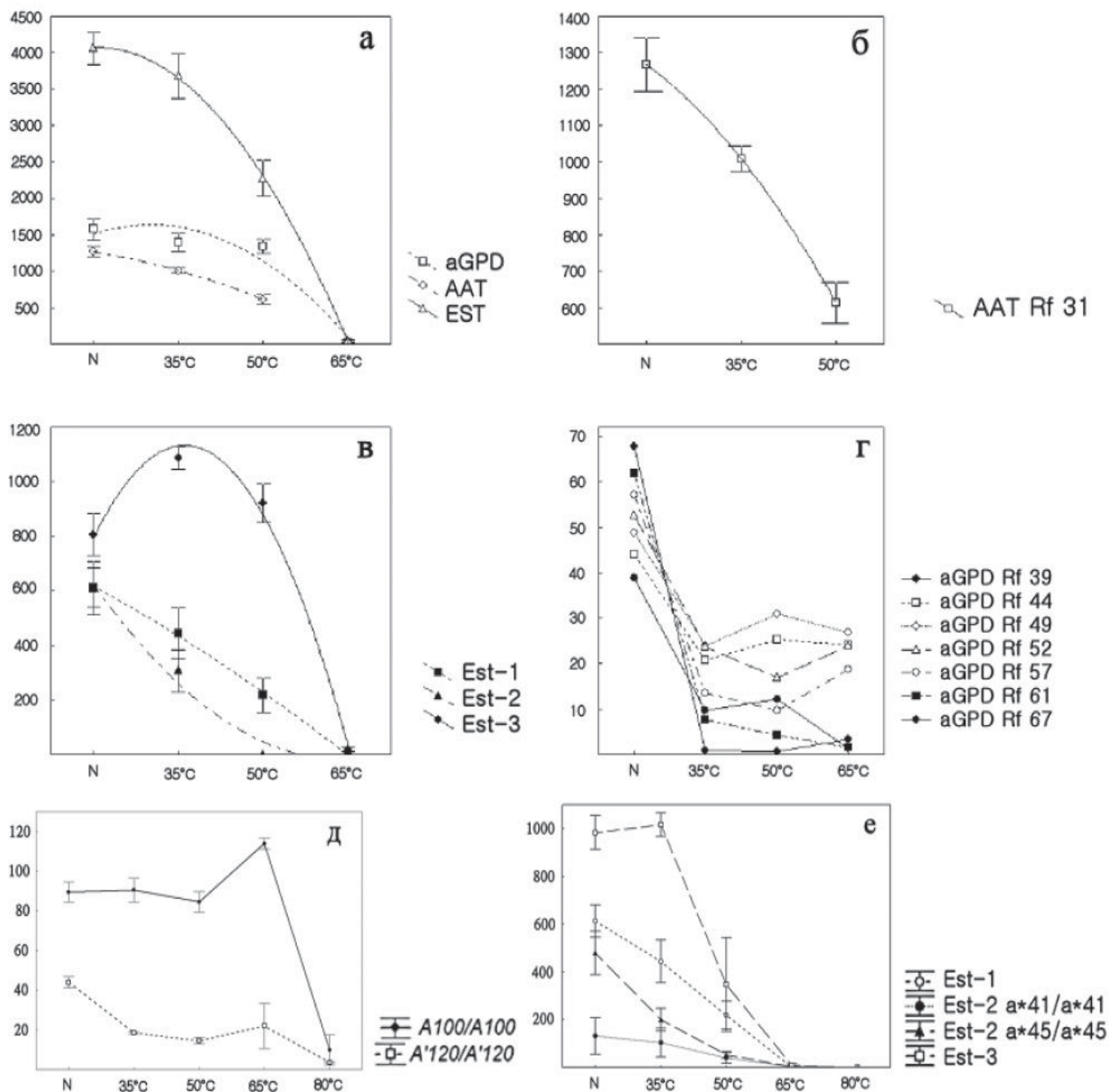


Рис. 2. Электрофореграммы изоферментов *Clupeonella cultriventris*.

а – спектр LDH: 1 – гомозиготы по локусу Ldh-A100, 2 – гетерозиготы A100/A'120, 3 – гомозиготы по локусу Ldh-A'120. Наиболее быстрая по отношению к катоду зона представлена гомотетрамерами Ldh-B₄ (аллельных вариантов по локусу B не выявлено). В центральной части электрофореграммы видны гибридные молекулы между продуктами локусов A и B. **б** – спектр изоформ α -GPD: 1- вариант A¹A²B¹B¹; 2 – вариант A¹A²B²B²; 3 – вариант A¹A²B³B³. **в** – изоферменты β -Est: EST I, II, III – условно выделенные группы зон эстеразной активности; 1 – гомозиготы по локусу Est-2 a*41/a*41; 2 – гетерозигота Est-2 a*41/a*45; 3 – гомозиготы Est-2 a*45/a*45. **г** – зона активности ААТ (Rf 31).



ными (Rf 39) фракциями). Это особенно заметно при рассмотрении активности ферментов при сублетальной температуре (65 °C). Изоферменты «южной» группы более активны при высокой температуре (45-60 °C), а изоферменты «северной» группы – при пониженных температурах (5 °C). Изоферменты «южной» группы являются гетерополимерами, чем, по-видимому, и объясняется их повышенная толерантность к высоким температурам.

Продукты аллеля лактатдегидрогеназы-A Ldh-A100 демонстрируют большую теплоустойчивость, чем аллозимы Ldh-A'120, однако и продукт аллеля Ldh-A'120 сохраняет, хоть и в меньшей степени, свою активность во

Рис. 3. Изменение активности изоформ изученных ферментов при повышении температуры. А – изменение суммарной ферментативной активности; б – линейная зависимость снижения ферментативной активности ААТ; в – компенсационный механизм поддержания нормального уровня эстеразной активности за счёт увеличения активности термоустойчивого компонента; г – распределение активности изоформ -GPD при повышении температуры на «северную» (темные маркеры) и «южную» (светлые маркеры) группы. Различия в теплоустойчивости индивидуальных аллозимов Ldh-A (д) и -Est (е) черноморско-каспийской тюльки. Здесь и далее: по оси абсцисс – активность изоферментов в норме (N) и при различной интенсивности фактора (здесь – температура). По оси ординат – ферментативная активность, выраженная через относительную оптическую плотность, D. На рисунках показано стандартное отклонение при $p=0,05$.

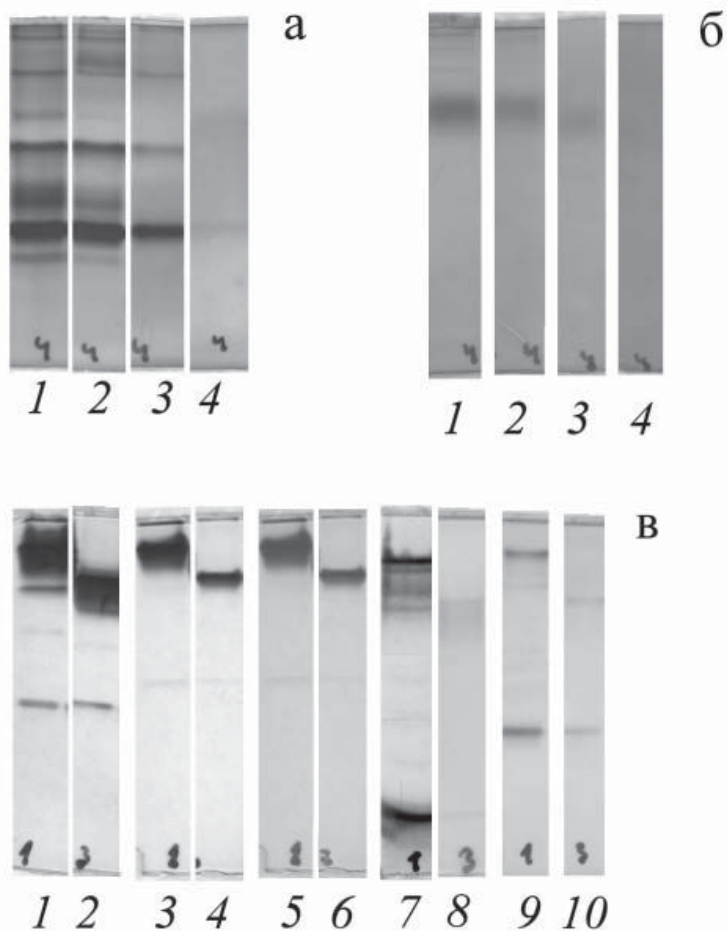
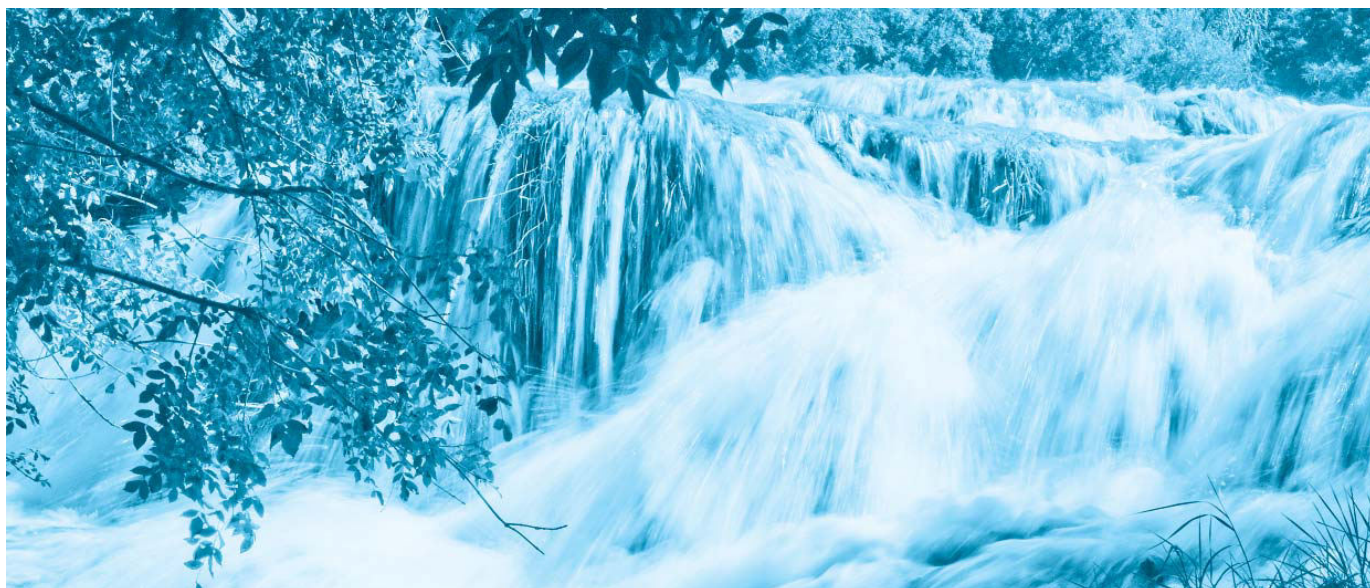


Рис. 4. Примеры некоторых электрофореграмм проведенных экспериментов. **а** – изменение активности изоформ β -Est при повышении температуры (1 – норма, 2 – 35 °C, 3 – 50 °C, 4 – 65 °C). **б** – Изменение активности ААТ при различных концентрациях карбамида (1 – норма, 2 – 2 М, 3 – 4 М, 4 – 6 М). **в** – Влияние NaCl и $MgSO_4$ на аллозимы лактатдегидрогеназы-А, гомозигота *Ldh-A100/A100* (1 – норма; 3 – NaCl 1,5 % р-р; 5- NaCl 3 % р-р; 7- $MgSO_4$ 1,5 % р-р; 9 – $MgSO_4$ 3 % р-р) и гомозигота *Ldh-A120/A120* (2 – норма; 4 – NaCl 1,5 % р-р; 6 – NaCl 3 % р-р; 8 – $MgSO_4$ 1,5 % р-р; 10 – $MgSO_4$ 3 % р-р).

всём температурном диапазоне (рис. 2 д). В динамике изменения активности при повышении температуры этих изоферментов также наблюдаются существенные различия. Так, гомозиготы лактатдегидрогеназы-А *A100/A100* незначительно изменяют свою активность при повышенных температурах, тогда как для их альтернативных гомозигот характерно сильное равномерное снижение активности при повышении температуры. Вероятно, такие отличия связаны с приспособленностью продуктов аллеля *Ldh-A100* к функционированию в условиях повышенных температур. Это предположение косвенно подтверждается более высокой частотой встречаемости *Ldh-A100* в южных популяциях тюльки. Аналогичная связь между генотипом особей и устойчивостью к повышенным температурам описана для чёрного окуня *Micropterus salmonoides* [13].

При воздействии карбамида на изоферменты синца *A. ballerus* уже при 2 М концентрации полностью репрессировались все изученные ферментные системы. Изоферменты тюльки показали большую устойчивость к карбамиду, сохраняя остаточную активность даже при 4 М концентрации (рис. 5). Самыми устойчивыми оказались изоферменты β -EST – даже при концентрации карбамида в 2 М суммарная активность снижается не критически. Наибольшая роль в этом процессе принадлежит фракции Est-3. При дальнейшем повышении концентрации карбамида все эстеразы снижают активность в разы, хотя для фракции Est-1 характерно сохранение остаточной активности даже при концентрации 6 М (рис. 5 б). Остальные три фермента показали гораздо меньшую устойчивость к карбамиду. Для ААТ (рис. 4 б, рис. 5 а) характерна линейная зависимость сни-



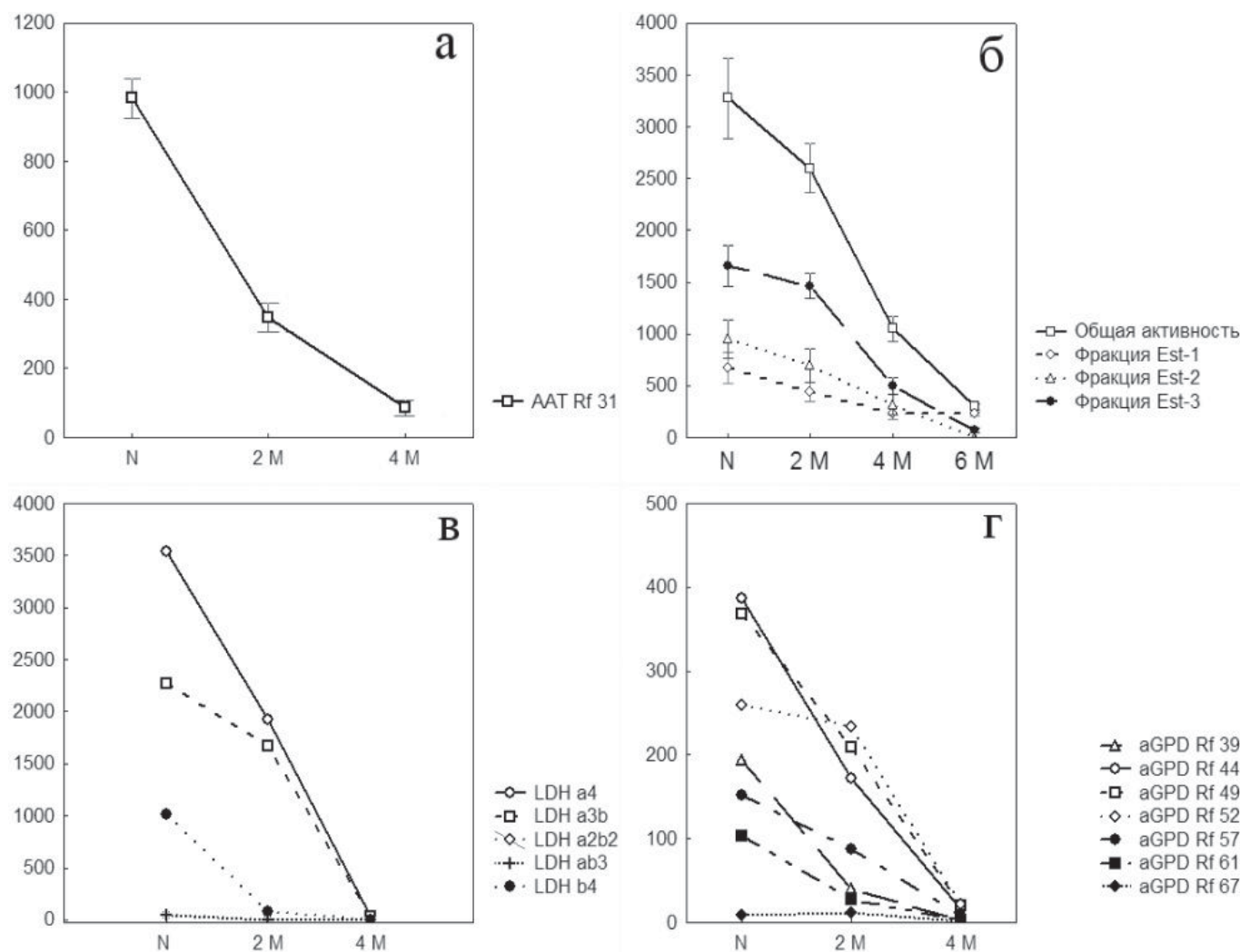
жения ферментативной активности при повышении концентрации агента. Лактатдегидрогеназа является тетрамером, большую толерантность к агенту демонстрируют формы, содержащие субъединицу лактатдегидрогеназы-А (рис. 5 в), причём при снижении ее доли устойчивость всего фермента снижается. Среди множественных форм α -GPD выделить общие черты реакции на карбамид не удалось, можно лишь отметить, что в данном случае имеются примеры форм и с высокой, и с низкой толерантностью (рис. 5 г).

В результате экспериментов *in vitro* установлены существенные различия от воздействия активных агентов – SO_4^{2-} ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и Cl^- (NaCl) на экспрессию изоферментов Ldh-A. Во всех случаях отмечается достоверное снижение активности и увели-

чение времени окрашивания электрофоретических треков всех изученных аллозимов (рис. 6). При повышении концентрации соответствующего агента негативные эффекты от «просаливания» увеличиваются. Можно отметить общую закономерность: происходит репрессия всех аллоформ, при этом число изоферментов не изменяется (рис. 4 в). Для лактатдегидрогеназы-А характерно значительное репрессирование для гетерополимеров, в отличие от гомополимеров. Возможно, данный эффект объясняется разрушением водородных связей, относительно более слабых в гетеротетрамере, и сопряженным с этим нарушением четвертичной структуры фермента [14].

Для всех изученных изоферментов добавление как индивидуальных солей, так и их смесей в инкубационную среду (в нелетальных концентрациях) увеличивает скорость окрашивания. Это явление, вероятно, связано с повышением концентрации катионов (Mg^{2+} и Na^+), необходимых для работы ферментов. Ион металла связывается с ферментом в аллостерическом центре, в результате чего происходит изменение электрического заря-

Рис. 5. Изменение активности изоформ изученных ферментов при различных концентрациях карбамида. **А** – ААТ, **Б** – β -EST, **В** – LDH, **Г** – α -GPD. По оси абсцисс – активность изоферментов в норме (N) и при различных концентрациях карбамида (2 М и 4 М).



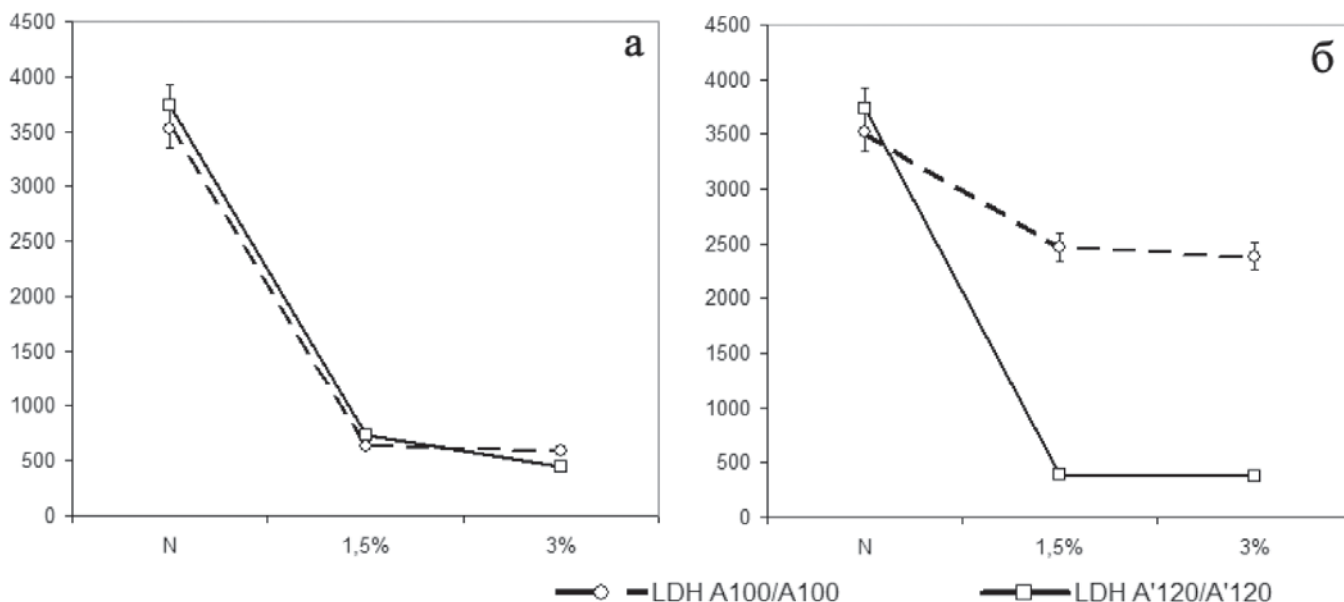


Рис. 6. Влияние NaCl (а) и MgSO₄ (б) разной концентрации (1,5 % и 3 %) на аллозимы лактатдегидрогеназы-А черноморско-каспийской тюльки.

да полипептидной глобулы или изменение взаимной ориентации разных участков молекулы белка (или окружающих молекул) [14]. Для аллелей Ldh-A установлена следующая закономерность: продукты аллеля Ldh-A100 гораздо более устойчивы к воздействию хлоридов, чем продукты варианта Ldh-A'120 (рис. 6). В свою очередь, гомотетрамеры Ldh-A'120 несколько более устойчивы к воздействию сульфат-ионов. Вероятно, данная физиологическая адаптация связана с изменением ионного баланса рыбы – продукты аллеля Ldh-A100 более приспособлены к работе в условиях повышенной минерализации в морях с высокой хлоридностью воды, а продукты аллеля Ldh-A'120 адаптированы для работы в условиях пресных вод.

Заключение

Представленные данные показывают, что в большинстве случаев аллельные продукты некоторых генетических локусов черноморско-каспийской тюльки отличаются друг от друга по функциональным особенностям, в частности по устойчивости к абиотическим факторам. По-видимому, эти различия оказываются тесно скоррелированы с условиями существования рыб, определяя географическую изменчивость частот аллелей в пределах ареала [15]. Исходя из фактического материала, можно предположить, что у тюльки изначально присутствовала широкая норма реакции к исследован-

ным абиотическим факторам, которая и сохранилась даже спустя десятки поколений. Сохранение всего генетического разнообразия в популяциях тюльки, на наш взгляд, связано с непосредственным действием отбора. Особи, имеющие различия в устойчивости и активности изоферментов в пределах допустимой адаптивной нормы, сохраняются в популяции, так как они будут увеличивать возможности приспособления вида к постоянно меняющимся условиям среды. Аллели, обуславливающие наличие белков с вариациями активности в зависимости от интенсивности того или иного фактора, дополняют друг друга, тем самым расширяя норму реакции и, в случае активно саморасселяющихся видов, позволяют осваивать новые местообитания.

На основании изложенного материала подтверждается высказанное ранее предположение [1, 2] что у эктотермных животных (к которым относятся все рыбы) одного варианта фермента, как правило, недостаточно для обеспечения его нормальной работы в широком диапазоне температур. Таким образом, тюлька, натурализовавшись в северных водоемах умеренной климатической зоны, в целом сохраняет черты адаптаций внутриклеточного метаболизма, присущего теплолюбивым видам. На наш взгляд, успешная экспансия тюльки, видимо, была обусловлена, в том числе, и наличием изоферментов, приспособленных «на все случаи жизни».

Работа выполнена в рамках проекта МК-1793.2011.4. Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых.

Литература

1. Хочачка П. Биохимическая адаптация: Пер. с англ. / П. Хочачка, Дж. Сомеро. М.: Мир, 1988. 568 с.
2. Кирпичников В.С. Генетика и селекция рыб. Л.: Наука, 1987. 520 с.
3. Атлас пресноводных рыб России. / Под ред. Ю.С. Решетникова. Т.1. М.: Наука, 2002. 379 с.
4. Приходько Б.И. Экологические черты каспийских килек (род *Clupeonella*) // Вопросы ихтиологии. 1979. Т. 19. № 5. С. 801-812.
5. Голованова И.Л. Активность пищеварительных карбогидраз тюльки *Clupeonella cultriventris* из различных частей ареала / И.Л. Голованова, Д.П. Карабанов, Ю.В. Слынько // Вопросы рыболовства. 2007. Т. 8. № 1. С. 110-119.
6. Карабанов Д.П. Влияние степени минерализации водоемов на процесс генетико-биохимической адаптации костистых рыб // Вода: химия и экология. 2011. № 4. С. 50-53.
7. Шмидт-Ниельсон К. Физиология животных. Приспособление и среда. Т. 1. М.: Мир, 1982. 416 с.
8. Алтухов Ю.П. Генетические процессы в популяциях. М.: Академкнига, 2003. 431 с.
9. Досон Р. Справочник биохимика. Пер. с англ. / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс. М.: Мир, 1991. 544 с.
10. Walker J.M. Nondenaturing polyacrylamide gel electrophoresis of proteins // The Protein Protocols Handbook / Ed.: J.M. Walker Totowa, NJ: Humana Press Inc., 2002. P. 57-60.
11. Глазко В.И. Генетика изоферментов сельскохозяйственных животных. Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Общ. генетика. 1988. 212 с.
12. Koehn R.K. Esterase enzyme function and genetical structure of populations of the freshwater fish, *Notopis strameneus* / R.K. Koehn, J.E. Peretz, R.B. Merritt // Amer. Natur. 1971. № 941. P. 51-68.
13. Smith M.W. Rapid evolution in a post-thermal environment / M.W. Smith, M.H. Smith, S.L. Scott, E.H. Liu, J.C. Jones// Copeia. 1983. № 1. P. 182-193.
14. Gilbert H.F. Basic concepts in biochemistry. McGraw-Hill Com., Inc. 2000. P. 1-331.
15. Карабанов Д.П. Генетико-биохимические адаптации черноморско-каспийской тюльки *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) при расширении ареала. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М, 2009. 24 с.



D.P. Karabanov

RESISTANCE TO ABIOTIC FACTORS OF SOME BONY FISH ISOENZYMES

Study focuses on the functional differences of stability of some isoenzymes of Ponto-Caspian kılka *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) (Clupeiformes, Clupeidae) from the Rybinsk

reservoir. It was found that that Ldh-A100 allozyme possesses higher stability towards abiotic factors. Regulation of other enzyme activity is maintained not only by differences between allozymes,

but also by changing enzyme activity of single loci.

Key words: *Clupeonella cultriventris*, isoenzymes, abiotic ecological factors, adaptation

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ СУХОЙ БИОМАССЫ *Salvinia natans* в процессе утилизации кадмия **ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Экспериментально установлен потенциал использования сальвинии плавающей (*Salvinia natans*) в качестве сорбента кадмия из водной среды. Исследована эффективность сорбции ионов кадмия с помощью предварительно высушенного растения.

Введение

В списке загрязняющих природные водоемы веществ тяжелые металлы (ТМ) до настоящего времени занимают одно из первых мест, а их негативное влияние на организм подтверждается многочисленными данными [1-5]. Общеизвестно, что многие ионы ТМ необходимы для нормального функционирования организмов. Так, медь выполняет роль кофактора во многих биохимических реакциях [6]; медьсодержащие белки принимают участие в таких важных процессах, как дыхание, транспорт железа, защита от свободных радикалов, образующихся при переокислении липидов [7]. Однако даже жизненно необходимые микроэлементы в повышенных концентрациях могут быть токсичными для различных организмов.

Кадмий в любой химической форме токсичен для животных и человека. Доза в 30-40 мг при приеме внутрь оказывается смертельной [8]. Кадмий широко распространен в окружающей среде. Его потребление возрастает и это вызывает рост загрязнения соединениями кадмия почвы, воды и воздуха. Так 77 % кадмия в мире используется в никель-кадмиевых аккумуляторах, 11 % – в пигментах, 8 % – в красках, остальные 4 % – в различных отраслях промышленности. Антропогенная эмиссия всех ТМ, в том числе и кадмия в биосферу превышает природную в несколько раз.

М.А. али-Эльдин*,
аспирант кафедры
биотехнологии
и биоэкологии,
ФГБОУ ВПО
Астраханский
государственный
университет

М.А. Егоров,
доктор биологических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой
биотехнологии
и биоэкологии,
ФГБОУ ВПО
Астраханский
государственный
университет

Многие токсиканты в воде трудно извлекаются из природных вод, предназначенных для питьевых целей. Они не нейтрализуются при биологической очистке, не удаляются такими традиционными методами водочистки, как отстаивание, коагуляция и флотация. Это обуславливает введение в комплексную технологическую схему водоподготовки стадии сорбционной доочистки. Как правило, эта стадия является заключительным этапом в технологическом процессе очистки воды.

Наиболее простыми, менее дорогостоящими и эффективными являются сорбционные методы. Сорбция является хорошо управляемым процессом и позволяет удалять загрязнения различной природы до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости [9]. При этом отсутствуют вторичные загрязнения. Отсюда перспективной является тенденция к использованию фильтрационно-сорбционных устройств для локальной доочистки питьевой воды, что является весьма актуальным в современных условиях антропогенного прессинга на качество природных водоемов.

Сорбция на основе компонентов, приготовленных из растительного сырья, имеет преимущества по сравнению с обычными методами [10]. Некоторые из них перечислены ниже:

- ◆ дешевизна – низкая стоимость биосорбентов, так как они часто изготавливаются из отходов;
- ◆ избирательный характер – различные биосорбенты могут быть более или менее избирательны по отношению к различным металлам. Это зависит от ряда факторов, таких как тип сорбента, особенности состава смеси в растворе, способов подготовки и физико-

* Адрес для корреспонденции: m_niof@yahoo.com

химической обработки исходных сорбирующих компонентов;

- регенеративной – биосорбенты можно использовать повторно;

- возможно восстановление металлов после того, как они сорбируются из раствора.

- конкурентоспособность – производительность биосорбции сопоставима с наиболее успешными технологиями ионного обмена.

Одним из важных направлений биологической очистки является использование биологических прудов с высшей водной растительностью, например с сальвинией плавающей (*S. natans*) [11.12].

Этот вид распространен в России – на юге и в центральной европейской части, в Западной Сибири и на Дальнем Востоке [13].

Накопление ТМ водными растениями, особенно сальвиния плавающая в живом виде, достаточно полно описано в литературе [14.15], но сорбционная емкость удаления ТМ с помощью сальвинии плавающей в сухом виде мало изучена.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбционной активности сальвинии плавающей (*S. natans*) в сухом виде по отношению к ионам кадмия в зависимости от его концентрации в водных растворах.

Материалы и методы исследования

Для исследований растения сальвинии были собраны из р. Кутум в черте г. Астрахань. Анализ и опытные работы проводили в лаборатории биотехнологий Астраханского государственного университета (пос. Начало, Технопарк университета). Растения несколько раз промывали водопроводной водой для удаления примесей. Сушили на стеллажах под солнечным светом. Сушеную биомассу превращали в порошок, а затем просеивали. Диаметр ячеек сита составлял 1, 2, 3 мм.

Маточный раствор готовили путем растворения в дистиллированной воде нитрата кадмия (II) при концентрации 1000 мг/л в пересчете на ион металла, а из маточного раствора получали разбавленные растворы в концентрациях иона кадмия 1; 5; 10; 20; 30 мг/л.

Изучение влияния различных концентраций иона на эффективность биосорбции кадмия из загрязненных вод проводили в стеклянных колбах емкостью 100 мл, в которые вносили по 2,5 г высушенного папоротника (размер частиц 1 мм и менее) и по 100 мл раствора кадмия в указанных выше концентрациях.

Для изучения эффективности биосорбции в зависимости от количества массы растения использовали одну концентрацию кадмия,

равную 1 мг/л. В склянки емкостью 250 мл наливали раствор нитрата кадмия и высыпали высушенную массу папоротника в навесках 1, 2,5 и 5 г. Все склянки размещали на шейкер для перемешивания в течение 1 ч. После этого суспензию растения фильтровали, а остаточные концентрации кадмия определяли в фильтрах. Исследования осуществляли в двух повторностях.

Анализ на содержание иона кадмия проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «МГА-915» и атомно-абсорбционном спектрофотометре «Shimadzu 6601 F» [16]. Концентрацию элемента в экспериментальных растворах рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{(C_{pa} - C_{xo}) * f_p}{f_k}$$

где С – концентрация элемента в экспериментальном растворе, мг/л;

C_{pa} – концентрация элемента в растворе-аналите, определенная на приборе, мг/л;

C_{xo} – концентрация этого элемента в холостом опыте, мг/л;

f_p – фактор предварительного разбавления (если разбавление не проводилось, то $f_p = 1$);

f_k – фактор предварительного концентрирования.

Коэффициент эффективности биосорбции (Кэфф) ТМ биосорбентом из экспериментальных растворов рассчитывался по уравнению:

$$K_{эфф} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100$$

где C_i – исходная концентрация,

C_f – окончательная концентрация кадмия.

При построении графических зависимостей была использована статистическая обработка результатов с помощью стандартной программы Microsoft Excel 2003.

Результаты и их обсуждение

Концентрации ионов металлов и вес биосорбента являются важными факторами, определяющими эффективность сорбции в равновесной системе сорбент/сорбат. Сорбции кадмия с использованием различных концентраций ионов металла показано на рис. 1.

Анализ результатов показал, что извлечения металла из раствора с помощью сальвинии плавающей увеличивалось с увеличением концентрации кадмия – 98,54±0,04 % при концентрации 1 мг/л и 98,64±0,02 % при концентрации 5 мг/л, но не в линейной зависимости, где извлечения уменьшалось до 97,33±0,00 % при концентрации 30 мг/л.

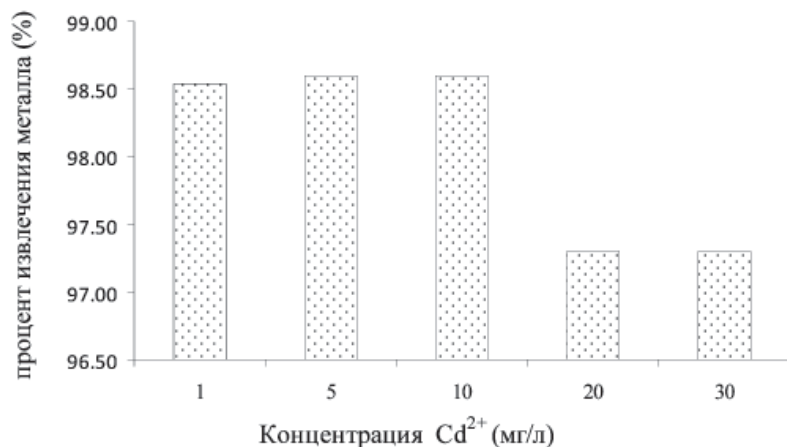


Рис. 1. Зависимость биосорбции от концентрации Cd²⁺.

При более низких соотношениях металл/биосорбент происходит полное насыщение сайтов биосорбента ионами металлов в растворе и способствует максимальному удалению их из воды. При увеличении соотношения металл/биосорбент все большее количество металла остается в растворе не адсорбированным, что происходит из-за насыщения биосорбента, в основном из-за отсутствия мест адсорбции. Таким образом, при низких концентрациях металлов биосорбционная емкость не используется полностью [17].

Сорбция кадмия при использовании различной массы растительного сорбента показана на рис. 2. Из рис. 2 видно, что сорбция кадмия уменьшается с увеличением массы сорбента с 97,42±0,05 % при 1 г до 95,38±0,03 % при 5 г сорбента. Это может быть связано с высокой концентрацией растительной биомассы, которая, возможно, оказывает защитное действие плотного наружного слоя клеток. Этот эффект вызывает блокирование места связывания от ионов ТМ, что приводит к снижению эффективности удаления металла на единицу биомассы [18].

Из работы [19] известно, что биосорбция хрома постепенно снижалась, когда концентрация биосорбента превышала 1 г. Аналогичная тенденция биосорбции наблюдалась также для свинца при сорбции из водных растворов с помощью спирулины (*Spirulina maxima*) [20]. В [21] высказано предположение, что уменьшение поглощения происходит из-за низкой концентрации металла в растворе.

Заключение

На основании полученных результатов и проведенного анализа информационных источников можно сделать заключение, что сальвиния плавающая (*S. natans*)

является экологически безопасным и эффективным биосорбентом с хорошей металлсвязывающей способностью.

Возможность развития процесса биосорбции у исследованного объекта зависит от веса экспериментальной биомассы и концентрации металлов в воде.

Данные положения нуждаются в дальнейших экспериментальных исследованиях и могут быть дополнены сведениями о сорбции ионов других распространенных в водной среде ТМ с помощью сальвинии.

Литература

1. Прасад М.Н. Практическое использование растений для восстановления экосистем загрязненных металлами // Физиология растений, 2003. Т. 50 (35). С. 764-780.
2. Прохорова Н.В. Аккумуляция тяжелых металлов дикорастущими и культурными растениями в лесостепном Поволжье / Н.В. Прохорова, Н.М. Матвеев, В.А. Павловский // Самара: Издательство «Самарский университет», 1998, С. 4-14.
3. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыб. М.: Наука, 2005. 164 с.
4. Титов А.Ф. Устойчивость растений к тяжелым металлам / А.Ф. Титов, В.В. Таланова, Н.М. Казнина, Г.Ф. Лайдинен. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 172 с.
5. Greger M. Metal Availability and Bioconcentration in Plants // Heavy metal stress in plants from molecules to ecosystems/ Prasad M.N.V., Hagemeyer J. Eds // - Berlin: Springer, 1999. P. 1-27.

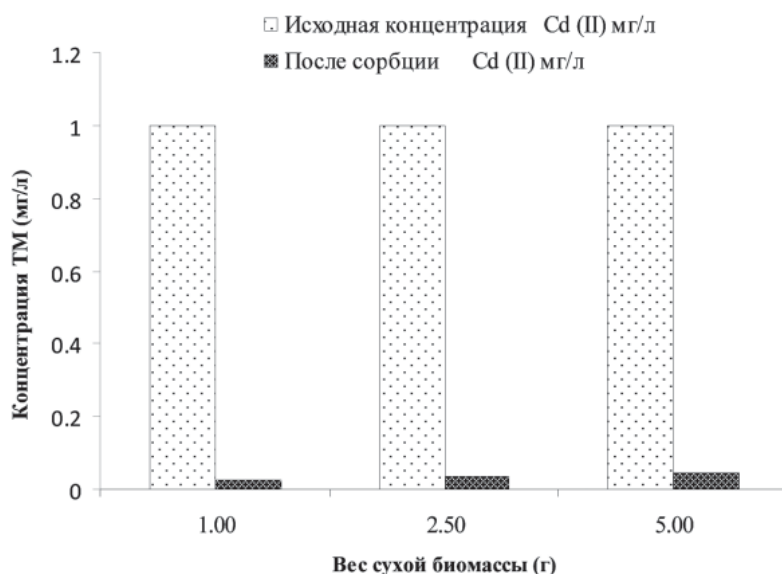


Рис. 2. Влияние различного количества биомассы *Salvinia natans* на сорбцию кадмия.

6. Nies D.H. Microbial heavy-metal resistance // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999 V. 51 (6). P. 730-750.

7. Rensing C. Escherichia coli mechanisms of copper homeostasis in a changing environment / C. Rensing, G. Grass // *FEMS Microbiol. Rev.* 2003. V. 27 (2-3). P. 197-213.

8. ХиМиК.ru: Неорганические токсиканты. Электронный ресурс: <http://www.xumuk.ru/ecochem/13>.

9. Процай А.А. Физико-химическое исследование свойств сорбента / А.А. Процай, М.В. Двадненко, Н.М. Привалова, Д.М. Привалов // *Международный журнал экспериментального образования.* 2011. № 7. С. 55.

10. Kratochvil D. Advances in the biosorption of heavy metals / D. Kratochvil, B. Volesky // *Trends biotechnology.* 1998. V. 16 (7). P. 291-300.

11. Али-Эльдин М.А. Оценка антибактериальных эффектов экстрактов, полученных из сусака зонтичного (*Butomus umbellatus*) и сальвинии плавающей (*Salvinia natans*) / М.А. Али-Эльдин, М.А. Егоров // *Естественные науки.* 2011. № 1 (34). С. 77-80.

12. Али-Эльдин М.А. Efficiency of biosorption of some heavy metals by *Salvinia natans* // *Естественные науки.* 2011. № 3 (36). С. 71-75.

13. Makhlin M.D. Order Salviniiales // *Life of Plants/ M. D. Makhlin, and T. D. Surova/ Vol. 4, I. V. Grushvitskii and S. G. Zhilin, eds., Prosveshchenie, Moscow- 1978. [in Russian].*

14. Asit K.S. *Salvinia natans* – as the scavenger of Hg (II) / K.S. Asit, G.M. Nitya // *Water, Air, and Soil Pollution.* 1987. V. 34. P. 439-446.

Ключевые слова:

сальвиния
плавающая,
биосорбция,
кадмий,
водная среда

15. Asit K.S. Removal And Uptake Of Copper (II) By *Salvinia natans* From Wastewater / K.S. Asit, G.M. Nitya // *Water, Air, and Soil Pollution.* 1990. V. 49. P. 1-6.

16. М 01-29-2006. Методика выполнения измерений массовой концентрации металлов (марганца, кобальта, меди, железа, кадмия, свинца, никеля) в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «МГА-915».

17. Bai R.S. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by *Rhizopus nigricans* / R.S. Bai, T.E. Abraham // *Bioresource Technology.* 2001. V. 79 (1). P. 73-81.

18. Merrin J.S. Biosorption of chromium (VI) using *Rhizopus arrhizus* / J.S. Merrin, R. Sheela, N. Saswathi, R.S. Prakasham, S.V. Ramakrishna // *Indian Journal of Experimental Biology.* 1998. V. 36 (10). P. 1052-1055.

19. Lokeshwari N. Biosorption of Heavy Metal (Chromium) Using Biomass / N. Lokeshwari, Joshi Keshava // *Global Journal of Environmental Research.* 2009. V. 3 (1). P. 29-35.

20. Gong R. Lead biosorption and desorption by intact and Pretreated *Spirulina maxima* biomass / R. Gong, Y. Ding, H. Liu, Q. Chen, Z. Liu // *Chemosphere.* 2005. V. 58(1). P.125-130.

21. Fourest E. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanism and influence of pH / E. Fourest, J.C. Roux // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1992, V. 37 (3). P. 399–403.



M.A. Aly-Eldeen, M.A. Egorov

SORPTION ACTIVITY OF DRY BIOMASS (*SALVINIA NATANS*) IN THE RECYCLING OF CADMIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Sorption of cadmium ions using dried *Salvinia natans* as a sorbent was experimentally proved to be effective. Experiments show the

potential of using *Salvinia natans* in the process of sorption of cadmium from the aquatic environment.

Key words: *Salvinia natans*, biosorption, cadmium, water, environment



ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДА МЕДИ (II) **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Синтезирована агрегативно устойчивая композиция на основе гидрозоля CuO, пригодная для формирования нанесенных слоев CuO на поверхности различных носителей. Определены условия проведения основных стадий золь-гель процесса, позволяющего получать слои CuO на поверхности микрофильтрационных керамических мембран. Показано, что полученные мембраны проявляют каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях.

Введение

В последнее время большой интерес исследователей вызывает мембранный катализ. Среди основных типов каталитических мембранных реакторов (КМР), в которых мембрана может обладать или не обладать каталитической активностью, выделяют «экстрактор» (мембрана используется для селективного отвода продуктов реакции [1, 2]) и «диспергатор» или «распределитель» (мембрана используется для контролируемого подвода какого-либо реагента к слою катализатора [3]). Еще одной разновидностью КМР являются мембранные контакторы [4-7], в этом случае реагенты поступают с разных сторон мембраны (чаще всего это жидкая и газовая фазы), а реакция протекает на ее поверхности (каталитически активная твердая фаза).

Существует несколько основных вариантов конструкционного исполнения мембранных реакторов (рис. 1). Различают реакторы с каталитически активными и каталитически инертными мембранами. На наш взгляд наиболее интересным представляется вариант нанесения тонкого каталитически активного слоя на инертную подложку, что позволит достичь экономической выгоды как за

О.В. Яровая*,
кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

А.Г. Калмыков,
аспирант факультета естественных наук, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева



счет снижения количества используемого катализатора, так и за счет упрощения конструкции реактора.

Одним из перспективных направлений применения мембранных контакторов является каталитическая очистка сточных вод с использованием жидкофазной реакции окисления органических соединений. Для проведения каталитических процессов традиционно применяются реакторы, рассчитанные на работу при высоких давлениях и температурах. В частности, значения температур часто достигают 150-300 °С, а используемые давления могут составлять до 20 МПа [8, 9]. Использование же мембранных контакторов позволяет проводить окисление органических соединений в мягких условиях (температура от 20 до 100 °С), применять в качестве окислителя кислород воздуха при отсутствии напорного корпуса (воздух пода-

* Адрес для корреспонденции: Y_O_V@yahoo.com

ется внутрь трубчатой керамической мембраны). Немаловажное значение имеет тот факт, что конструкционные особенности контактора создают возможность проводить очистку воды от органических загрязнений непосредственно в водоёмах. Это открывает перспективы для решения проблемы загрязнения водоемов, связанной с разлитием больших объемов органических веществ и попаданием их в мировой бассейн вследствие аварий.

В настоящей работе в качестве каталитического активного компонента использован оксид меди (II). Это обусловлено тем, что кислородсодержащие соединения меди и композиции на их основе являются распространенными катализаторами различных реакций окисления [10]. По сравнению с наиболее часто используемыми и эффективными катализаторами, которыми являются металлы платиновой группы, катализаторы на основе кислородсодержащих соединений меди имеют гораздо меньшую себестоимость.

Для получения каталитически активных мембран был применен золь-гель метод, основанный на формировании слоев катализатора на поверхности керамической инертной подложки при использовании агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц (гидрозолей) каталитически активного компонента.

Цель данной работы заключалась в разработке основных стадий золь-гель процесса получения каталитически активных керамических мембран с нанесёнными слоями оксида меди (II).

М.С. Анисимова,
выпускница
факультета
технологий
неорганических
и функциональных
материалов, ФГБОУ
ВПО Российский
химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

В.В. Назаров,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий кафедры
коллоидной химии,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

Материалы и методы исследования

Синтез гидрозоля CuO осуществлялся по методике, описанной в работе [11]. В качестве стабилизирующего агента использовалась гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) марки НАТРОСОЛ 250 ННХ Pharm R 1736. Для получения стабилизированных гидрозолей необходимое количество ГЭЦ добавляли в ранее приготовленные гидрозоли CuO. ГЭЦ вводили в виде 1 мас. % водного раствора при интенсивном перемешивании.

Концентрацию дисперсной фазы гидрозолей в пересчёте на [CuO] устанавливали термogrавиметрическим методом, прокаливая сухой остаток при 600 °С. Электрофоретическую подвижность измеряли методом макроэлектрофореза с подвижной границей [12]; в качестве контактной жидкости использовали дисперсионную среду, полученную ультрафильтрацией гидрозоля. Измерения эффективной вязкости растворов ГЭЦ и стабилизированных гидрозолей проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2». Диапазон скоростей деформации составлял 3-1312 с⁻¹ [13]. Размеры и форма частиц стабилизированных гидрозолей определялись на основании анализа микрофотографий частиц, которые были получены на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB OMEGA фирмы «Carl Zeiss» в ЦКП МГУ «Просвечивающая электронная микроскопия».

В качестве подложек для нанесения слоев на основе CuO использовали пористые трубчатые керамические мембраны с микрофильтрационным слоем (ТУ 5754-001-02066492-01) [14]. Слои наносили на внешнюю поверхность пористой подложки методом погружения. Время погружения варьировали от 10 до 300 с, извлечение подложки из гидрозолей и композиций проводили со скоростью 5 см/с. Нанесенные слои высушивали при 20 °С, после чего мембраны подвергали термообработке по заданным режимам, которые выбирали на основании данных термического анализа ксерогелей, полученных сушкой нестабилизированных и стабилизированных гидрозолей при 20 °С. Режим термообработки для мембран с нанесенными слоями, полученными при использовании нестабилизированных гидрозолей, включал в себя нагрев со скоростью 1 °С/мин, выдержку в течение 1 ч при температурах 80 °С и 340 °С, дальнейший подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 750 °С и выдержку 2 ч при этой температуре, медленное охлаждение (1 °С/мин) готовой мембраны до температуры 25 °С. Режим термообра-



Рис. 1. Различные варианты конструкции мембранных реакторов.

ботки мембран с нанесенными слоями, полученными при использовании композиций на основе стабилизированных гидрозолей, включал в себя нагрев со скоростью 1 °С/мин, выдержку в течение 1 ч при температурах 80 °С, 250 °С и 380 °С, последующий подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 750 °С и выдержку при этой температуре в течение 2 ч, затем медленное охлаждение мембраны до комнатной температуры.

Образцы мембран с селективным слоем исследовали с помощью сканирующего микроскопа «JOEL jsm-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования веществ МГУ. Размер сквозных пор определяли методом пузырька [15]. Распределение пор по размерам получали методом ртутной порометрии на приборе «Поромер ПА-3М» конструкции Плаченова, Ленинградский политехнический институт. Диапазон рабочего давления составлял от 10^{-3} мм. рт. ст. до 1000 атм.

Определение фазового состава слоя проводили с помощью дифрактометра «Rigaku D/

Ключевые слова:

оксид меди (II),
гидрозоль,
стабилизация,
золь-гель метод,
композиционные
мембраны,
каталитическое
окисление,
медь (II)

МАХ 2500» (Япония) с CuK α -излучением. Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDS.

Каталитические свойства полученных мембран исследовали в реакции жидкофазного окисления фенола. Испытания проводили в реакторе, схематичное изображение которого представлено на рис. 2. Водный раствор фенола помещали в реактор 1 и погружали в него исследуемый образец мембраны 2. Воздух подавался внутрь загерметизированного с торца исследуемого образца 2 из баллона 3. Расход воздуха, подаваемого в реактор, регулировали с помощью регулировочных вентилей 4, 5, а измеряли газовым ротаметром 6 марки РМ-0,04ГУЗ. Отбор проб жидкости проводили через патрубок 8 каждые 15-20 мин. Нагрев реакционной смеси проводили до 98 °С. Для поддержания постоянного объема реакционной смеси использовали обратный холодильник 9, охлаждаемый водопроводной водой.

Концентрацию фенола определяли спектрофотометрическим методом, основанным на получении окрашенного комплекса фенола с 4-аминоантипирином в присутствии калия железосинеродистого [16]. Оптическую плотность образцов измеряли на приборе марки «SPECORD UV-VIS M400» в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя, равной 10 мм. Во всех экспериментах исходная концентрация фенола составляла 0,1 г/л, объем реакционной смеси 1000 мл, время проведения катализа от 120 до 240 мин, рабочая температура 98 °С. Расход воздуха составлял $1,8 \cdot 10^{-6}$ м³/с, подачу начинали после стабилизации температурного режима в реакторе (примерно через 60 мин после начала нагрева).

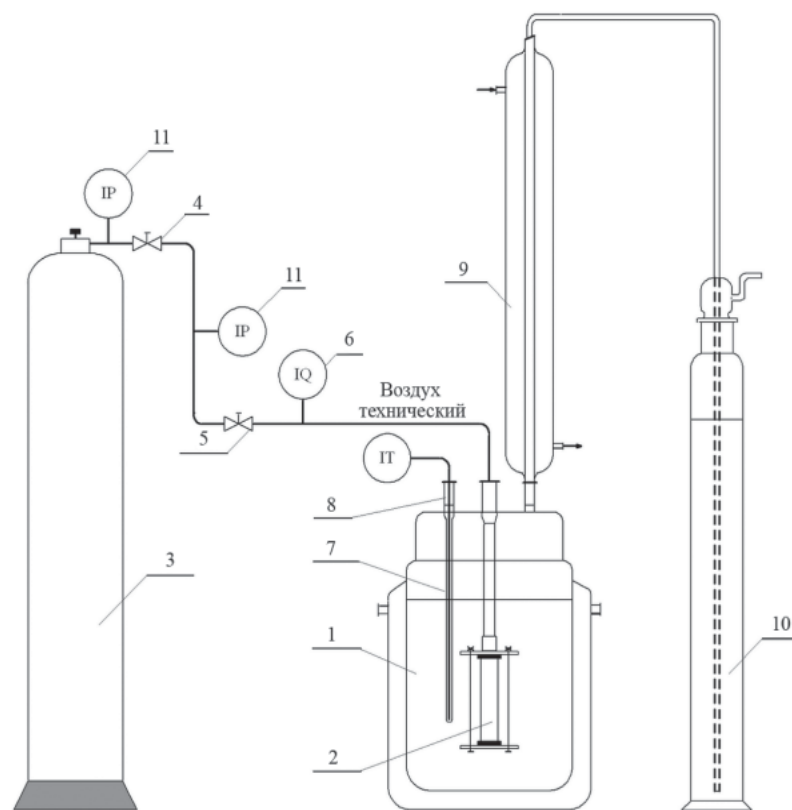


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки каталитического окисления фенола в водном растворе: 1 – реактор; 2 – мембрана; 3 – баллон с воздухом; 4, 5 – регулировочные вентили; 6 – ротаметр для измерения расхода воздуха; 8 – патрубок для отбора проб; 9 – обратный холодильник; 10 – склянка Дрекселя; 11, 12 – приборы измерения давления в баллоне и на линии подачи воздуха в реактор, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для получения каталитически активного слоя CuO на внешней поверхности трубчатых керамических мембран использовался метод погружения, который заключается в погружении мембраны (подложки) на фиксированное время в композицию с ее последующим извлечением с определенной скоростью. После извлечения мембраны на ее поверхности формируется влажный слой из композиции, содержащей наночастицы. При сушке влажного слоя происходит удаление растворителя и формирование слоя из твердых частиц. Дальнейшая термообработка приводит к спеканию частиц, что позволяет получить прочный нанесенный слой с определенной пористой

Таблица 1

Основные коллоидно-химические свойства гидрозолей оксида меди (II)

Свойство	Нестабили- зированный гидрозоль	Стабилизи- рованный гидрозоль
Концентрация гидрозоля, мас. % по CuO	0,182	0,146
pH дисперсионной среды свежеприготовленных гидрозолей	6,6-6,9	6,6-6,9
Интервал pH сохранения агрегатив- ной устойчивости гидрозолей	6,60-7,35	6,5-9,0
Эффективная вязкость гидрозолей, мПа·с, (при скорости деформации 729 с ⁻¹)	1	7-8
Средний гидродинамический ради- ус частиц дисперсной фазы, нм	80-90	90-100
Электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы, мВ	+ (35-38)	+(30-35)
Порог быстрой коагуляции в присутствии нитрата натрия	28 ммоль/л	>1,5 моль/л
Порог быстрой коагуляции в присутствии сульфата натрия	0,04 ммоль/л	>0,6 моль/л

структурой. Характеристики пористой структуры зависят от свойств композиции (состава композиции, размера частиц, концентрации дисперсной фазы, агрегативной устойчивости системы) и от параметров нанесения, сушки и термообработки.

Гидрозоли CuO получали пептизацией кислородсодержащих соединений меди в присутствии азотной кислоты. Подробно методика синтеза изложена в работе [11]. Синтезированные гидрозоли представляли собой темно-коричневые опалесцирующие жидкости с концентрацией дисперсной фазы 0,15–0,18 мас. % в пересчете на [CuO]. Основные коллоидно-химические свойства гидрозолей приведены в *табл. 1*.

В качестве подложки использовали трубчатые керамические микрофильтрационные мембраны со средним размером пор 1-3 мкм. Согласно данным ртутной порометрии, метода пузырька и электронной микроскопии, в подложках также присутствуют дефекты размером до 10 мкм. Микрофотография внешней поверхности такой подложки приведена на *рис. 3*.

Предварительными экспериментами было показано, что нанесение слоев методом погружения из исходных гидрозолей неэффективно, так как за одно нанесение не удается получить слой, полностью закрывающий поверхность. Это объясняется влиянием

двух факторов: незначительной концентрацией дисперсной фазы и малой толщиной влажного слоя, формирующегося на поверхности подложки после ее извлечения из гидрозоля. Малая толщина, в свою очередь, обусловлена низкой вязкостью гидрозоля CuO (*табл. 1*). Кроме того, в процессе нанесения композиции жидкость заполняет поры за счет капиллярных сил, что приводит к инфильтрации частиц гидрозоля в верхний слой подложки на глубину до 100 мкм (*рис. 4*).

Была сделана попытка увеличить концентрацию дисперсной фазы гидрозоля методами упаривания и ультрафильтрации. Проведенные эксперименты показали, что агрегативная устойчивость гидрозолей CuO недостаточна для существенного повышения их концентрации. Для повышения агрегативной устойчивости в золь вводили стабилизатор, в качестве которого была использована ГЭЦ. Этот полимер успешно используется не только в качестве стабилизатора водных дисперсий, но и в качестве добавки в композиции при получении ультрафильтрационных мембран [1].

Для определения минимальной концентрации ГЭЦ, достаточной для стабилизации гидрозоля CuO, были приготовлены гидрозоли с содержанием ГЭЦ от 0,05 до 0,50 мас.%. Концентрация стабилизированных гидрозолей составляла 0,09 мас. % в пересчете на [CuO], величина pH равнялась 6,8. Проведенные эксперименты показали, что для стабилизации гидрозолей необходимо введение не менее 0,15 мас. % ГЭЦ, при этом равновесие в приготовленных системах

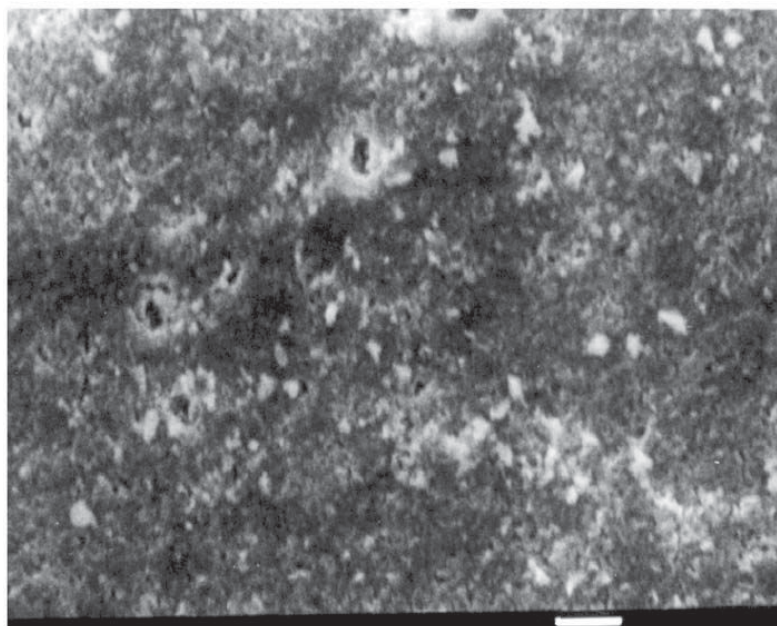


Рис. 3. Микрофотография поверхности подложки, маркер 10 мкм.

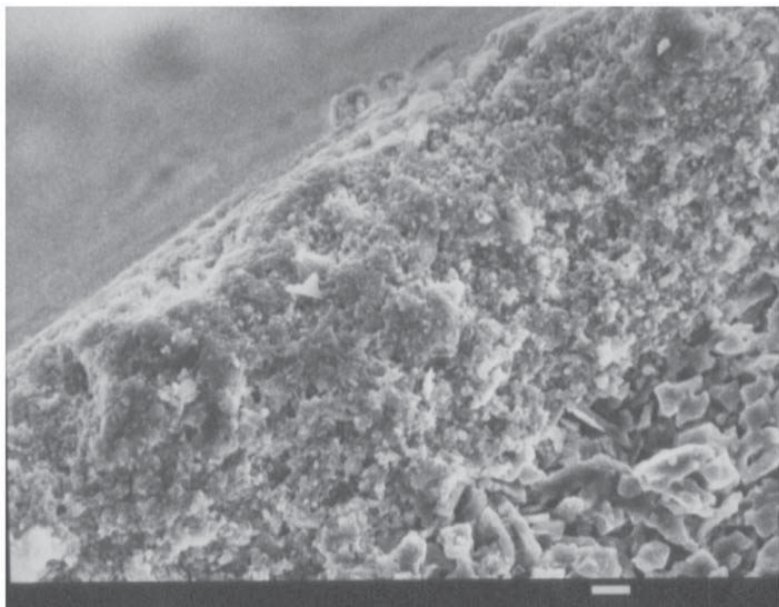


Рис. 4. Микрофотография поперечного среза мембраны с инфильтрованными частицами оксида меди (II), маркер 10 мкм.

наступает через 3 сут. Вероятно, это связано с тем, что адсорбционный слой образуется из макромолекул и для формирования его равновесной структуры требуется достаточно длительное время. Для дальнейших исследований была выбрана концентрация стабилизатора 0,2 мас. % ГЭЦ.

Определение влияния величины pH на агрегативную устойчивость композиций (золей с добавкой полимера) проводили турбидиметрическим методом. После введения ГЭЦ (концентрация 0,2 мас. %) гидрозоль выдерживали в течение 85 ч для того, чтобы прошла стабилизация частиц дисперсной фазы. Суммарная концентрация гидрозоля составляла 0,09 мас. %, величину pH регулировали добавками растворов HNO_3 , NaOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Проведенные эксперименты показали, что интервал pH, в котором стабилизированный гидрозоль сохраняет свою агрегативную устойчивость, составляет от 6,50 до 9,00. При уменьшении величины pH ниже 6,5 единиц наблюдается растворение частиц CuO . В области величин pH больше 9 единиц остаточные ионы меди, которые находятся в дисперсионной среде, гидролизуются с образованием нерастворимого соединения $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Следует упомянуть о том, что несмотря на образование частиц новой фазы в интервале pH от 9,0 до 9,5 в системе не наблюдается фазового расслоения в течение нескольких недель. При повышении величины pH выше 9,5 гидрозоль теряет свою агрегативную устойчивость.

Таким образом, в отличие от нестабилизированного гидрозоля, который агрегативно

устойчив при величинах pH 6,6–6,9, интервал pH для стабилизированного гидрозоля существенно шире, и составляет 5,5–9,5 единиц.

Методом макроэлектрофореза также была проведена оценка электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы стабилизированных гидрозолей. Проведенные измерения показали, что частицы дисперсной фазы заряжены положительно, значения электрокинетического потенциала незначительно отличаются от значений ζ -потенциала частиц нестабилизированного гидрозоля и составляют 30–35 мВ (табл. 1).

Для сравнения агрегативной устойчивости стабилизированных и нестабилизированных гидрозолей была предпринята попытка определить пороги быстрой коагуляции стабилизированных гидрозолей в присутствии различных электролитов. Для определения порогов быстрой коагуляции использовались растворы электролитов различных концентраций, содержащие 0,2 мас. % ГЭЦ. Но определить пороги быстрой коагуляции не удалось, так как стабилизированные гидрозоли обладают высокой агрегативной устойчивостью в присутствии исследованных электролитов. В частности, при концентрации 1,5 моль/л нитрата натрия и 0,6 моль/л сульфата натрия композиции сохраняли свою агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев. При повышении концентрации нитрата натрия до 2,0 моль/л, а сульфата натрия до 1,0 моль/л образование осадка в стабилизированных гидрозолях наблюдалось только через 2–3 недели.

Адсорбция макромолекул ГЭЦ на поверхности частиц золей препятствует их электролитной коагуляции (стерическая стабилизация), о чем свидетельствует расширение интервала pH, в котором гидрозоли сохраняют свою агрегативную устойчивость, и отсутствие быстрой коагуляции даже при высоких концентрациях электролитов типа 1:1 и 1:2 (табл. 1).

Одними из важнейших характеристик стабилизированных гидрозолей и композиций на их основе являются их реологические свойства. Для их определения были приготовлены гидрозоли с концентрацией ГЭЦ от 0,05 до 0,50 мас. %, при этом концентрация гидрозолей в пересчете на $[\text{CuO}]$ составляла 0,09 мас. %. Результаты измерений приведены на рис. 5 в форме зависимости эффективной вязкости золей от величины напряжения сдвига. Как видно из этого рисунка, стабилизированные гидрозоли являются неньютоновскими жидкостями с легко разрушающейся при воздействии нагрузок структурой. При этом эффективная вязкость

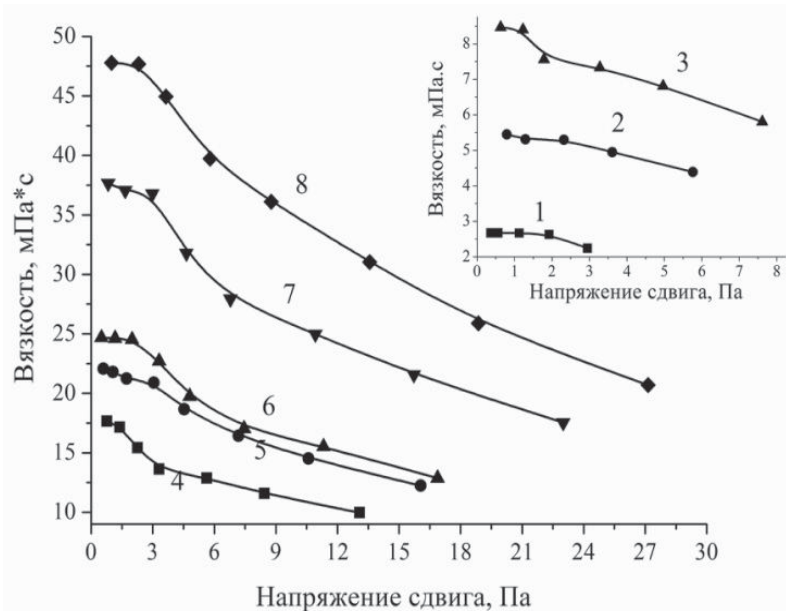


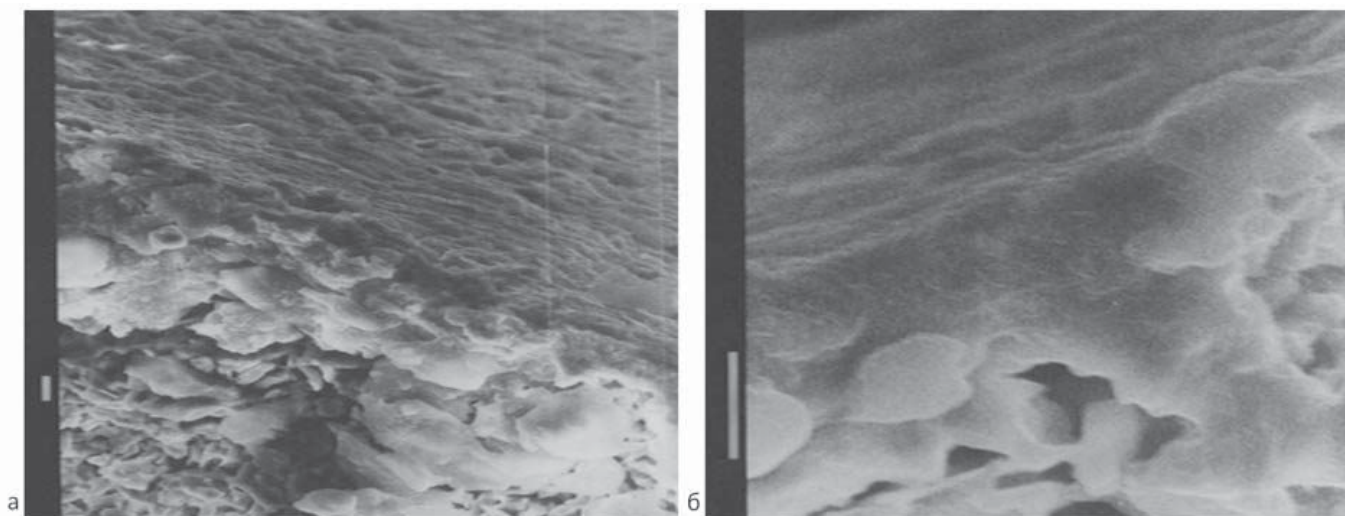
Рис. 5. Зависимости эффективной вязкости стабилизированных гидрозолей от напряжения сдвига. $[\text{CuO}] = 0,09$ мас. %, $\text{pH} = 6,8$. СГЭЦ = (1) – 0,05 мас. %; (2) – 0,15 мас. %; (3) – 0,20 мас. %; (4) – 0,30 мас. %; (5) – 0,35 мас. %; (6) – 0,40 мас. %; (7) – 0,45 мас. %; (8) – 0,50 мас. %.

исследованных гидрозолей лежит в диапазоне от 2 до 47 мПа·с (при скорости деформации 3 с^{-1}) в зависимости от содержания ГЭЦ. Приготовленные композиции с концентрацией ГЭЦ от 0,2 до 0,5 мас. % были использованы для нанесения слоев на поверхность микрофильтрационных мембран методом погружения. Полученные результаты показали, что с повышением вязкости толщина нанесенного влажного слоя повышается, однако получить слой, полностью закрывающий поверхность подложки после однократного нанесения, не удалось. Вероятно, это связано с тем, что концентрация частиц дисперсной фазы в стабилизированном гидрозоле недостаточна.

Получить бездефектные слои удалось, проводя не менее трех последовательных нанесений при использовании стабилизированных гидрозолей с концентрацией ГЭЦ 0,4 мас. % (рис. 6 а). Как видно из представленных микрофотографий, после трехкратного нанесения композиции толщина слоя после прокалки составляет 9–12 мкм. Однако, при этом поверхность слоя довольно неоднородная, а толщина слоя неравномерная. Толщина слоя, полученного после четырехкратного нанесения (рис. 6 б) составляет 10–15 мкм. При этом нанесение четвертого слоя позволяет получить мембраны с более однородной поверхностью и равномерной толщиной слоя CuO .

Следует отметить, что гидрозоли, стабилизированные 0,2 мас. % ГЭЦ, сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев (до полугода и больше). Для повышения концентрации этих золей они были подвергнуты выпариванию, которое проводили при атмосферном давлении и температуре 80–90 °С. Было установлено, что при длительной выдержке в этих условиях стабилизированные гидрозоли не теряют своей агрегативной устойчивости. Из исходного объема стабилизированного гидрозоля удаляли до 50 % об. воды. Для снижения концентрации полимера в сконцентрированном золе по мере упаривания воды в него добавляли нестабилизированный гидрозоль. Концентрирование стабилизированных гидрозолей позволило получить композицию с концентрацией оксида меди 0,46 мас. %. Для определения концентрации ГЭЦ в конечной композиции были измерены реологические

Рис. 6. Микрофотографии поперечного среза мембран после трёхкратного (а) и четырёхкратного (б) нанесения композиций с концентрацией ГЭЦ 0,4 мас. %, маркер 10 мкм.



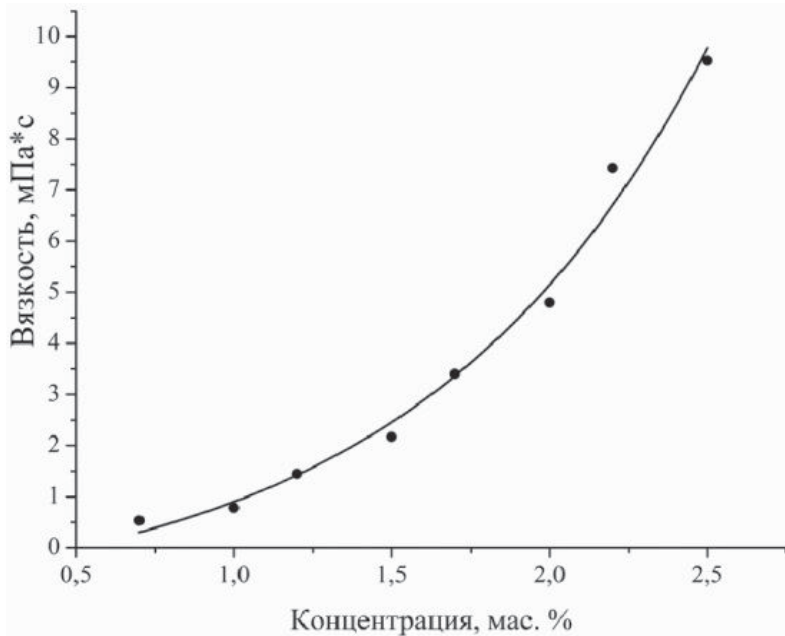


Рис. 7. Зависимость вязкости от концентрации водных растворов ГЭЦ при скорости деформации $437,4 \text{ с}^{-1}$.

кривые для водных растворов ГЭЦ в диапазоне от 0,2 до 3,0 мас. %, которые были использованы в качестве калибровочных (в рассматриваемых условиях вклад частиц дисперсной фазы в вязкость композиции пренебрежимо мал). На *рис. 7* представлена зависимость эффективной вязкости водных растворов от концентрации ГЭЦ при скорости деформации $437,4 \text{ с}^{-1}$. Сравнение с вязкостью концентрированного золя, измеренной в аналогичных условиях, показало, что он содержит порядка 1 мас. % ГЭЦ.

С целью изучения влияния времени контакта подложки с концентрированной композицией (0,46 мас. % в пересчёте на $[\text{CuO}]$) на характеристики нанесенного слоя были приготовлены образцы при различном времени контакта (от 10 до 300 с), и определена масса нанесенного слоя CuO на каждой из полученных мембран (*рис. 8*). Как видно из этого рисунка, масса нанесенного слоя возрастает при увеличении времени контакта примерно до 75 с, а затем практически не изменяется. В дальнейшем, нанесенные слои получали при времени контакта, равном 90 с, которого достаточно для получения воспроизводимых результатов.

Исследования полученных образцов показали, что в этом случае однократного нанесения достаточно для того, чтобы получить слой, полностью закрывающий внешнюю поверхность исходной подложки (*рис. 9 а, б*). Микрофотографии мембран после двукратного нанесения представлены на *рис. 9 в, г*. Некоторые свойства полученных мембран приведены в табл. 2. Из полученных данных

следует, что повторное нанесение той же композиции только повышает толщину нанесенного слоя и закрывает крупные дефекты, но существенно не влияет на размер пор нанесённого слоя.

Для испытаний на каталитическую активность были подготовлены образцы мембран, полученные двумя, тремя и четырьмя последовательными нанесениями концентрированной композиции. По данным ртутной порометрии удельная поверхность слоя CuO , полученного четырехкратным нанесением, составляет 6,5-6,6 м²/г.

Каталитические свойства полученных мембран исследовались в отношении реакции жидкофазного окисления фенола. Следует отметить, что в данной работе подбор оптимальных условий проведения реакции не осуществлялся, была проведена только оценка каталитической активности полученных мембран.

Проведенные эксперименты показали, что подложки без нанесенного слоя CuO не обладают каталитической активностью в данных условиях. При использовании мембран с нанесенным слоем CuO концентрация фенола в реакционной смеси снижалась. На *рис. 10* в качестве примера приведена зависимость конверсии фенола от времени проведения реакции при использовании мембраны с четырьмя нанесёнными слоями CuO . До момента подачи воздуха в реактор конверсия фенола не превышает 2-3 %, в дальнейшем конверсия увеличивается и через два часа каталитического окисления в исследуемых условиях достигает 30 %. Очевидно, что в этих условиях повышение степени конверсии возможно за счет увеличения соотно-

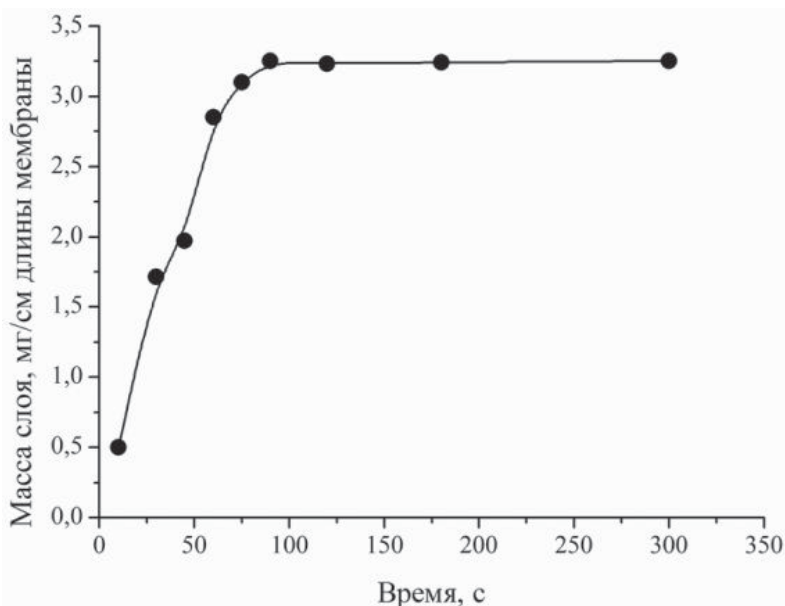


Рис. 8. Зависимость массы нанесенного слоя CuO от времени контакта подложки с концентрированной композицией.

Таблица 2

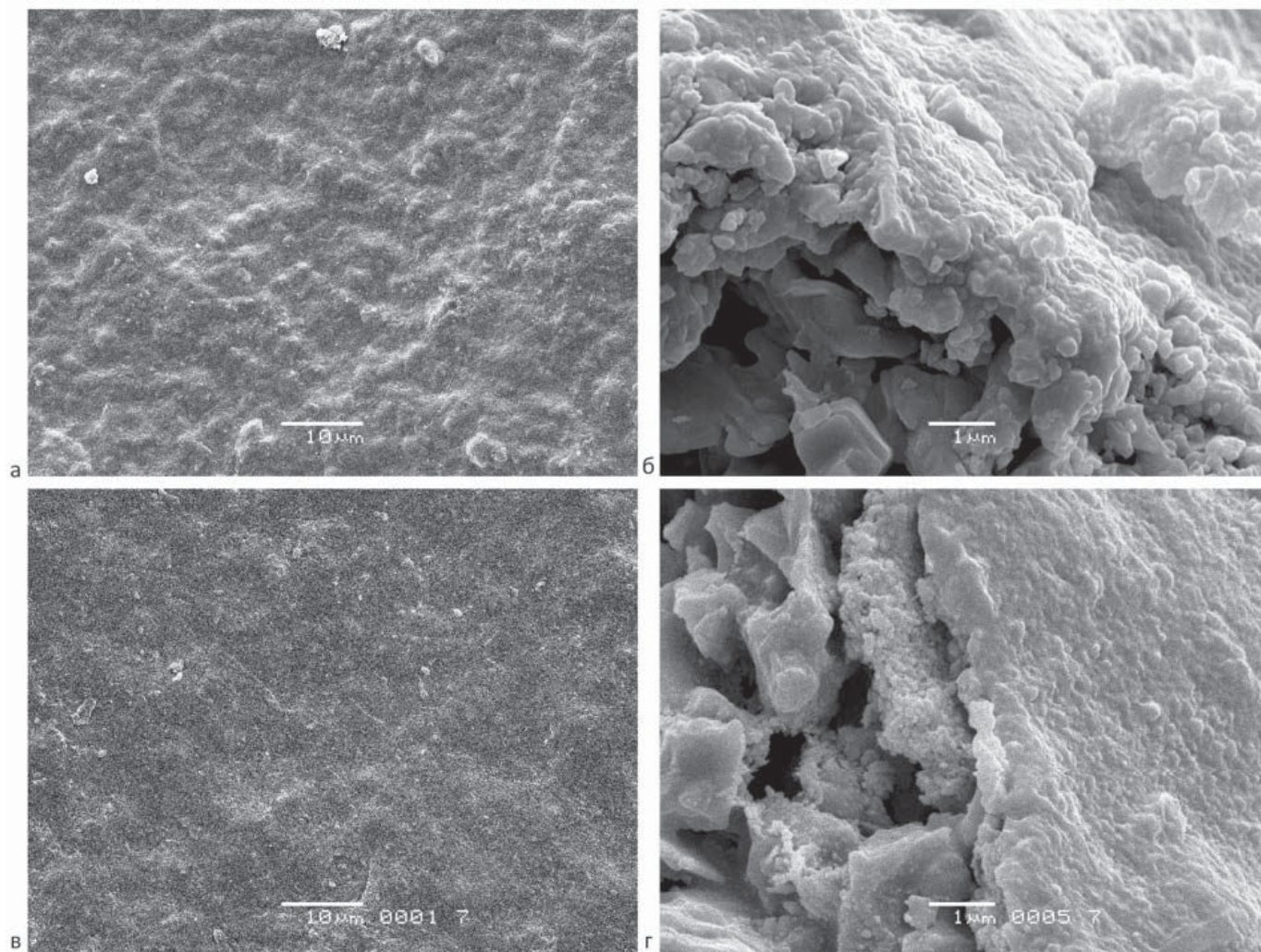
Характеристики мембран с 1 и 2 слоями CuO, нанесённым из концентрированной композиции (0,46 мас. % по [CuO])

Характеристика	Мембрана с 1 слоем CuO	Мембрана с 2 слоями CuO
Максимальный размер сквозных пор, мкм	1,05	0,95
Наивероятнейший размер сквозных пор, мкм	<0,5	<0,4
Толщина слоя, мкм	0,45	0,90

шения между рабочей поверхностью мембраны и объемом обрабатываемого раствора.

Таким образом, в результате исследований были определены условия проведения основных стадий золь-гель процесса получения бездефектных нанесенных слоёв на основе CuO на поверхности пористых керамических подложек. Установлено, что полученные мембраны являются каталитически

Рис. 9. Микрофотографии мембран со слоями после однократного (а – поверхность, б – поперечный срез) и двукратного нанесения (в – поверхность, г – поперечный срез).



активными в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях. Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011» (проект РНП 2.1.1/9317).

Литература

1. Burggraaf A.G. Fundamentals of inorganic membrane science and technology / A.G. Burggraaf, L. Cot. Amsterdam: Elsevier, 1996. 690 p.
2. Van Dyk L. Comparison of microporous MFI and dense Pd membrane performances in an extractor-type CMR / L. van Dyk, S. Miachon, L. Lorenzen, M. Torres, K. Fiety, J.-A. Dalmon // Catalysis Today. 2003. № 82. P. 167–177.
3. Schäfer R. Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane / R. Schäfer, M. Noacka, P. Kölsch, M. Stöhr, J. Caro // Catalysis Today. 2003. № 82. P. 15–23.
4. Miachon S. Comparison of a contactor catalytic membrane reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation / S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Ræder,

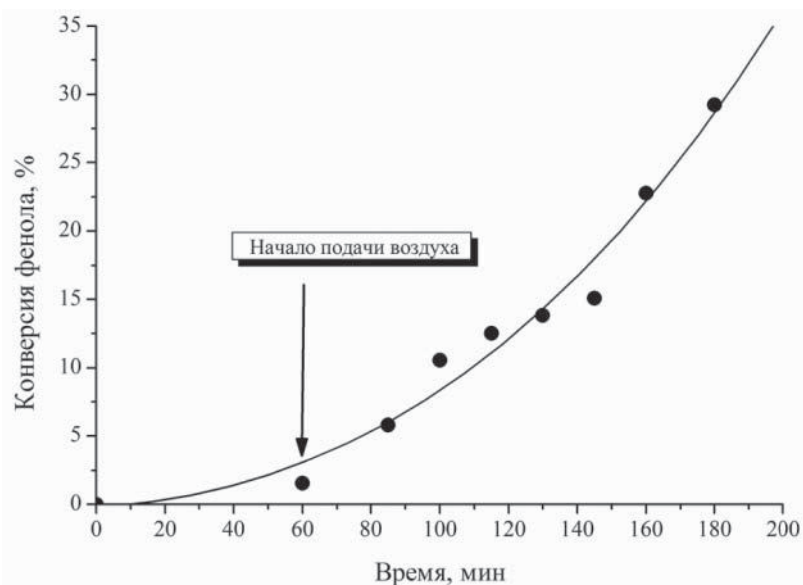


Рис. 10. Конверсия фенола на мембране с четырьмя нанесёнными слоями CuO в зависимости от времени проведения процесса каталитического окисления.

R. Bredesen, J.-A. Dalmon // *Catalysis Today*. 2003. № 82. P. 75–81.

5. Dalmon J.-A. Oxidation in catalytic membrane reactors / J.-A. Dalmon, A. Cruz-López, D. Farrusseng, N. Guilhaume, E. Iojoiu, J.-C. Jalibert, S. Miachon, C. Mirodatos, A. Pantazidis, M. Rebeilleau-Dassonneville, Y. Schuurman, A. C. van Veen // *Applied Catalysis A: General*. 2007. № 325. P. 198–204.

6. Vospernika M. Performance of catalytic membrane reactor in multiphase reactions / M. Vospernika, A. Pintar, G. Berčič, J. Levec, J. Walmsley, H. Raeder, E.E. Iojoiu, S. Miachon, J.-A. Dalmon // *Chemical Engineering Science*. 2004. № 59. P. 5363–5372.

7. Iojoiu E. E. Catalytic membrane structure influence on the pressure effects in an interfacial contactor catalytic membrane reactor

applied to wet air oxidation / E.E. Iojoiu, J.C. Walmsley, H. Raeder, S. Miachon, J.-A. Dalmon // *Catalysis Today*. 2005. № 104. P. 329–335.

8. Saravanan P. Growth kinetics of an indigenous mixed microbial consortium during phenol degradation in a batch reactor / P. Saravanan, K. Pakshirajan, P. Saha // *Bioresource Technology*. 2008. № 99. P. 205–209.

9. Vidya Shetty K. Biological phenol removal using immobilized cells in a pulsed plate bioreactor: Effect of dilution rate and influent phenol concentration / K. Vidya Shetty, R. Ramanjaneyulu, G. Srinikethan // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. № 149. P. 452–459.

10. Ertl G. Handbook of Heterogeneous Catalysis: in 8 Vol. / Edited by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. 2nd Ed. New York City: Wiley, 2008. 4270 p.

11. Яровая О.В. Синтез гидрозолей оксида меди (II) // О.В. Яровая, К.И. Киенская, В.В. Назаров // *Коллоидный журнал*. 2011. Т. 73. № 2. С. 279–285.

12. Назаров В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского / М: ИКЦ «Академкнига», 2007. 372 с.

13. Ким В.Е. Практикум по технологии косметических средств. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров. Под ред. Е.В. Кима, А.С. Гродского / М: Топ-Книга, 2003. 144 с.

14. Официальный сайт фирмы НПК Генос, режим доступа: <http://www.genos.ru>, свободный.

15. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М: «Мир», 1999. 513 с.

16. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater/ 14th Edition, Method 510 through 510 C. 1975. P. 574–581.

O.V. Yarovaya, A.G. Kalmykov, M.S. Anisimova, V.V. Nazarov

PREPARATION OF CATALYTICALLY ACTIVE MEMBRANES BASED ON COPPER OXIDE (II) SOL-GEL METHOD

Aggregate stable composition based on hydrosol CuO has been synthesized, it is suitable for the formation of CuO layers deposited on the surface of various media. The conditions of the main stages of the sol-gel process, which allows to obtain

layers of CuO on the surface of ceramic microfiltration membranes are determined. The membranes are shown to exhibit catalytic activity in liquid-phase reaction of phenol oxidation, which is carried out under mild conditions.

Key words: copper oxide (II), hydrosol, stabilized, sol-gel method, composite membranes, catalytic oxidation

Использование кальциево-магниевых МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ на возвратный **АКТИВНЫЙ ИЛ** с целью интенсификации работы биологических очистных сооружений

Изучено влияние кальциевых материалов на возвратный активный ил, получены данные о выделении тяжелых металлов, рассмотрены возможности использования кислотно-щелочных сред.

Введение

Использование метода биологической очистки сточных вод во всем мире весьма распространено [1] метод очистки достаточно эффективен, позволяет достигать на выходе санитарные нормы содержания вредных веществ. Биологический метод подходит для очистки стоков в городах с различной плотностью населения, экономически и экологически приоритетен. Метод, основанный на взаимодействии активного ила и загрязняющих веществ в сточной воде, имеет ряд преимуществ и недостатков. К важнейшим недостаткам можно отнести возможное вторичное загрязнение воды фосфатами, выделяемыми микроорганизмами возвратного активного ила во время отстаивания [2] во вторичном отстойнике и на стадии рециклинга. Помимо фосфатов, микроорганизмы возвратного активного ила могут быть перенасыщены тяжелыми металлами (ТМ) за счет их поглощения поверхностью клеток, физического и химического взаимодействия из поступающей на очистку воды [3]. Вследствие этого ухудшаются ассимиляционные свойства ила, снижается эффективность биологических очистных сооружений. Кроме того, из-за загрязнения ила ТМ осложняется решение проблем утилизации избыточных илов. Согласно литературным сведениям в настоящее время в мире наиболее распространено депонирование избыточных илов и осадков

А.М. Дрегуло*,
аспирант факультета
прикладной химии
и экологии, ФГБОУ
ВПО Санкт-
Петербургский
государственный
университет
технологии и дизайна

сточных вод. На рекультивацию, реконструкцию и строительство полигонов и накопителей осадков затрачивается более 20 % от всех средств, затрачиваемых на мероприятия в сфере обращения с отходами, в то время как на переработку осадков выделяется лишь 2 % [4]. Из общего количества избыточных илов и осадков в России в качестве удобрения в сельском хозяйстве используется лишь 1,5 %, а в качестве кормовых добавок всего 0,01 % [5].

В РФ и за рубежом были предложены различные способы обезвреживания твердых фаз, включая использование кальциевых материалов [6], магнитную обработку [7], извлечение ТМ из избыточных илов гуминовыми препаратами, применение природных хелатообразующих веществ с молекулярной массой от 300 до 105 и нерегулярной структурой. Все они направлены на извлечение ТМ из осадков, илов и шламов для использования их в качестве удобрения в сельском хозяйстве [8], применимы к илам с достаточно высокими концентрациями ТМ. Очень мало сведений о применении указанных методов к илам со сравнительно малым содержанием ТМ.

Сведений об извлечении ТМ из возвратного активного ила с целью интенсификации работы биологических очистных сооружений в литературе не обнаружено.

Одним из условий жизнедеятельности микроорганизмов возвратного активного ила является метаболическая регуляция, характерная, в первую очередь, для клеток микроорганизмов за счет резервирования в них

* Адрес для корреспонденции: Adregulo@bk.ru

большого количества запаса веществ разного состава. Развитие клеток микроорганизмов зависит от постоянно меняющихся условий существования, от наличия жизненно необходимых метаболитов. В любой момент, благоприятный для роста и развития микроорганизмов, эти резервы должны использоваться, давая жизнь новым поколениям. В клетках микроорганизмов часто, особенно в стационарную фазу развития, накапливаются гранулы, состоящие из таких биополимеров, как гликоген, поли-β-оксимасляная кислота, полифосфаты. В живых клетках полифосфаты присутствуют в виде солей тех или иных ионов металлов (кальция, магния, калия и т.д.). Их можно рассматривать как резервы этих ионов и в этой связи можно предположить, что они в природе обладают ионообменными свойствами, за счет чего регулируется уровень содержания тех или иных катионов в клетках.

Материалы и методы исследования

Иntenсификация работы очистных сооружений по обезвреживанию сточных вод от ТМ может быть осуществлена путем извлечения их из возвратного ила с помощью кальциево-магниевых малорастворимых солей.

При добавлении гипсовой крошки в дозе 0,5 г на 100 мл иловой суспензии при аэрации и перемешивании в течение 60 мин из возвратного активного ила выделяются в водную фазу ТМ, замещаемые ионами кальция и магния (табл. 1, 3).

Анализ содержания тяжелых металлов в воде и илах производился атомно-адсорбционным методом на приборе МГА-915.

Результаты и их обсуждение

При использовании обработанного гипсовой крошкой возвратного ила на стадии очистки сточной воды, степень очистки исходной воды по железу возрастает на 42 %, меди на 20 %, никеля на 37 %. Содержание ТМ в обработанном иле значительно меньше, чем в исходном (табл. 2). В сухом веществе возвратного ила существенно изменяется содержание ТМ, что и оказывает соответствующее влияние на повышение эффективности биологической очистки исходной воды. Необходимо отметить, что при введении гипсовой крошки возрастает содержание кальция как в водной фазе, так и в возвратном иле.

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов (%) в водной фазе до и после обработки возвратным активным илом и илом, обработанным гипсовой крошкой

Показатели	Исходная вода	Вода после биологической очистки	Исходная вода после обработки обезвреженным илом
	Концентрация мг/дм ³		
Железо общее	2,60±0,57	1,70±0,37	0,14±0,4
Медь	0,013±0,004	0,011±0,0061	0,02±0,006
Цинк	0,055±0,02	0,017±0,005	0,039±0,01
Марганец	0,071±0,02	0,088±0,02	0,018±0,045
Никель	0,012±0,03	0,006±0,002	0,006±0,002

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в твердой сухой фазе возвратного активного ила и ила, обработанного гипсовой крошкой

Показатели	Исходный возвратный ил	Возвратный ил, обработанный гипсовой крошкой
	мг/кг	
Железо общее (%)	7,06 ± 0,03	4,03 ± 0,02
Медь	159 ± 1,8	144 ± 2,0
Цинк	928 ± 6,5	591 ± 5,3
Марганец	543 ± 5,5	294 ± 4,0
Никель	8,7 ± 1,7	1,2 ± 1,0

При обработке возвратного ила доломитовой мукой в условиях, что и с гипсовой крошкой при аэрации и перемешивании, степень очистки исходной воды по меди 7 %, цинка 20 %, марганца 17 % эффективней обычной биологической очистки. Сравнивая полученные данные обработки возвратного ила гипсовой крошкой и доломитовой мукой, видна разница в замещении ионов ТМ возвратным илом применительно к каждому материалу. Так, например, при обработке гипсовой крошкой эффективно удаляется железо (на 42 %), медь (на 20 %), никель (на 37 %), при обработке доломитовой мукой эффективно удаляется цинк (на 20 %), марганец (на 17 %), что свидетельствует о возможном использовании и комбинировании в применении этих материалов.

Замещение ТМ на кальций происходит вследствие того, что ионы кальция связываются с полярными группами отрицательно заряженной цепи спирали полифосфатов, состоящей из поли-β-оксимасляной кислоты, т.е. ионы кальция являются «родными» ионами при образовании цепи спирали

Таблица 3

Результаты извлечения тяжелых металлов из водной фазы возвратным активным илом и илом, обработанным доломитовой мукой

Показатели	Исходная вода	Вода после биологической очистки	Исходная вода после обработки обезвреженным илом
	Концентрация мг/дм ³		
Железо общее(%)	4,00 ± 0,88	0,22 ± 0,07	0,35 ± 0,10
Медь	0,019 ± 0,05	0,027 ± 0,001	0,026 ± 0,001
Цинк	0,08 ± 0,023	0,46 ± 0,015	0,04 ± 0,01
Марганец	0,19 ± 0,05	0,033 ± 0,01	0,03 ± 0,009
Никель	0,01 ± 0,001	0,006 ± 0,002	0,002 ± 0,002

Таблица 4

Наличие тяжелых металлов в сухой фазе возвратного активного ила и возвратного ила, обработанным доломитовой мукой

Показатели	Исходный возвратный ил	Возвратный ил обработанный доломитовой мукой
	Концентрация мг/дм ³	
Железо общее %	8,4 ± 0,4	3,18 ± 0,02
Медь	153 ± 1,9	93 ± 2,4
Цинк	809 ± 6,0	322 ± 4,1
Марганец	532 ± 6,0	396 ± 4,2
Никель	0,31 ± 0,01	0,083 ± 0,002

полифосфатов [10]. Спираль поли-β-оксимасляной кислоты имеет разные стороны – «каналы», через которые проникают ионы кальция и ионы ТМ из клетки и внутрь ее – наружу ориентированы гидрофобные (отталкивающие воду и имеющие большое сродство с жироподобными элементами биомембраны части молекулы, а внутрь – полярные оксигруппы. Ионы кальция и ионы магния, как наиболее схожего с кальцием, являются приоритетными за счет селективности микроорганизмов к другим

Таблица 5

Влияние pH на содержание тяжелых металлов мг/кг в возвратном активном иле

Показатели	pH 12	pH 10,2	pH 8,0	pH 7,5	pH 6,8	pH 4,3	pH 2,2
Железо общее	6,0 ± 0,03	6,3 ± 0,07	7,03 ± 0,04	7,07 ± 0,04	6,5 ± 0,03	6,5 ± 0,03	6,4 ± 0,037
Медь	63 ± 2,23	121 ± 2,8	107 ± 2,37	92 ± 2,4	100 ± 2,18	110 ± 2,1	65 ± 2,63
Цинк	358 ± 4,0	1141 ± 7,6	1084 ± 8,2	1122 ± 8,36	1200 ± 7,26	808 ± 6,12	778 ± 4,5
Марганец	156 ± 3,4	354 ± 9,11	556 ± 6,09	553 ± 6,04	453 ± 5,11	190 ± 3,69	178 ± 3,94
Никель	6,9 ± 1,88	5,8 ± 1,1	16,0 ± 2,2	13,0 ± 2,16	6,0 ± 1,9	6,0 ± 1,82	5,94 ± 2,28

металлам, поэтому и происходит одна из стадий внутриклеточного ионного обмена. При таком способе замещения не возникает негативной нагрузки на микроорганизмы активного ила. Об этом свидетельствует то, что попадая в среду неочищенных стоков обработанный ил начинает активно заменять полученные ионы кальция и магния на ионы ТМ.

Концентрации ТМ в твердой фазе возвратного активного ила, обработанного гипсовой крошкой или доломитовой мукой (табл. 2, 4), подтверждают эффективность предложенного способа обработки обезвреживания и утилизации возвратных илов.

Одним из путей увеличения эффективности извлечения ТМ при использовании кальциево-магниевых материалов возможно изменение pH среды активного ила (табл. 5).

Результаты исследования свидетельствуют о малой эффективности извлечения ТМ из возвратных илов в интервале pH 6,8-8,0. При значительных изменениях pH в щелочную (10,2) или кислую сторону (4,3) происходит выделение ТМ, которые ингибируют жизнедеятельность микроорганизмов возвратного ила. При pH, близких к значениям 2,2 и 12, выделение ТМ увеличивается, ил мгновенно вспухает, что делает совершенно недопустимым использование подобных сред при осуществлении процесса.

Заключение

Иммобилизация микроорганизмов на твердых поверхностях кальциево-магниевых материалов, при их использовании в качестве источника питания и ионообменника, создает возможность замены ТМ на кальций и магний в микроорганизмах и выделения ТМ в водную фазу, не ингибируя жизнедеятельность микроорганизмов. Данный метод воздействия на возвратный активный ил поможет существенно сократить затраты на дорогостоящие химреагенты при очистке стоков, повысить качество очистки, значительно снизить выделение ТМ из активного ила в водную фазу на стадии рециклинга, что положительно скажется на качестве окружающей среде.

При таком подходе возможно не только обеспечение высокого уровня очистки сточных вод от ТМ, но и к приведению соответствия качества обезвреживания илов и осадков требованиям санитарных норм, превращению их из экологически опасных отходов в ценный продукт.

Литература

1. Карелин Я.А. Биохимическая очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности / Я.А. Карелин, М.: Пищевая промышленность, 1974. С. 21-24.
2. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос 2003. 210 с.
3. Экологический фактор в водопользовании / В.Л. Васильев, В.В. Плюхина // Использование и охрана природных ресурсов России. 2001. № 5. С. 58-63.
4. Бикбулатов И.Х. Хранилище реактор для избыточного активного ила, сырых осадков и шламов / И.Х. Бикбулатов, А.К. Шарипов // Инженерная экология. 2000. №5 С 47-52.
5. Пат. 2220923 РФ / Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы Панов В.П., Зыкова И.В., Макашова Т.Г., Панова Н.Е. Заявлено 05.04.2002. Опубликовано 10.01.2004, Бюл. № 1.

Ключевые слова:

биологическая
очистка сточных вод,
тяжелые металлы,
возвратный
активный ил

6. Панов В.П. Тяжелые металлы: промышленность и защита окружающей среды / В.П. Панов, И.В. Зыкова, С.А. Чекренев // Химические волокна. 2008. № 3. С. 55-59.
7. Скворцов Л.С. Обезвреживание и обеззараживание избыточного ила канализационных очистных сооружений для получения экологически безопасных органических удобрений / Л.С. Скворцов, В.Я. Варшавский // Чистый город. 2006. № 1. С. 42-44.
8. Торунова М.Н. Обезвреживание и утилизация осадков сточных вод городских очистных сооружений / М.Н. Торунова, В.В. Исаев, Б.А. Бакоев // Экология и промышленность России. 1998. Август. С. 18-20.
9. Панов В.П. Аккумуляция тяжелых металлов активным илом биологических очистных сооружений / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Е.А. Алексеева // Материалы Юбилейной НТМК. Санкт-Петербург. 2000. Ч. 2. С. 16-17.
10. Кулаев И.С. Высокмолекулярные неорганические полифосфаты: биохимия, клеточная биология, биотехнология / И.С. Кулаев, В.М. Вагабов, Т.В. Кулаковская М.: Научный мир, 2005. 77 с.



A.M. Dregulo

CALCIUM MATERIALS FOR INTENSIFICATION OF BIOLOGICAL TREATMENT PLANTS

The effect of calcium materials on return activated sludge has been studied. Data on the allocation of

heavy metals, and the possibility of using the acid-alkaline mediums have been presented.

Key words: biological wastewater treatment, heavy metals, return activated sludge

Рентгенофлуоресцентное определение **ГЕРМАНИЯ, МЫШЬЯКА** **И УРАНА** В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ПОРОШКООБРАЗНЫХ СМЕСЯХ ОКСИДОВ

Предложены методики рентгенофлуоресцентного определения Ge, As и U в водных растворах без предварительного выделения элементов, не уступающие по предельным возможностям спектрофотометрическому определению и превосходящие его по простоте пробоподготовки и экспрессности. Чувствительность определения увеличивается в ряду As-Ge-U, причем она в тридцать раз больше по сравнению с определением в смесях оксидов. Выявлено завышение результатов определения As в присутствии U, устраняемое способом добавок.



Введение

На кафедре аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского синтезируются и исследуются минералоподобные соединения урана. Важнейшей областью их изучения является исследование поведения указанных соединений в водных средах. С этой целью готовят насыщенные в желаемых условиях растворы и, в частности, определяют концентрацию интересующих элементов в них. В этой связи представляет интерес использовать такие аналитические методы, которые позволяют определять сразу несколько элементов в одной жидкой пробе с минимальными затратами.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из элементных инструментальных методов химического анализа, обладающий такими достоинствами, как широкий круг определяемых элементов и концентраций, достаточные чувствительность и точность результатов, минимальная пробоподготовка, экспрессность и другими. Следует отметить,

Р.В. Абражеев*,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

О.В. Нипрук,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

что наиболее широко РФА применяется при анализе объектов в твердом агрегатном состоянии. Так, в последние несколько лет метод использован при определении ряда металлов и неметаллов в горных породах [1], почвах [2], сплавах [3], полимерах [4], объектах органического происхождения [5]. Даже в тех случаях, когда аналит изначально находится в жидкой среде, часто предварительно извлекают его из раствора и анализируют твердый образец; с этой целью применяют жидкостную экстракцию с последующим полным выпариванием экстрагента [6], сорбцию на твердых носителях [7], катодное восстановление [8]. Прямой анализ водных сред реализован в относительно небольшом числе работ; так в [9] выполнено определение ртути в образцах сточных вод; авторы [10] определяли селен в почвенных и дождевых водах; определение фтора в растворах выполнено в работе [11]; в [12] определено

* Адрес для корреспонденции: abrazheev@rambler.ru

содержание кальция в грудном молоке. Таким образом, использование РФА для анализа растворов само по себе актуально с точки зрения изучения его возможностей и сравнения с анализом твердых объектов. Кроме того, анализ жидких сред этим методом имеет предпочтение по сравнению с их анализом классическими химическими и некоторыми инструментальными методами в тех случаях, когда пробы непрозрачны, либо имеют значительную вязкость.

Цель данной работы заключалась в разработке методик определения германия, мышьяка и урана в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом и исследовании их возможностей. Основные задачи состояли в определении рабочих диапазонов концентраций, предельных возможностей, изучении взаимного мешающего влияния при определении указанных элементов в растворе и сравнении методик определения указанных элементов в растворах и в твердых образцах.

Материалы и методы исследования

Запасный раствор урана готовили растворением нитрата уранила в дистиллированной воде. Запасные растворы германия и мышьяка готовили, растворяя навески оксидов GeO_2 и As_2O_3 в минимальном необходимом объеме раствора гидроксида натрия и разбавляя до требуемого объема. Навески реактивов взвешивали на аналитических весах ВЛР-200g-M. Рабочие растворы урана, мышьяка и германия готовили, разбавляя запасные растворы дистиллированной водой, подкисляя азотной кислотой до ее концентрации 10^{-3} моль/л с целью предотвращения гидролиза. Таким образом, формы нахождения определяемых элементов в анализируемых растворах – это аквазированные уранил-ионы, а также молекулярные и ионные формы германиевой и мышьяковистой кислот. Твердые образцы готовили, смешивая в желаемом соотношении оксиды указанных элементов и перетирая их в агатовой ступке с добавлением этанола в течение часа. Используемые реактивы имели квалификацию чистоты х.ч.

Аналитический сигнал измеряли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900HS фирмы Shimadzu. Для этого аликвоты рабочих растворов объемом 5,0 мл или твердые порошкообразные образцы массой 150 мг помещали в цилиндрическую фторопластовую кювету, дно которой затянато полипропиленовой пленкой, проницаемой для рентгеновских лучей, и устанавливали в прибор, после чего измеряли интенсивность

Н.С. Годованова,
аспирант кафедры
аналитической химии
химического
факультета,
ФГБОУ ВПО
«Нижегородский
государственный
университет
им. Н.И. Лобачевского»

рентгеновской флуоресценции в выбранных условиях. Управление прибором, сбор и обработку результатов измерений проводили с помощью программного обеспечения спектрометра, установленного на персональном компьютере. Условия определения и аналитические линии элементов представлены в *табл. 1*.

Результаты и их обсуждение

С использованием рабочих растворов германия, мышьяка и урана с концентрациями от 10^{-2} до 10^{-6} моль/л построили градуировочные зависимости для определения указанных элементов. Уравнения градуировочных зависимостей представлены в *табл. 2*.

Из *табл. 2* следует наличие прямопропорциональной зависимости между скоростью счета и концентрацией определяемых элементов в выбранном диапазоне. Коэффициент чувствительности при определении урана обладает наибольшей величиной. Аналогичные коэффициенты при определении германия и мышьяка различаются в пять раз. Это объясняется тем, что хотя германий и мышьяк занимают соседние места в IV периоде периодической системы элемен-

Таблица 1

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

Элемент	Аналитическая линия	Энергия аналитической линии, кэВ	Аналитический интервал, кэВ
Ge	K_{α}	9,88	9,64-10,14
As	K_{β}	11,72	11,48-11,98
U	L_{α}	13,62	13,38-13,88

Таблица 2

Уравнения градуировочных зависимостей для определения германия, мышьяка и урана в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Элемент	Уравнение градуировочной зависимости*	Коэффициент корреляции
U	$I=(662,2 \pm 2,1) C$ ($I=(2782 \pm 9)$)	0,999
Ge	$I=(421 \pm 13) C$ ($I=(57,7 \pm 1,8) \cdot 10^2 \omega$)	
As	$I=(75,9 \pm 0,4) C$	

* I – интенсивность рентгеновской флуоресценции (скорость счета, cps/mA), C – молярная концентрация соответствующего элемента в растворе; ω – массовая доля элемента в растворе.

тов Д.И. Менделеева, определение мышьяка проводили по линии K_{β} , интенсивность которой составляет около 22 % по сравнению с линией K_{α} [13]. Для оценки возможностей определения в области низких концентраций рассчитали значения предела обнаружения C_{\min} и нижней границы определяемых содержаний $C_{\text{н}}$. Для расчета предела обнаружения измеряли интенсивность флуоресценции холостой пробы при выбранных условиях 30 раз. Утроенное стандартное отклонение сигнала холостого опыта подставляли в уравнение градуировочного графика и по нему рассчитывали предел обнаружения. Нижнюю границу определяемых содержаний находили по экспериментальной зависимости относительного стандартного отклонения от концентрации в области низких концентраций, при значении $S_r = 0,33$. Рассчитанные таким образом величины представлены в *табл. 3*.

Таким образом, на EDX-900HS возможно прямое определение урана в растворах в интервале концентраций, включающем, по крайней мере, три порядка, и германия и фосфора в интервале концентраций более двух порядков. Среднее значение случайной погрешности составляет менее 1 процента. Чувствительность прямого варианта определения указанных элементов рентгенофлуоресцентным методом в растворах сопоставима с чувствительностью определения их спектрофотометрическим методом [14], однако определение на EDX-900HS не требует пробоподготовки и значительно более экспрессно.

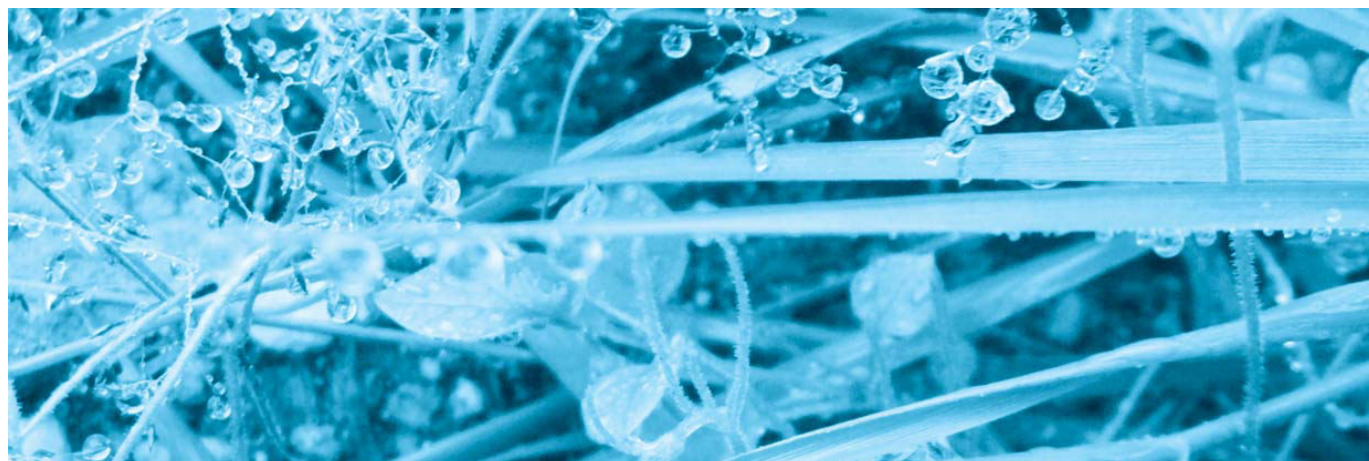
Известным недостатком рентгенофлуоресцентного определения является мешающее влияние сопутствующих аналиту компонентов пробы. Оно проявляется, с одной стороны, в форме матричного эффекта, приводящего к уменьшению интенсивности флуоресцентного излучения и занижению результатов анализа и, с другой стороны, во

Таблица 3

Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний урана, германия и мышьяка в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Элемент	Предел обнаружения, C_{\min} , моль/л	Нижняя граница определяемых содержаний, $C_{\text{н}}$, моль/л
U	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ge	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
As	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$

вторичной флуоресценции, вызывающей завышение результатов. В этой связи было выполнено исследование взаимного мешающего влияния урана и мышьяка, а также урана и германия при их одновременном присутствии в пробе. Приготовили серии растворов, в которых молярные соотношения между элементами изменяли в широких пределах — от 1:0,1 до 1:500. Измеряли интенсивности флуоресценции в выбранных условиях, затем по уравнениям градуировочных зависимостей рассчитывали концентрацию определяемых элементов и, далее, относительную погрешность определения. Было установлено, что при концентрации урана в растворе 10^{-4} моль/л пятнадцатикратный молярный избыток мышьяка не сказывается на результатах определения урана; при больших избытках аналитический сигнал пропорционально уменьшается, вызывая отрицательную систематическую погрешность. При 500-кратном избытке ее величина составляет около 40 %. В свою очередь, в растворах, содержащих $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л мышьяка, уже при молярном соотношении элементов As:U=1:0,1 результаты определения мышьяка оказываются завышенными; с ростом соотношения погрешность увеличивается, достигая при двукратном избытке урана величины 75 %. Данные факты можно объяснить тем, что линии обоих элементов отно-



сительно близки, причем энергия флуоресцентной линии урана больше энергии К-края линии поглощения мышьяка. Поэтому при совместном присутствии указанных элементов в пробе измеренная интенсивность линии урана будет занижаться, а мышьяка завышаться по сравнению с анализом проб, не содержащих второго элемента. При этом достоверные результаты определения мышьяка в присутствии даже небольших относительных содержаний урана получить невозможно без специальных способов получения и обработки результатов анализа. В работе использовали один из графических вариантов способа добавок, для чего к растворам с определенным соотношением мышьяка и урана добавляли возрастающие объемы рабочего раствора мышьяка и доводили полученные смеси до одного объема, а затем измеряли интенсивность аналитического сигнала. Взятая по модулю абсцисса точки пересечения продолжения зависимости интенсивности аналитической линии от концентрации добавки с горизонтальной осью соответствует концентрации определяемого элемента в растворе. Результаты анализа смесей способом добавок представлены в *табл. 4*, из которых следует, что использование способа добавок устраняет систематическую погрешность определения мышьяка в присутствии урана при небольшом избытке последнего. Также было установлено, что менее чем 5-кратный молярный избыток урана не сказывается на результатах определения германия при концентрации последнего 10^{-4} моль/л; при больших избытках возникает положительная систематическая погрешность.

Для того, чтобы сравнить чувствительности определения указанных элементов рентгенофлуоресцентным методом в растворе и в твердых пробах, приготовили смеси оксидов UO_3 и GeO_2 , в которых массовая доля урана варьировалась от 40 до 70 % и доля германия от 36 до 10 %, соответственно. По измеренным значениям построили градуировочные графики и рассчитали уравнения зависимостей интенсивности флуоресцентного излучения от массовой доли элементов в твердых

Таблица 4

К определению мышьяка в присутствии урана в растворах способом добавок рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Введено, моль/л		Найдено (способом добавок) As, моль/л
As	U	
$(3,32 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(3,32 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(3,26 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$
	$(6,64 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	$(3,30 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$

Таблица 5

Уравнения градуировочных зависимостей для определения урана и германия в порошкообразных смесях UO_3 и GeO_2 рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Элемент	Уравнение градуировочной зависимости*	Коэффициент корреляции
U	$I = (87 \pm 4) \omega$	0,996
Ge	$I = (191 \pm 11) \omega$	0,994

* I – интенсивность рентгеновской флуоресценции (скорость счета, cps/mA), ω – массовая доля элемента в смеси оксидов.

образцах. Результаты представлены в *табл. 5*. При сравнении угловых коэффициентов градуировочных графиков для определения урана и германия в растворах и в смесях оксидов видно, что в последнем случае сильно проявляется поглощение флуоресцентного излучения атомами исследуемого образца. Кроме того, случайная погрешность при анализе порошкообразных твердых образцов выше, чем при анализе растворов.

Заключение

В работе предложены методики рентгенофлуоресцентного определения Ge, As и U в водных растворах без предварительного выделения элементов на спектрометре EDX-900HS и изучены их возможности. Построены градуировочные графики, рассчитаны их уравнения, пределы обнаружения и минимальные определяемые содержания. Показано, что рабочий диапазон концентраций превышает два порядка при определении германия и мышьяка и не менее трех порядков при определении урана. Изучено взаимное мешающее влияние элементов. Установлено, что наибольшее влияние оказывает уран на результаты определения мышьяка. Для устранения данного влияния в растворах, близких по концентрациям обоим элементам, предложен вариант способа добавок. Показано, что чувствительность определения урана и германия в растворах в тридцать раз выше, чем в смесях оксидов.

Литература

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb в алюмосиликатных горных породах / А.Г. Ревенко, Е.В. Худогова, Д.А. Будаев, Т.Ю. Черкашина // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 71-79.
2. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отло-

жений // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 231-246.

3. Pitarch A. Analysis of Catalonian silver coins from the Spanish War of Independence period (1808–1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence / A. Pitarch, I. Queralt, A. Alvarez-Perez // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2011. V. 269. P. 308-312.

4. Bichinho K. Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence / K. Bichinho, G Pires, F. Stedileb, J. dos Santos, C. Wolf // Spectrochimica Acta Part B. 2005. V. 60. P. 599-604.

5. Stosnach H. Analytical determination of selenium in medical samples, staple food and dietary supplements by means of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B. V. 65. 2010. P. 859-863.

6. Misra N. Uranium determination in seawater by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / N. Misra, S. Dhara, K. Singh Mudher // Spectrochimica Acta Part B. 2006. V. 61. P. 1166–1169.

7. Barros H. Determination of arsenic in water samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence using preconcentration with alumina / H. Barros, L.-M. Parra, L. Bennun, E. Greaves // Spectrochimica Acta Part B. 2010. V. 65. P. 489–492.

8. Zawisza B. Determination of Te, Bi, Ni, Sb and Au by X-ray fluorescence spectrometry following electroenrichment on a copper cathode / B. Zawisza, R. Sitko // Spectrochimica Acta Part B. 2007. V. 62. P. 1147–1152.

Ключевые слова:
рентгено-
флуоресцентное
определение,
германий,
мышьяк,
уран,
растворы

9. Margui E. Analytical approaches for Hg determination in wastewater samples by means of total reflection X-ray fluorescence spectrometry / E. Margui, P. Kregsamer, M. Hidalgo, J. Tapias, I. Queralt, C. Strelu // Talanta. 2010. V. 82. P. 821–827.

10. Margui E. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis for selenium determination in solutions related to environmental and geochemical studies / E. Margui, G. Floor, M. Hidalgo, P. Kregsamer, G. Roman-Ross, C. Strelu, I. Queralt // Spectrochimica Acta Part B. 2010. V. 65. P. 1002–1007.

11. Tarsoly G. Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / G. Tarsoly, M. Ovari, G. Zaray // Spectrochimica Acta Part B. 2010. V. 65. P. 287–290.

12. Ekincia N. The determination of calcium concentrations in human milk with energy dispersive X-ray fluorescence / N. Ekincia, R. Ekincib, R. Polata, G. Budaka // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2005. V. 91. P. 155–160.

13. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. М.: Наука, 1982. 376 с.

14. Пешкова В.А. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В.А. Пешкова, М.И. Громова. М.: ВШ, 1976. 280 с.



R.V. Abrazheev, O.V. Nipruk, N.S. Godovanova

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF GERMANIUM, ARSENIC AND URANIUM

The techniques of X-ray fluorescence determination of Ge, As and U in aqueous solutions without prior separation of elements have been suggested. This methods may be comparable to spectrophotometric

determination having superiority in simplicity of sample preparation. Sensitivity determination increases in the As-Ge-U line, and it is thirty times bigger than the definition in the mixtures of oxides. Positive interference

of As determination in the presence of U is fixed by addition technique.

Key words: X-ray fluorescence determination, germanium, arsenic, uranium, solutions



ХРАНЕНИЕ ВОДЫ

С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ

ПОТЕНЦИАЛОМ

Исследовалась возможность хранения воды с $E = \text{минус}$ (600–700) мВ, получаемой путем насыщения воды молекулярным водородом, в стеклянных бутылках. В течение 6 месяцев ухудшения свойств воды не наблюдалось. Через год хранения в 60 % проб ощущался запах сероводорода. Появление сероводорода могло быть связано с восстановлением сульфатов, растворенных в воде. Одной из причин, приводящей к восстановлению, может быть радиолиз воды под действием внешнего радиационного фона.



Введение

При производстве воды различных сортов возникает вопрос о возможности и сроках ее хранения. В природе вода не хранится, она все время в движении и постоянно обновляется. Однако человек вынужден делать запасы, в том числе и воды. В большинстве случаев срок хранения бутылкированной воды не превышает 3–6 месяцев. В настоящее время все большую популярность приобретает вода с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом. Первой технологией получения такой воды был электролиз. Электролизованная вода использовалась сразу после приготовления, и задача ее хранения не возникала. Но в дальнейшем была разработана технология получения воды с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) путем насыщения ее водородом [1]. Для получения отрицательного ОВП в бутылку, заполненную водой, вводили водород. В первых экспериментах было установлено, что такая вода, разлитая в стеклянные бутылки, длительное время (полгода и более) сохраняет свои свойства. В пластиковых бутылках ОВП через 2–3 недели возрастает до уровня исходного из-за утечки

Н.А. Аристова,
кандидат технических наук, доцент,
и.о. заведующего кафедрой химии, Нижнетагильского технологического института (НТИ (филиал) УрФУ) Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

водорода через стенки сосуда. Поэтому возник вопрос о сроках хранения такой воды в стеклянных бутылках и о механизмах, отвечающих за возможное ухудшение качества воды. Исследованию этого вопроса посвящена настоящая работа.

Материалы и методы исследования

Водород получали электролизом 30 % раствора КОН. Поток водорода составлял 1 л/ч. Дополнительной осушке или очистке водород не подвергался. Использовалась московская водопроводная вода, очищенная песчаным фильтром и озонированием. После такой очистки вода отстаивалась сутки, чтобы распался остаточный озон. Очищенная вода полностью соответствовала санитарным нормам. Выделим некоторые характеристики: перманганатная окисляемость 2,4 мг/л; pH 7.4; содержание сульфатов 240 мг/л. ОВП определяли относительно хлор-серебряного электрода, в исходной воде он составлял 280 мВ.

* Адрес для корреспонденции: i.m.piskarev@gmail.com

Стеклянные бутылки емкостью 0,5 л с винтовым горлышком заправляли до верха водой путем погружения в сосуд с водой. Затем бутылку переворачивали вверх дном и снизу через горлышко по трубке вводили 50 мл водорода. Сохраняя бутылку в таком положении, ее закрывали под водой закручивающейся пробкой. Использовали новые пробки, так как в первых экспериментах было установлено, что использование бывших в употреблении пробок позволяет удерживать потенциал не более 6–7 месяцев. Всего для длительного хранения было заправлено 40 бутылок. Кроме того, для определения исходного значения ОВП были заправлены еще 10 бутылок, ОВП в которых был измерен на следующий день, так как время установления потенциала составляет не менее 24 ч [1]. 40 бутылок оставили хранить при комнатной температуре на боку так, чтобы пузырек водорода не касался пробки. Раз в три месяца 10 бутылок открывали, измеряли ОВП и оценивали органолептические свойства. Максимальный срок хранения бутылок составил 1 год.

Результаты и их обсуждение

Через первые 3 месяца потенциал воды в откупоренных бутылках относительно хлор-серебряного электрода составлял минус (600–700) мВ, вкус и запах – приятный. Через 6 месяцев потенциал во всех 10 откупоренных бутылках остался на том же уровне, вкус и запах не изменились. Через 9 месяцев потенциал в 9 бутылках немного возрос, стал в пределах минус (400–600) мВ. В одной бутылке потенциал возрос до минус 290 мВ, в ней ощущали запах сероводорода. Пробовать воду из этой бутылки не стали. Через 12 месяцев в четырех откупоренных бутылках потенциал сохранился на уровне минус (400–600) мВ, органолептические свойства не изменились. В 6 бутылках чувствовался сильный запах сероводорода, потенциал возрос до минус (100–200) мВ. Зависимость ОВП от времени хранения представлена на *рис. 1*.

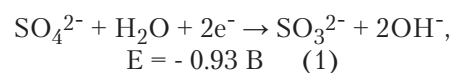
Мы предполагаем, что увеличение ОВП связано с расходом водорода на восстановительные реакции с веществами, содержа-

Рис. 1. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) относительно хлор-серебряного электрода ОВП (ХСЭ), мВ от времени хранения воды, насыщенной водородом, в стеклянной бутылке (t, месяцы). →

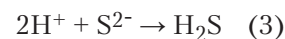
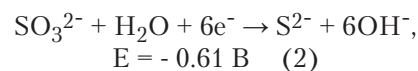
Н.А. Беркутов,
кандидат технических наук, доцент кафедры химии, Нижнетагильского технологического института (НТИ (филиал) УрФУ) Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Уточнил)

И.М. Пискарев*,
кандидат физико-математических наук, (ВНС) ведущий научный сотрудник, НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

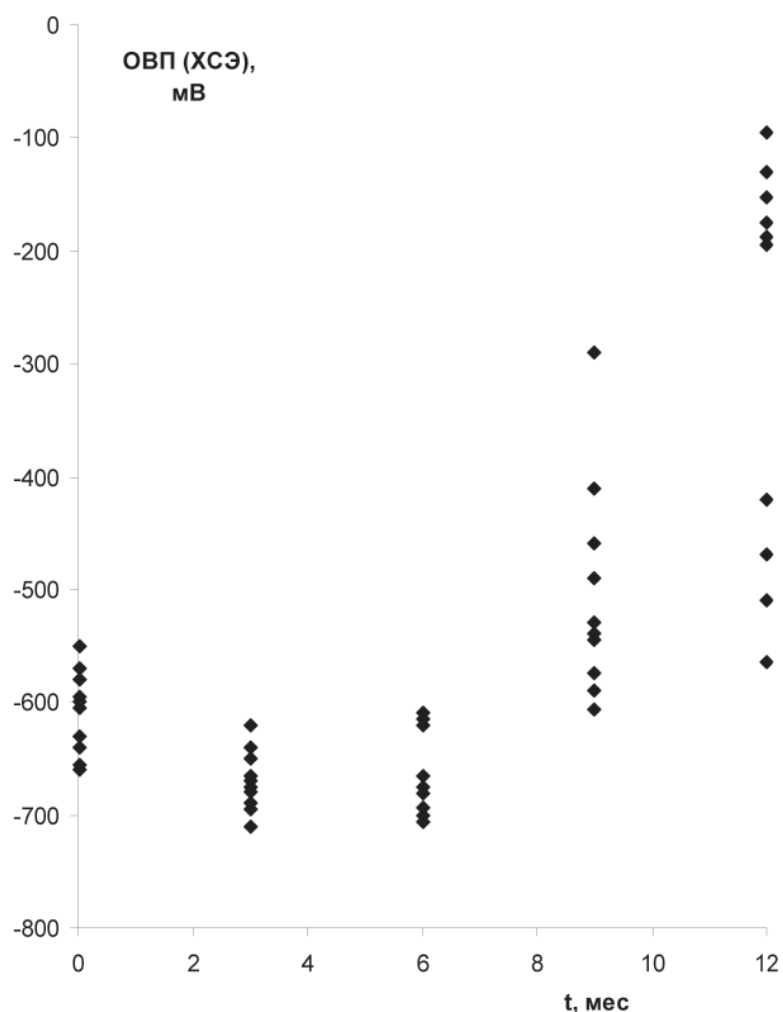
щимися в воде. Одной из причин появления запаха сероводорода может быть восстановление сульфатов. Первой стадией восстановления может быть реакция [2]:



Вторая стадия:



Ни первая, ни вторая реакция не могут происходить в водном растворе при потенциале, создаваемом водородом. В растворе, насыщенном водородом, без проблем может происходить только реакция (3). Но реакции (1) и (2) могут происходить с гидратированным электроном, ОВП которого $E = -2,87 \text{ В}$ [3]. Источником гидратированных электронов может служить радиолит воды под действием ионизирующего излучения, обусловленного радиационным фоном. В работе [4] наблюдалось свечение синглетного кислоро-



да, образующегося по цепочке $e^-_{aq} \rightarrow O_2 \cdot^- \rightarrow O_2(a^1\Delta_g)$. В воде, насыщенной водородом, растворенного кислорода практически нет [5], поэтому гидратированный кислород может расходоваться по другим каналам. Под действием радиационного фона 0.12 мкЗв/ч в чистой воде генерируются гидратированные электроны со скоростью $9.5 \cdot 10^{-18}$ моль/(л с) [4]. За год нарабатывается примерно $3 \cdot 10^{-10}$ моль/л гидратированных электронов. Флуктуации радиационного фона и примеси воды с атомным номером, превышающим атомный номер воды, могут повысить наработку гидратированных электронов в несколько раз. Порог обнаружимости запаха сероводорода составляет $1,2 \cdot 10^{-5}$ мг/л или $3,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л [6]. Очевидно, что за год количество восстановленных сульфатов может оказаться достаточным для появления в воде заметного запаха сероводорода. Таким образом, в воде с отрицательным ОВП при ее длительном хранении могут протекать восстановительные процессы, ухудшающие ее качество. Поэтому к вопросу о хранении такой воды нужно подходить с осторожностью.

Заключение

Показано, что в воде с отрицательным ОВП может происходить восстановление растворенных веществ. Продукты восстановления по крайней мере ухудшают органолептические свойства воды. При оценке возможности хранения такой воды

Ключевые слова:

вода,
отрицательный
окислительно-
восстановительный
потенциал ОВП,
хранение

нужно учитывать все возможные каналы восстановительных реакций растворенных в воде веществ.

Литература

1. Аристова Н.А. Физико-химические методы получения экологически чистой активированной воды / Н.А. Аристова, И.М. Пискарев. Нижний Тагил: Изд. УрФУ НТИ, 2011. 75 с. Электронный ресурс: http://depni.sinp.msu.ru/~piskarev/science/NTI_Aristova_Piskarev.pdf
2. Добош Д. Электрохимические константы. Пер. с венгерского. М.: Мир, 1980. С. 230. (или 230 с. это страница в книге, так что С. 230)
3. Харт Э. Гидратированный электрон. Пер. с англ. /Э. Харт, М.А. Анбар. М.: Атомиздат. 1973. 280 с.
4. Ермолин С.В. Механизм свечения воды при радиолизе под действием радиационного фона. / С.В. Ермолин, И.П. Иванова, Д.И. Князев, С.В. Трофимова, И.М. Пискарев // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 6. С. 1140–1143.
5. Аристова Н.А. Активация молекулярного водорода, растворенного в воде / Н.А. Аристова, И.М. Пискарев // Вода: химия и экология. 2009. № 1. С. 27–32.
6. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. Т. 3. Л. Химия: 1976. С. 51–53.



N.A. Aristova, N.A. Berkutov, I.M. Piskarev

WATER STORAGE WITH NEGATIVE REDOX POTENTIAL

The possibility of water storage with $E = \text{minus}$ (600-700) mV, obtained by saturating the water with molecular hydrogen in glass bottles have been investigated. Within 6 months deterioration the water was observed.

After a year of storage in 60% of the samples the smell of hydrogen sulfide was felt. The appearance of hydrogen sulfide could be explained by sulfates reduction, that were dissolved in water. One of the approaches to the recovery

may be the radiolysis of water under the influence of an external background radiation.

Key words: water, a negative redox potential, storage

ГЛОБАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА И ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ ЮГА РОССИИ НА СЕРЕДИНУ XXI СТОЛЕТИЯ

Большинство ученых склоняются к мнению, что происходит глобальное изменение климата. Такие изменения повлекут за собой изменение всех климатических элементов, включая водные ресурсы. В статье рассматриваются вопросы влияния глобального изменения климата на водные ресурсы Юга России по состоянию на середину XXI столетия.

Введение

В современном мире глобальное изменение климата – одна из наиболее широко обсуждаемых тем, затрагивающая интересы всех и каждого. Никогда еще этот вопрос не стоял так остро. Ведь изменения, так или иначе, затронут каждого жителя Земли, все аспекты жизнедеятельности человека, природы и общества.

Споры о причинах изменения климата и способах их контроля были, есть и будут, но уже сейчас это воздействие ощутимо и каждому предстоит жить с последствиями этого процесса. Примером такого воздействия может служить тот факт, что в некоторых районах изменение климатических условий неизбежно приведет к ухудшению комфортности проживания и здоровья населения.

Результаты и их обсуждение

Большинство специалистов согласны, что в настоящее время наблюдается общая тенденция потепления климата. Некоторые ученые считают, что это лишь кратковременное явление, происходящее на фоне более долговременного и медленного похолодания, а потому в долгосрочной перспективе следует думать не о борьбе с последствиями потепления, а о предупреждении похолодания.

Изменение климатических элементов происходит с различной интенсивностью и зави-

С.В. Панова*,
кандидат
географических наук,
генеральный
директор, ООО
«Мотт МакДональд Р»

**Пол Питер
Фрайдей**,
технический
директор, ООО
«Мотт МакДональд Р»

сит не только от географического положения районов, но и от физико-географических условий отдельных пунктов и даже территорий.

Вода и водные ресурсы – один из важнейших компонентов, необходимых для обеспечения жизнедеятельности человека. В современном мире проблемы, связанные с изменениями водных ресурсов, имеют решающее значение для экономического развития, обеспечения жизненных потребностей и безопасности населения, рационального природопользования и сохранения окружающей природной среды многих стран. Во многом изменения водных ресурсов и гидрологические характеристики зависят не только от антропогенной деятельности человека, но и от климатических условий того или иного региона и Земли в целом. Рост численности населения и активное экономическое развитие совместно с прогнозируемым изменением климата приведут к обострению проблемы нехватки и качества воды в районах со скудными запасами водных ресурсов, а в ряде районов – к ее ослаблению. При этом в ряде стран водопотребление снижается за счет использования более эффективных современных технологий и внедрения систем, способствующих экономии воды.

По прогнозам, изменения климата приведут к изменению расходов водотоков во многих регионах мира. Величина изменений будет различна и зависит от сценариев выпадения осадков и прогнозируемого режима испарения. Изменения затронут территорию Российской Федерации, в том числе её южные регионы.

Юг России насчитывает 13 субъектов Российской Федерации общей площадью 589,4 тыс. км² и численностью населения

* Адрес для корреспонденции: svetlana.panova@mottmac.com

22,9 млн. человек. Основные реки региона: Волга, Дон, Кубань, Терек, Сулак и Самур. Гидрографическая сеть состоит как из рек местного формирования, так и транзитных, берущих начало за пределами рассматриваемого региона. Средний многолетний объём водных ресурсов составляет 323 км³/год, из которых 53,3 км³ – воды местного формирования и 270 км³ – воды, поступающие с территорий сопредельных субъектов РФ и из-за границы. Полный объём имеющихся на территории водохранилищ составляет 69,5 км³, полезный – 27,5 км³, а площадь водного зеркала – 9240 км². Средняя потенциальная водообеспеченность в регионе общими водными ресурсами составляет 14,1 тыс. м³ на одного человека, а местными – 2,32. Водные ресурсы Юга России (местные и общие) значительно меньше, чем в других федеральных округах, кроме Центрального. Соответственно, потенциальная водообеспеченность на Юге России значительно меньше, чем в других округах, а по местным – минимальная в Российской Федерации (табл. 1).

Суммарные водные ресурсы, которые сравнительно невелики на Юге России, значительно различаются по субъектам РФ, изменяясь от 1,64-1,85 км³/год в республиках Калмыкия и Ингушетия до 247-268 км³/год в Астраханской и Волгоградской областях. В этих областях значительная величина общих водных ресурсов определяется притоком воды из соседних субъектов. Местный сток незначителен и только в Краснодарском крае равен 16,0 км³/год, в то время как в других субъектах РФ он не превышает 8,33 км³/год, а в Астраханской области даже отсутствует. Значительно изменяется по региону и величина потенциального водообеспечения:

Ключевые слова:

изменение климата, водные ресурсы, водообеспеченность

от 2,05-3,85 тыс.м³/чел в Ставропольском крае и Республике Ингушетия до 100,75-247,00 тыс.м³/чел в Волгоградской и Астраханской областях. Различие в водообеспеченности в регионе достигает 120 раз (табл. 2).

Водные ресурсы многих субъектов Юга России имеют значительную изменчивость, при этом в некоторых субъектах коэффициент вариации достигает 0,50-0,92 (в Республике Калмыкия – 0,76, в Ставропольском крае – 0,92). Поэтому на многих реках Юга России велика повторяемость маловодных, многоводных лет и катастрофических наводнений, приводящих к серьёзным проблемам в водообеспечении и разрушениям во время паводков [1].

В целом по Российской Федерации за 1978-2007 гг. сток рек увеличился и был больше нормы. Суммарные водные ресурсы за аналогичный период возросли на 5 % [1]. В то же время за 1978-2007 гг. на реках Юга России отмечалось как увеличение, так и уменьшение стока – у рек Волга, Кубань и Терек сток увеличился на 10-15 %, а у р. Дон сократился на 15 %.

Большое значение для потребителей водных ресурсов имеет внутригодовое распределение стока. На Юге России у степных рек (Волга, Дон, Восточный Маныч и др.) максимум стока приходится на весенний период, а минимум – на осенне-зимний. На горных реках (Кубань, Терек, Сулак и др.) максимум стока отмечается в весенне-летний период, а минимум – в осенне-зимний. Как показали исследования, выполненные Государственным гидрологическим институтом (ГГИ), в последние десятилетия на многих реках в связи с потеплением климата произошло увеличение стока в меженные периоды, особенно в зимние месяцы. В бассейнах рек Волга и Дон сток в зимний период за 1978-2007 гг. в среднем был на 60-120 %

Таблица 1

Современная потенциальная водообеспеченность федеральных округов [1]

Федеральные округа	Средние водные ресурсы за период 1930-2005 гг., км ³ /год			Численность населения (перепись 2002 г.) млн. чел.	Потенциальная водообеспеченность, тыс.м ³ на одного человека	
	местные	приток	общие		общими	местными
Южный и Северо-Кавказский	53,3	270	323	22,90	14,1	2,32
Центральный	108	22,3	131	38,00	3,44	2,84
Северо-Западный	554	65,0	619	13,97	44,3	39,6
Приволжский	173	113	286	31,15	9,18	5,55
Уральский	385	217	601	12,37	48,6	31,1
Сибирский	1277	59,1	1336	20,06	66,3	63,6
Дальневосточный	1566	295	1861	6,69	278	234
Российская Федерация	4118	206	4324	145,14	29,8	28,4

Таблица 2

Водные ресурсы Юга России по административным территориям [по 1 с дополнениями автора]

Субъекты Российской Федерации	Площадь, тыс.км ²	Население, млн. чел.	Водные ресурсы, км ³ /год			Изменчивость водных ресурсов (Сv)	Потенциальная водообеспеченность по общим водным ресурсам, тыс.м ³ на одного человека
			приток	местный сток	общий сток		
Краснодарский край	76,0	5,10	8,17	16,0	24,2	0,23	4,74
Республика Адыгея	7,6	0,44	11,5	2,62	14,1	0,41	32,05
Ставропольский край	66,5	2,72	4,79	0,79	5,58	0,92	2,05
Карачаево-Черкесская Республика	14,1	0,46	0,00	6,28	6,28	0,13	13,65
Астраханская область	44,1	1,00	247	0,00	247	0,47	247,00
Волгоградская область	114,1	2,66	263	4,81	268	0,46	100,75
Ростовская область	100,8	4,33	21,9	3,43	25,3	0,50	5,84
Республика Дагестан	50,3	2,62	13,4	8,33	21,8	0,15	8,32
Кабардино-Балкарская Республика	12,5	0,96	4,54	2,90	7,45	0,26	7,76
Республика Калмыкия	76,1	0,29	0,23	1,41	1,64	0,76	5,66
Республика Северная Осетия-Алания	8,0	0,70	3,75	3,85	7,60	0,11	10,85
Чеченская Республика	(10,3)	1,14	8,43	2,13	10,6	0,20	9,30
Республика Ингушетия	(9,0)	0,48	1,24	0,60	1,85	0,32	3,85
ИТОГО	589,4	22,90	270	53,3	323	0,16	14,10

больше, чем за предшествующий период. За этот период увеличился сток рек в летне-осенний период в бассейне р. Дон на 25–50 %, а в бассейне р. Волга – на 75–100 % [1]. На многих реках отмечено сокращение стока весеннего половодья – в бассейне р. Дон на 10–30 % и на некоторых степных притоках р. Волга на 10–20 % [1]. Такое изменение внутригодового стока рек, прежде всего меженного, связано с наблюдавшимся в последние десятилетия повышением температуры воздуха в зимнее время.

Одновременно с увеличением стока в зимний и летне-осенний периоды у большинства рек произошел резкий рост значений минимального месячного зимнего и летне-осеннего стока. В последние десятилетия минимальный месячный сток за эти периоды в 3–4 раза превысил соответствующие величины за предшествующий многолетний период. Такой рост минимального стока явился положительным фактором, позволившим улучшить водообеспечение в зимний и летний периоды.

Избыток и дефицит водных ресурсов являются одним из показателей водообеспеченности территории [5]. Большая часть рассматриваемой территории характеризуется дефицитом водных ресурсов до 600 мм.

Линия равновесия избытка и дефицита водных ресурсов на севере региона проходит по верховьям р. Дон и среднему течению р. Волга (города Обоянь, Воронеж, Пенза, Ульяновск), а на юге – по предгорьям северного склона Большого Кавказа, низовьям притоков рек Кубань и Терек, берущих начало на северном склоне Большого Кавказа. Наибольшие величины дефицита водных ресурсов отмечаются в восточной части региона, при максимальной величине в 600 мм в Прикаспийской низменности. Область избытка водных ресурсов на севере региона охватывает узкую зону с избытком в 0–200 мм; на юге – это северный склон Большого Кавказа с величиной до 800–1000 мм в высокогорной зоне на высотах более 2500 м.

С 2005 г. началось постепенное увеличение водопотребления в связи с ростом потребности в воде для нужд промышленности и увеличением орошаемых площадей. По имеющимся прогнозам водопотребление будет постепенно расти. В связи с этим необходимо учитывать возможное изменение водных ресурсов, которое будет происходить в связи с изменением климата.

Согласно имеющимся оценкам климатологов [2, 7] в первой половине XXI века интенсивность антропогенных изменений глобального

климата продолжится и воздействие этих процессов на природу и социально-экономические условия может стать столь значительными, что их необходимо будет учитывать при прогнозных оценках на ближайшие десятилетия. Величины изменения температуры воздуха и атмосферных осадков на период 2011–2050 гг. для бассейна р. Волга оценены Государственным гидрологическим институтом по пяти климатическим сценариям и по двум вариантам выброса парниковых газов [1]. За 2011–2050 гг. по всем сценариям и обоим вариантам произойдёт увеличение температуры воздуха и количества атмосферных осадков. Так, температура воздуха повысится за год на 1,2 °С, в тёплый период – на 1,0 °С, а в холодный – 1,4 °С; годовая сумма атмосферных осадков вырастет на 22 мм за год, за тёплый период – на 9 мм и холодный – на 13 мм. По оценкам специалистов Северо-Кавказского Управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (УГМС) [4, 6] на Северном Кавказе за период 2005–2050 гг. также произойдёт увеличение средней годовой температуры воздуха и годовой суммы атмосферных осадков: в бассейнах рек Западный и Восточный Маныч на 1,3 °С и 84 мм и в бассейнах рек Кубань и Терек – на 1,2 °С и 167 мм, соответственно.

Учитывая современное состояние и возможное изменение климата к 2050 г., ГГИ, Московский государственный университет (МГУ) и Северо-Кавказское УГМС выполнили оценку возможного изменения стока рек Юга России на 2050 г. По данным Государственного гидрологического института сток основных рек Юга России изменится [1]:

- ◆ р. Волга увеличится на 14-22 %
- ◆ р. Дон уменьшится на 19-27 %
- ◆ р. Кубань уменьшится на 14-22 %
- ◆ р. Терек увеличится на 5-10 %

Несколько иной характер изменения стока в бассейнах рек Волга и Дон получен по оценкам, выполненным МГУ [3]. По оценке специалистов МГУ к 2050 г. сток в этих бассейнах рек будет значительно меньше, чем за предшествующий период (1961–1990 гг.) – от 12 % на р. Волга до 52 % на р. Северский Донец (табл. 3).

К 2050 г. сток рек Западный и Восточный Маныч возрастёт на 16,7 % и 15,8 %, соответственно, а сток рек Кубань и Терек – на 14,6 % и 11,3 % [4, 6].

Различия в оценках стока рек на 2050 г., полученных специалистами ГГИ и МГУ, определяются различными климатическими сценариями, на основе которых производил-

Таблица 3

Годовой сток основных рек Юга России на середину XXI века в долях от стока базисного периода (1961-1990 гг.) [3]

Река	Площадь водосбора, тыс.м ²	Объём стока, км ³ /год	Годовой сток на середину XXI века, в долях от базисного
Волга	1380	254	0,88
Дон	378	27,3	0,74
Воронеж	21,600	2,30	0,60
Хопёр	61,100	3,35	0,56
Северский Донец	98,900	3,88	0,48

ся расчёт температуры воздуха и атмосферных осадков на 2050 г. Далее по этим данным был рассчитан сток рек.

На Юге России отмечается одно из наибольших в России водопотребление, составлявшее на 1975 г. 29,3 км³/год и 40,0 км³/год на 2005 г. За последние 50 лет объёмы водопотребления значительно изменились. Так, за 1960-1975 гг. отмечалось резкое увеличение водопотребления, связанное с развитием промышленности и орошения. В 1976-1990 гг. произошла стабилизация, связанная с внедрением оборотного водоснабжения в промышленности и технологий экономии воды в сельском хозяйстве. В 1980-е годы водопотребление на реках Юга России достигло максимума. Суммарный водозабор из поверхностных и подземных источников в бассейне р. Волга составил 35–37 км³/год, р. Дон – 17–19 км³/год, р. Кубань – 12–13 км³/год, рек Терек и Сулак – 10-11 км³/год. Период 1993-2005 гг. характеризуется интенсивным снижением водопотребления с 53,1 до 40,0 км³/год или почти на 25 %, что объясняется резким сокращением промышленного производства и площадей орошаемых земель.

Заключение

Из вышеизложенного следует, что в последние десятилетия происходит устойчивое изменение климата, сопровождаемое повышением температуры воздуха и увеличением количества атмосферных осадков. Соответственно, на 5–15 % увеличится сток рек при одновременном внутригодовом перераспределении стока, который стал больше в меженный период и меньше в весенний.

При этом есть ряд прогнозов изменения речного стока на первую половину XXI столетия, которые различаются в связи с исполь-

зованием различных климатических сценариев. Так, для рек Волга и Дон по сценарию ГГИ сток к 2050 г. увеличится на 13–20 %, в то время как по прогнозу МГУ – сократится на 12–26 %, т.е. прогнозируются в целом сравнительно небольшие изменения стока, хотя и разнонаправленные.

Обеспеченность водой населения и отраслей экономики сократится, если сток рек окажется около нормы или уменьшится, поскольку ожидается, что к 2050 г. численность населения на Юге России возрастёт на 5–10 %. Соответственно, по сравнению с 2005 г. водообеспеченность сократится на 0,6–0,9 тыс.м³. В этих условиях возрастёт дефицит водных ресурсов для отраслей экономики, особенно в бассейнах рек Дон и Кубань. В бассейне р. Кубань уже в настоящее время отмечается недостаток водных ресурсов, особенно для целей мелиорации [1].

Неблагоприятным фактором потепления климата для всех рек региона станет увеличение числа и интенсивности наводнений, паводков и гидрологических засух, что объясняется значительной изменчивостью от года к году температуры воздуха и особенно атмосферных осадков.

Благоприятным фактором для судоходных рек к 2050 г. станет внутригодовое перераспределение стока, а именно его увеличение в летне-осенний период.

Литература

1. Водные ресурсы России и их использование / Под ред. И.А. Шикломанова. СПб.: ГГИ, 2008. 470 с.
2. Изменение климата. 2001 г. Обобщённый доклад. Оценка МЭГИК / Под ред. Р.Т. Уотсона. ВМО, ЮНЕП, 2001. 526 с.
3. Кислов А.В. Прогноз климатической ресурсообеспеченности Восточно-Европейской равнины в условиях потепления XXI века / А.В. Кислов, В.М. Евстигнеев, С.М. Малхазова, Н.Н. Соколихина и др. М.: Макс Пресс, 2008. 290 с.
4. Лурье П.М. Река Кубань. Гидрография и режим стока / П.М. Лурье, В.Д. Панов, Ю.Ю. Ткаченко. СПб.: Гидрометеиздат, 2005. 498 с.
5. Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли / Отв. ред. В.И. Корзун. Л.: Гидрометеиздат, 1974. 637 с.
6. Панов В.Д. Реки Западный и Восточный Маньч. Гидрография и режим стока / В.Д. Панов, А.А. Базелюк, П.М. Лурье. Ростов н/Д.: Донской издател. дом, 2009. 431 с.
7. Climate Change. The Physical Science Basis. Contribution Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. – Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. 996 p.



S.V. Panova, P.P. Fraydey

GLOBAL CLIMATE CHANGE AND WATER RESOURCES IN SOUTHERN RUSSIA IN THE MIDDLE OF THE XXI CENTURY

Most scientists tend to believe that global climate change is going on now. These changes result in a change of climatic elements,

including water resources. The article examines the impact of global climate change on water resources in the South of Russia in the XXI century.

Key words: climate change, water resources, water supply



ОЦЕНКА ТЕКУЩЕГО СОСТОЯНИЯ реки Билина в Чешской Республике

Выполнены гидрологические и гидрохимические обследования р. Билина, а также оценка загрязнения донных отложений, проведена оценка текущего состояния реки.

Введение

Река Билина расположена на северо-западе Чехии, является правым притоком р. Лаба (Эльба), ее исток находится недалеко от села Закуты в Рудных горах. Большая часть реки протекает в открытом русле, однако участок реки между городами Йирков и Мост заключен в подземный коллектор. Общее направление течения реки – юго-восток. Значительных притоков река не имеет.

Общая протяженность реки составляет 81 км; из них в городской зоне – около 12 км. Площадь водосборного бассейна по разным данным составляет от 933 до 1071 км². Средний расход воды составляет 5,90 м³/с. Река протекает через города Йирков, Мост, Билина и Усти-над-Лабем, где и впадает в р. Лаба (Эльба).

В середине XX века р. Билина использовалась в качестве источника пресной воды для нескольких промышленных объектов, таких как химический завод Spolchemie, энергетический завод в Хотейовице и ТЭЦ в г. Трмице. Также река служила местом сброса сточных вод этих предприятий. В настоящее время эти заводы либо не используют воды р. Билина в качестве источника воды, либо имеют собственные станции водоподготовки и очистки сточных вод. В наиболее урбанизированных зонах протекания реки ее берега укреплены каменной кладкой и часто имеют очень крутой склон. Дно реки также обложено камнями, что повышает скорость ее течения, увеличивает возможность эрозии и влияет на естественные обменные процессы между водой и донными отложениями, доступ к которым сильно ограничен. В некоторых местах, например, в г. Билина, река уже частично ревитализована, на других же участках ее протекания русло и берега сильно деградировали.

М. Неруда*,
Ph.D, Associated Dean
Faculty of the
Environment,
Universita Jana
Evangelista Purkine

Д.А. Крамер,
аспирант факультета
биотехнологии
и промышленной
экологии, ФГБОУ
ВПО Российский
химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

И.О. Тихонова,
кандидат технических
наук, доцент кафедры
промышленной
экологии ФГБОУ
ВПО Российский
химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева



В данной работе мы обследовали текущее состояние р. Билина и возможности для ее ревитализации.

Для определения возможных путей и методов ревитализации рек, а также возможных последствий было рассмотрено несколько примеров проектов ревитализации малых рек в Европе [1-3]. Данные проекты использовались нами в качестве основы для выработки предложений по ревитализации р. Билина.

Материалы и методы исследования

Полевые обследования

В начале работы было выполнено полевое обследование состояния р. Билина, целью которого являлось описание берегов, растительности и идентификация возможных источников загрязнения реки.

Полевые обследования проводились в трех городах: Усти-над-Лабем, Мост и Билина.

Пробоотбор

По результатам полевых обследований были выбраны 8 створов пробоотбора. В каждом створе отбирали 4 пробы: 2 пробы воды и 2 пробы донных отложений. В табл. 1 пред-

* Адрес для корреспонденции: martin.neruda@ujep.cz

Таблица 1

Местоположение профилей и температура воды (пробоотбор 27.04.2011 г.)

№ створа	Местоположение	Т воды (°С)
8	г. Мост, недалеко от искусственного озера	12,6
7	г. Мост, ж/д платформа	12,6
6	г. Билина, напротив супермаркета «Интерспар»	12,2
5	деревня Хотейовице, недалеко от электростанции	-
4	г. Трмице, гидрологическая станция	12,5
3	г. Трмице, место впадения Ждирницкого ручья	-
2	г. Усти-над-Лабем, западный вокзал	12,6
1	г. Усти-над-Лабем, место впадения в р. Лаба	-

Примечание. «-» – данные отсутствуют.

ставлено местоположение створов. Карта-схема с точками пробоотбора представлена на *рис. 1*.

Анализ проб

В работе выполнен анализ вод и донных отложений р. Билина на содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов. Анализ на содержание нефтепродуктов проводили ИК-спектрометрическим методом (согласно методикам ČSN 75 7505 (вода), ČSN 75 7505 and ČSN 75 7506 (донные отложения)). Анализ на содержание тяжелых металлов

был выполнен скрининговым спектральным методом с индукционно-связанной плазмой, затем были выбраны элементы с наибольшим содержанием и далее проанализировано их содержание в остальных пробах методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Все анализы были выполнены в Институте неорганической химии в г. Усти-над-Лабем (Чехия).

Результаты и их обсуждение

Гидрологические измерения осуществляли 12.05.2011 г. на створе № 4 «Трмице. Гидрологическая станция». Были измерены средняя скорость течения, средний расход воды, ширина реки, глубина реки и площадь потока воды. Измерения проводились с помощью прибора ADCP (акустический доплеровский профилограф течения) совместно с Гидрометеорологическим Институтом г. Усти-над-Лабем. Результаты представлены в *табл. 2*.

Для определения качества воды и донных отложений мы использовали российские и чешские нормативы (ПДК) для воды, почвы и донных отложений [4-9]. Решение проблемы оценки качества воды в определенной степени обеспечивается отнесением результатов определения отдельных веществ к их ПДК. Применительно к донным отложениям

Рис. 1. Карта-схема р. Билина с точками пробоотбора.

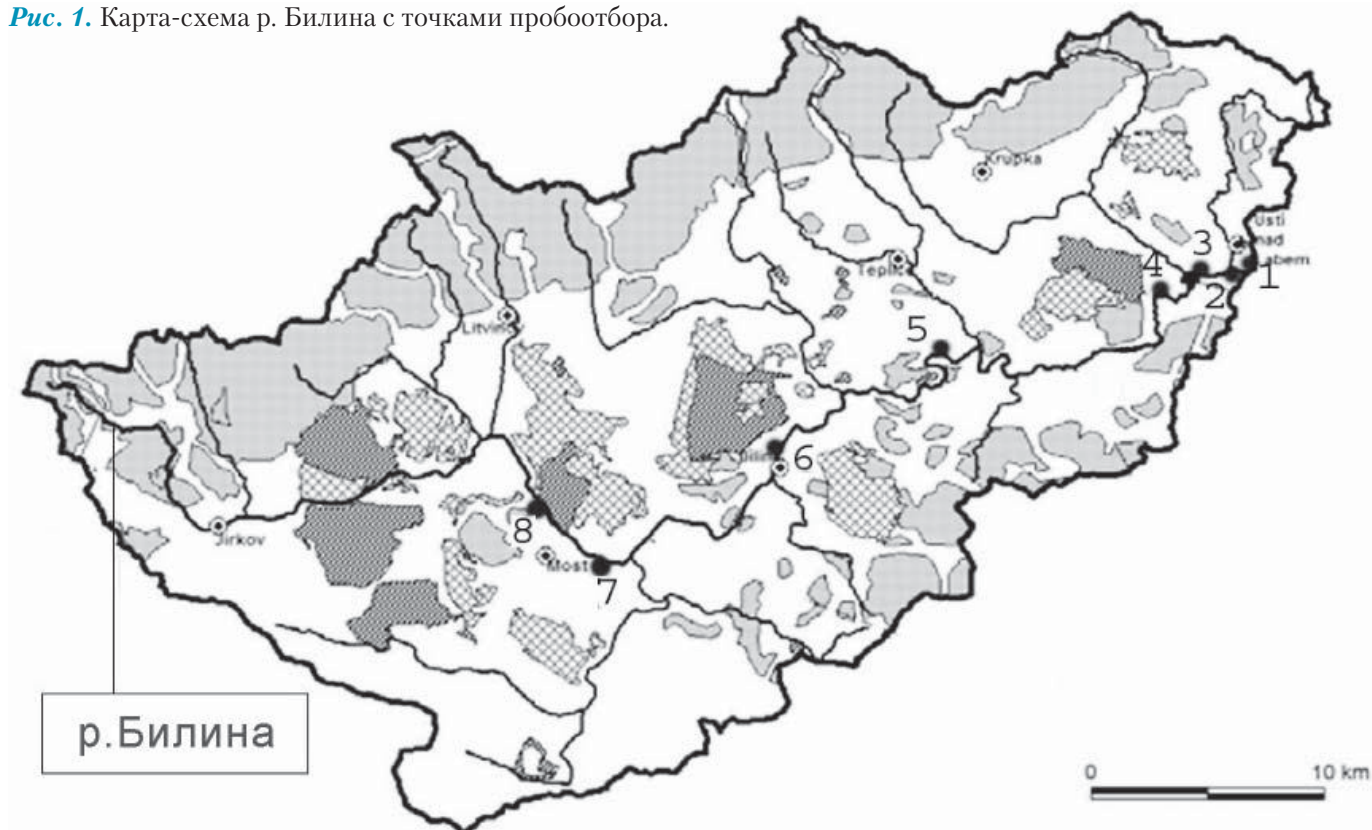


Таблица 2

Результаты гидрологических измерений на р. Билина (створ № 4)

Показатель	Величина
Средняя скорость течения, м/с	0,574
Ширина, м	14,27
Глубина, м	0,743
Площадь потока воды (трапецеидальный профиль), м ²	10,6
Средний расход воды, м ³ /с	6,046

такой подход является затруднительным из-за отсутствия российских нормативов даже для наиболее распространенных и опасных токсикантов, таких как нефтепродукты, хлорорганические пестициды и тяжелые металлы. В то же время донные отложения представляют больший интерес для оценки состояния водных экосистем, чем вода [11].

В *табл. 3* представлены ПДК тяжелых металлов в различных средах.

Представляет интерес сравнение чешских и российских нормативов содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Как видно из *табл. 3*, для воды российские ПДК ниже чешских ПДК для мышьяка, кадмия и ванадия. Для остальных анализируемых нами тяжелых металлов наблюдается обратная ситуация. Для почв российский ПДК ниже, чем чешский ПДК донных отложений для мышьяка, кадмия, ванадия и цинка; для меди, свинца и ртути более жестким является чешский ПДК донных отложений, а для никеля эти нормативы одинаковы. Наибольшая разница в нормативах наблюдается для мышьяка и цинка: здесь российский ПДК почв ниже в 3 и 2,7 раза, соответственно. Чешский ПДК донных отложений для ртути ниже российского ПДК почв в 2,6 раза.

Содержание нефтепродуктов в пробах представлено в *табл. 4* и на *рис. 2*.

Таблица 3

Нормативы содержания тяжелых металлов в различных средах

Среда	ПДК							
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Hg
Вода хозяйственно-питьевая (РФ, мг/л)	0,01	0,001	1	0,02	0,01	0,1	1	0,0005
Вода рыбохозяйственного назначения (РФ, мг/л)	0,05	0,005	0,001	0,01	0,006	0,001	0,01	0,0001
Вода (Чехия, мг/л)	0,02	0,0007	0,025	0,04	0,0144	0,035	0,16	0,0001
Почва (РФ, мг/кг)	10	2,0	132	80	130	150	220	2,1
Донные отложения (Чехия, мг/кг)	30	2,5	100	80	100	180	600	0,8

Ключевые слова:

обследования реки, донные отложения, ревитализация

Концентрации нефтепродуктов в воде не превышают российского ПДКв, а концентрация нефтепродуктов в донных отложениях превышает российский ПДКп только в третьем створе, при этом в других створах концентрация значительно ниже. Высокая концентрация нефтепродуктов в донных отложениях в третьем створе может быть объяснена влиянием Ждирницкого ручья, который протекает по урбанизированной части г. Усти-над-Лабем.

Содержание тяжелых металлов в пробах воды представлено в *табл. 5*.

Содержание тяжелых металлов в пробах донных отложений представлено в *табл. 6* и на *рис. 3* (As, Zn, Hg).

Таблица 4

Содержание нефтепродуктов в пробах

№ створа	вода (мг/л)	донные отложения (мг/кг)
1	<0,1	423
2	<0,1	112
3	<0,1	1010
4	<0,1	114
5	<0,1	241
6	<0,1	48
7	<0,1	209
8	<0,1	28

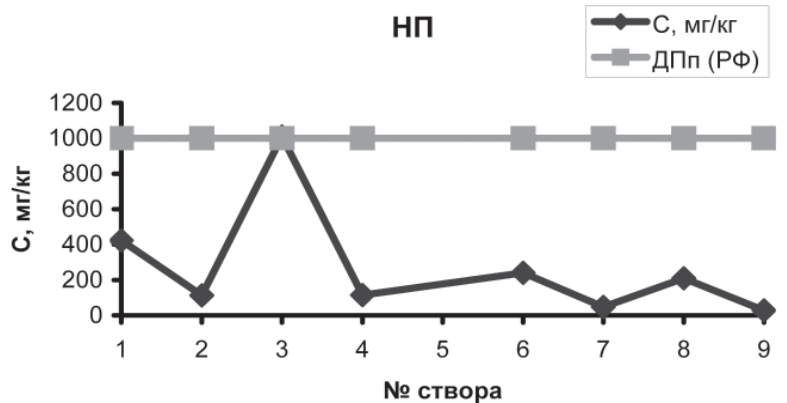
**Рис. 2.** Изменение концентрации нефтепродуктов в донных отложениях по течению р. Билина.

Таблица 5

Содержание тяжелых металлов в пробах воды (мг/л).

вещество	створ							
	1	2	3	4	5	6	7	8
As	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ni	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Pb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
V	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
Zn	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Вода р. Билина содержит тяжелые металлы в концентрациях, не превышающих российские или чешские ПДКв. Что касается концентраций тяжелых металлов в донных отложениях, то они, в основном, невысоки, однако несколько концентраций превышают российский ПДКп, а концентрация ртути в створе 2 превышает чешский ПДКдо. Кон-

Таблица 6

Содержание тяжелых металлов в пробах донных отложений (мг/кг).

вещество	створ							
	1	2	3	4	5	6	7	8
As	23	20	30	10	15	10	20	15
Cd	0,8	1,2	0,5	<0,5	1,0	0,5	1,5	0,5
Cu	41	32	73	17	38	21	70	18
Ni	42	43	41	31	41	26	38	22
Pb	40	47	61	22	35	12	32	25
V	100	97	120	61	102	67	119	43
Zn	238	215	133	129	170	86	144	73
Hg	0,6	2	0,7	0,1	0,2	0,2	0,6	0,1

Примечание: жирным выделены концентрации, превышающие российский норматив для почв; курсивом и подчеркиванием выделены концентрации, превышающие чешский норматив для донных отложений.

Таблица 7

Индексы опасности тяжелых металлов в донных отложениях (расчет по российским ПДК [7])

Вещество	створ								K _Σ
	1	2	3	4	5	6	7	8	
As	2,30	2,00	3,00	1,00	1,50	1,00	2,00	1,50	14,30
Cd	0,40	0,60	0,25	0,00	0,50	0,25	0,75	0,25	3,00
Cu	0,31	0,24	0,55	0,13	0,29	0,16	0,53	0,14	2,35
Ni	0,53	0,54	0,51	0,39	0,51	0,33	0,48	0,28	3,55
Pb	0,31	0,36	0,47	0,17	0,27	0,09	0,25	0,19	2,11
V	0,67	0,65	0,80	0,41	0,68	0,45	0,79	0,29	4,73
Zn	1,08	0,98	0,60	0,59	0,77	0,39	0,65	0,33	5,40
Hg	0,29	0,95	0,33	0,05	0,10	0,10	0,29	0,05	2,14
K_Σ	5,88	6,32	6,52	2,73	4,62	2,76	5,74	3,02	

центрация мышьяка превышает российский ПДКп в 6 из 8 створов; возможно, это связано с устойчивостью его соединений. Высокая концентрация ртути в створе 2 может быть связана с близостью к точке пробоотбора железнодорожных путей, по которым ежедневно перевозят большое количество грузов, в том числе угля, который отличается повышенным содержанием ртути [10].

Для оценки загрязнения донных отложений тяжелыми металлами использовали так называемый коэффициент опасности:

$$K_{o_i} = C_i / \text{ПДК}_i,$$

где C_i – содержание i -го компонента, ПДК_i – предельно допустимая концентрация i -го компонента. Опасность загрязнения тем выше, чем больше K_o превышает единицу. В табл. 7 и 8 представлены значения коэффициентов опасности тяжелых металлов при использовании российского ПДКп и чешского ПДКдо, соответственно. В данных таблицах также представлены суммарные индексы опасности ($K_{\Sigma} = \sum K_{o_i}$) по профилям (в конце столбцов) и веществам (в конце строк).

Исходя из индексов опасности, рассчитанных с использованием российского ПДКп (табл. 7), наиболее загрязненными являются

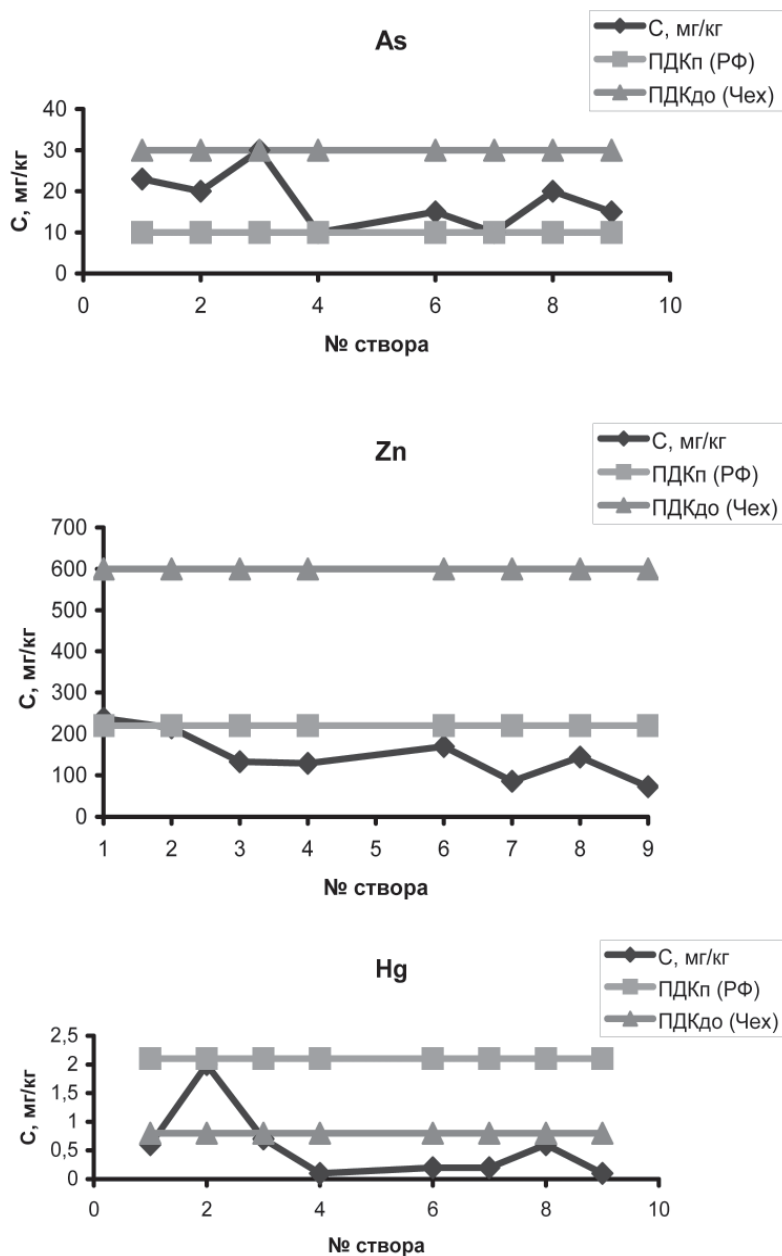


Рис. 3. Изменение концентраций тяжелых металлов в донных отложениях по течению р. Билина.

Таблица 8

Индексы опасности тяжелых металлов в донных отложениях (расчет по чешским ПДК [8])

Вещество	створ								
	1	2	3	4	5	6	7	8	K_{Σ}
As	0,77	0,67	1,00	0,33	0,50	0,33	0,67	0,50	4,77
Cd	0,32	0,48	0,20	0,00	0,40	0,20	0,60	0,20	2,40
Cu	0,41	0,32	0,73	0,17	0,38	0,21	0,70	0,18	3,10
Ni	0,53	0,54	0,51	0,39	0,51	0,33	0,48	0,28	3,55
Pb	0,40	0,47	0,61	0,22	0,35	0,12	0,32	0,25	2,74
V	0,56	0,54	0,67	0,34	0,57	0,37	0,66	0,24	3,94
Zn	0,40	0,36	0,22	0,22	0,28	0,14	0,24	0,12	1,98
Hg	0,75	2,50	0,88	0,13	0,25	0,25	0,75	0,13	5,63
K_{Σ}	4,12	5,87	4,82	1,79	3,24	1,95	4,41	1,89	

ся створы 1, 2 и 3, что может быть объяснено влиянием Ждирницкого ручья для створа 3 и протеканием реки в промышленной зоне Усти-над-Лабем для створов 1 и 2. Самыми опасными веществами являются мышьяк, цинк и ванадий, причем у мышьяка индекс опасности значительно выше, чем у остальных веществ. Наименее загрязнен створ 4, наименьшие значения индекса опасности для свинца. При использовании чешского ПДК донных отложений для расчета индексов опасности (табл. 8) результаты немного отличаются: наиболее загрязнены створы 2, 3 и 7, а наиболее опасными веществами являются ртуть, мышьяк и ванадий. Более низкий индекс опасности для створа 1 объясняется значительной разницей в российском и чешском нормативах для цинка. Створ 7 находится в урбанизированной части г. Мост, что объясняет относительно высокий индекс опасности. Появление в списке самых опасных веществ ртути и отсутствие там цинка также объясняется разницей в российском и чешском нормативах для этих веществ. Наименее загрязнен створ 4, наименьший индекс опасности у цинка. Из рис. 4 хорошо видна симбатность изменений суммарного индекса опасности тяжелых металлов в донных отложениях по течению р. Билина по российскому ПДКп и по чешскому ПДКдо.

Для проекта ревитализации была выбрана часть р. Билина, протекающая между Западным вокзалом г. Усти-над-Лабем и местом впадения в р. Лаба – наиболее урбанизированная территория протекания реки. Возможности для ревитализации существенно ограничены близостью к реке автострады с одной стороны и близостью железнодорожного вокзала со служебными помещениями, авторынка и других зданий с другой стороны (рис. 5). Так, например, невозможно меандрирование русла реки или обустройство детских игровых площадок на ее берегах. Тем не менее, могут быть осуществлены следующие мероприятия по ревитализации:

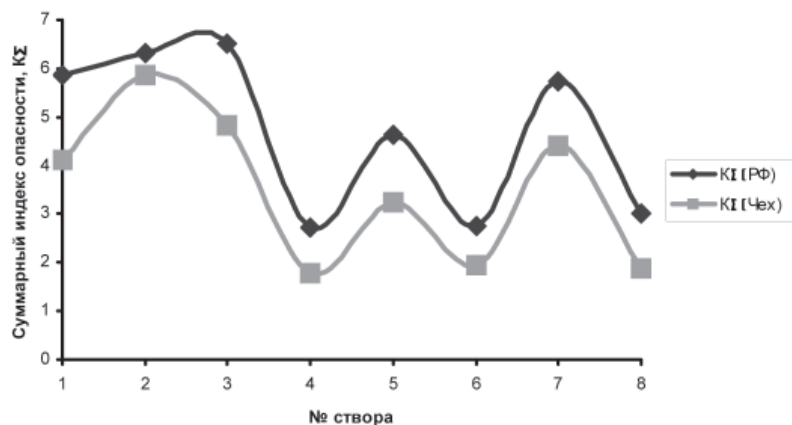


Рис. 4. Изменение суммарного индекса опасности тяжелых металлов в донных отложениях по течению р. Билина по российскому ПДКп и по чешскому ПДКдо.



Рис. 5. Возможности для ревитализации ограничены в связи с близостью автострады и других объектов, но в некоторых местах растительность появилась естественным образом.

↓ **Рис. 6.** В связи с наличием природных плато по берегам реки возможно восстановление пешеходного пути.



1. Посадка по берегам реки газонной травы и восстановление пешеходного пути вдоль берегов реки – на берегах реки имеется природное плато, что позволяет восстановить пешеходный путь (рис. 6).

2. Очистка русла реки, и в особенности ее дна, от каменной кладки, что позволит уменьшить скорость течения реки, снизит риск возможной эрозии и восстановит обменные процессы в системе вода – донные отложения.

3. Обустройство мелководных зон у берегов реки с тростниковыми зарослями и другой растительностью (рис. 7-10). Также для придания руслу реки природного вида могут быть использованы стволы деревьев и небольшие камни, что одновременно создаст безопасные места для обитания рыб и восстановления их популяции.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что процесс самоочищения р. Билина, происходящий примерно последние 20 лет с момента прекращения использования реки в качестве места сброса неочищенных сточных вод близлежащими заводами, имеет высокую эффективность. Таким образом, процессы самоочищения малых рек не только возможны, но и реализуются достаточно быстро, хотя экосистема р. Билина до сих пор не оправилась от антропогенного воздействия. Очевидно, что при помощи мероприятий по ревитализации восстановление реки пойдет еще более быстрыми темпами.

Рис. 7-10. По берегам реки могут быть обустроены мелководные зоны с растительностью, мертвыми деревьями и мелкими камнями. →



Закключение

Проведена комплексная оценка текущего состояния р. Билина. Обследованы участки реки, как находящиеся в зеленых зонах (от ж/д станции Билина Киселка до магазина «Интерспар»), так и в промышленных зонах (от Западного вокзала г. Устинад-Лабем до места впадения в р. Лаба). Определены гидрологические и гидрохимические показатели реки, а также выполнен анализ донных отложений.

Вода р. Билина содержит тяжелые металлы и нефтепродукты в концентрациях, не превышающих российские или чешские нормативы, а донные отложения реки лишь немного загрязнены мышьяком, цинком и ртутью. Р. Билина является хорошим примером самоочищения водотоков.

Литература

1. M. Neruda et al. Environmental water management. Faculty of Environment, UJEP. 2010. P. 71-76.
2. Reuris – Revitalization of Urban River Spaces. Příklady dobré praxe. Statutární město Brno. 2009. P. 93-94.
3. River Skerne Brochure. The River Restoration Center. 1998. 6 p.
4. Федеральное агентство по рыболовству. Приказ №20 от 18.01.2010 «Об утверждении качества воды водных объектов рыбохозяй-

ственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».

5. ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

6. ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве».

7. ГН 2.1.7.2042-06 «Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве».

8. Act N. 185/2001 Coll., about wastes.

9. Government regulation, N. 61/2003 Coll. about parameters of surface water pollution (name shortened). Novelization: N. 229/2007 Coll.

10. Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международного симпозиума (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). – М.: ГЕОХИ РАН. 2010. 477 с.

11. Кленкин А.А. Современная характеристика донных отложений Азовского моря по степени загрязненности комплексом наиболее опасных токсикантов / А.А. Кленкин, Л.Ф. Павленко, И.Г. Корнакова, Е.И. Студеникина // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 1. С. 88-92.



M. Neruda, D.A. Kramer, I.O. Tikhonova

CURRENT STATE OF RIVER BILINA IN CZECH REPUBLIC

Hydrological and hydrochemical survey of the river Bilina, as well as sediment contamination

assessment of the river have been performed.

Key words: field observations, bottom sediments, revitalization



БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА плотвы *Rutilus rutilus* (L.) КАК ОДИН ИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ **СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ** ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ

Куйбышевского водохранилища

Рассмотрена эффективность размножения, размерно-возрастная структура уловов и рост плотвы в верхней части Волжского плеса Куйбышевского водохранилища в 2000-2008 гг. Установлено, что в период дестабилизации экосистемы данного водоема даже у эврибионтного вида плотвы происходит снижение ее доли в промысле, сокращение числа старше возрастных особей и ухудшение роста. Это свидетельствует о том, что в Куйбышевском водохранилище продолжается период дестабилизации его экосистемы.

Введение

Плотва *Rutilus rutilus* (L.) – это широко распространенный вид пресноводных рыб в водоемах Европы и Азии. В крупнейшем в Европе Куйбышевском водохранилище она является массовым эврибионтным фоновым видом рыбного сообщества, позволяющим судить о состоянии экосистемы данного водоема. Кроме того, данный вид относится к промысловым объектам среди мелкочастиковых видов рыб.

Биологии плотвы посвящено большое число работ. В условиях Средней Волги биологические особенности данного вида приведены в работе А.И. Шмидтова [1]. В первые годы существования Куйбышевского водохранилища рост и размерно-возрастной состав уловов изучала Т.Н. Королева [2]. Сведения о биологии плотвы в Свияжском заливе Куйбышевского водохранилища в 60-70 годы прошлого столетия представлены в работах [3-5] и др. Анализ изменений биологических

В.А. Кузнецов*,
доктор биологических
наук, профессор
кафедры зоологии
позвоночных
биолого-почвенного
факультета, ФГАОУ
ВПО Казанский
(Приволжский)
федеральный
университет

показателей ее в верхней части Волжского плеса Куйбышевского водохранилища в 1962-2000 гг. приведен в работе [6]. В связи с тем, что экосистема Куйбышевского водохранилища с момента образования прошла несколько периодов в своем развитии и с середины 80-х годов двадцатого столетия находится в фазе дестабилизации [7], вызывает интерес современное состояние биологических показателей этого вида, которые также могут отражать состояние самой экосистемы этого водоема.

В связи с этим в данном сообщении анализируются особенности размножения, размерно-возрастная структура уловов и рост плотвы в 2000-2008 гг. в верхней части Куйбышевского водохранилища.

Материалы и методы исследования

Материал по взрослой рыбе собирался в низовьях Свияжского залива Куйбышевского водохранилища в вегетационные периоды 2000, 2003, 2004, 2007 и 2008 гг. В 2006 г. рыбу отлавливали в Камском плесе Куйбышевского водохранилища в н.п. Урахча и в Нижнекамском водохранилище в районе устья р. Белая. Во всех случаях рыбу ловили ставными сетями с ячейей 24-65 мм. Материал обрабатывался по общепринятой методике [8]. Количественные учеты личинок рыб проводились в соответствии с методикой [9]. В прибрежье личинок ловили сачком с диаметром входного отверстия 30 см,

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

в пелагиали – конической сетью (ИКС–80) с диаметром 80 см (газ № 15 с ячейей 0,15 мм). Сеголеток рыб ловили мальковой волокушей длиной 12 м с ячейей в кутке 2,5 мм. Регулярный учет численности молоди рыб проводился в низовьях Свяжского залива в 2000-2008 гг. Показателем численности молоди служила численность на единицу усилия в экземплярах (в прибрежье один сачок или замет мальковой волокушей при проходе 25 м; в пелагиале – 5 мин лова конической сетью).

Возраст рыб определялся по спицам твердых лучей спинного плавника и чешуе; обратные расчисления проводились по заднему радиусу чешуи по методу прямой пропорциональной зависимости [10]. Показатель флуктуации рассчитывали по формуле, предложенной в [11].

Этапы развития личинок рыб приведены по [12]. Статистическая обработка материала велась по руководству [13]. В тексте и таблицах приведены следующие статистические показатели: $M \pm m$ – средняя арифметическая величина и ее ошибка; CV, % – коэффициент вариации; $r \pm m_r$ – коэффициент корреляции и его ошибка. Объем материала дан в таблицах.

Результаты и их обсуждение

Промысел

Промысловая статистика в Куйбышевском водохранилище стала учитывать вылов плотвы как отдельный вид с 1973 г. По данным Средневолжрыбвода (рис. 1) максимальный вылов плотвы был отмечен в 1979 г. и составил 879 т (18,5 % общего улова), и связано это было прежде всего с тем, что в эти годы был разрешен так называемый «мелиоративный» отлов мелкочастиковых видов рыб в период весеннего запрета. Затем с конца 80-х годов наблюдалось падение уловов плотвы, и к началу 90-х годов вылов ее составил всего 360 т. В дальнейшем вылов плотвы относительно стабилизировался на уровне 210–350 т (1992-2008 гг.), а доля ее от общего улова стала колебаться от 8,0 до 12,5 %. На фоне снижения общего вылова рыбы в Куйбышевском водохранилище (начиная с 90-х годов прошлого столетия) с более чем 5,4 тыс. т (1990 г.) до 1,9 тыс. т (2004 г.), промысловый улов плотвы колебался незначительно.

Рис. 1. Промысловый вылов плотвы (т) и ее доля (%) от общего улова рыбы в Куйбышевском водохранилище в 1973–2009 гг. →

В.Н. Григорьев,
кандидат
биологических наук,
доцент кафедры
зоологии
позвоночных
биолого-почвенного
факультета, ФГАОУ
ВПО Казанский
(Приволжский)
федеральный
университет

И.Ф. Галанин,
кандидат
биологических наук,
доцент кафедры
зоологии
позвоночных
биолого-почвенного
факультета, ФГАОУ
ВПО Казанский
(Приволжский)
федеральный
университет

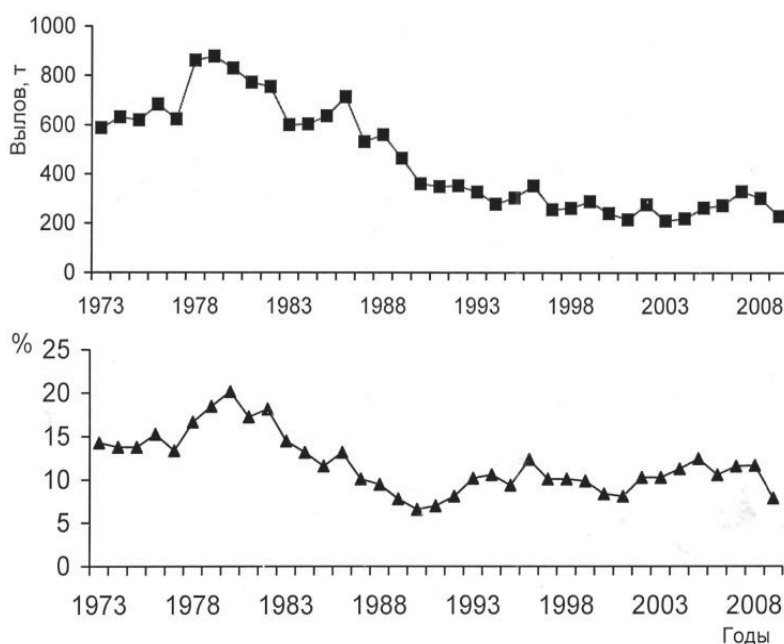
В.В. Кузнецов,
кандидат
биологических наук,
доцент кафедры
зоологии
позвоночных
биолого-почвенного
факультета, ФГАОУ
ВПО Казанский
(Приволжский)
федеральный
университет

Размножение

Плотва, являясь фитофилом, тем не менее, проявляет высокую степень пластичности в период размножения в выборе мест и субстратов для икрометания [14]. Она нерестится как в литорали на глубинах до 1 м на разнообразном субстрате, в основном растительного происхождения, так и в открытой зоне Куйбышевского водохранилища с глубинами в несколько метров [15]. Её массовый нерест наблюдается при температуре воды 10,0–12,5 °С. Основным фактором, определяющим эффективность размножения плотвы, является режим уровня воды [6]. Коэффициент корреляции между численностью личинок плотвы на этапах развития $C_1 - D_1$ и абсолютными отметками уровня воды в мае в 1963-1999 гг. составлял $+0,57 \pm 0,15$ и был достоверен для уровня значимости 0,05 (с температурой $r = -0,02$ и был недостоверен).

Численность личинок и сеголеток плотвы в низовьях Свяжского залива Куйбышевского водохранилища вместе с данными средних показателей уровня воды и температуры в мае в 2000-2008 гг. приведены в табл. 1.

Обращает на себя внимание тот факт, что высокие показатели численности молоди плотвы наблюдаются в годы с относительно высокими отметками уровня воды в мае, а низкие отмечены в 2003, 2004 и 2008 гг., когда средние абсолютные отметки уровня воды составляли 52,0-52,1 м. Эту тенденцию подтверждает и регрессионный анализ (рис. 2). Коэффициент корреляции связи между численностью личинок плотвы и отметками уровня воды в мае равен $+0,77$ и достоверен



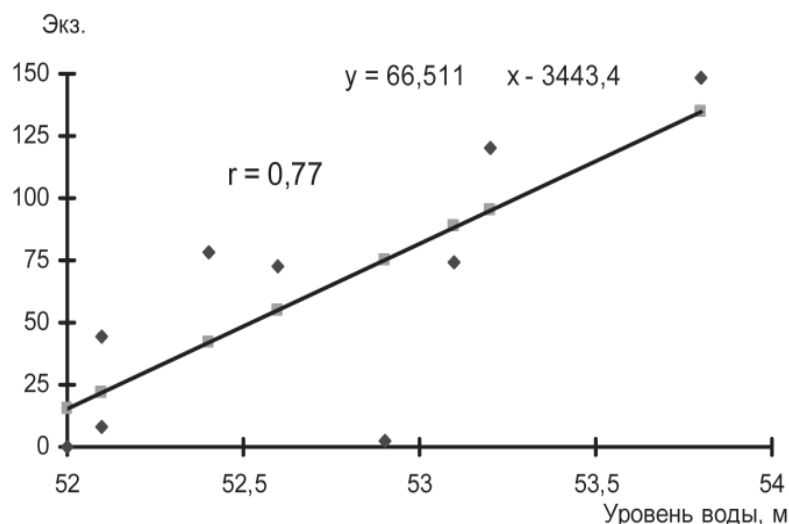


Рис. 2. Зависимость численности личинок плотвы (экз. на усилии) от уровня воды в мае в низовьях Свяжского залива Куйбышевского водохранилища

для уровня значимости 0,01. Мы видим, что у плотвы подобная зависимость сохраняется даже в период дестабилизации экосистемы в водохранилище по сравнению с некоторыми другими видами. Например, у синца *Abramis ballerus* также по способу размножения фитофила эта зависимость трансформируется в сторону большей связи с температурой воды. У плотвы связь с этим фактором остается недостоверной ($r=0,23$), но несколько выше, чем отмечена за 1963-1999 гг.

Размерно-возрастная структура

Анализ размерного состава уловов плотвы в Свяжском заливе за 1962-1999 гг. [6] показал, что средний размер особей в них колебался от 17,3 до 24,0 см. Причем в 1962–1971 гг. средняя длина тела изменялась от 17,0 до 19,2 см (период депрессии экосистемы), а в последующие годы от 20,0 до 24,0 см. В 2000 г. средний размер плотвы (табл. 2) еще составлял 22,2 см, но в 2003–2008 гг. средняя длина тела уменьшилась до 14,0–17,0 см, т.е. она стала даже ниже, чем в период депрессии экосистемы водохранилища (1959–1970 гг.). Средняя навеска плотвы в уловах в 2000–2008 гг. (табл. 3) в Свяжском заливе Куйбышевского водохранилища изменялась аналогично средней длине тела, т.е. наметилась тенденция снижения средней массы тела. В то же время в Камском плесе Куйбышевского водохранилища в 2006 г. она была значительно выше, а в Нижнекамском – имела сходную величину с Волжским плесом Куйбышевского водохранилища.

Анализ возрастного состава уловов плотвы в Свяжском заливе Куйбышевского водохранилища с 2000 по 2008 гг. показывает (табл. 4), что доля особей старше семилеток (6+) в 2000 г. ещё была равна 70,0 %, а в 2007 г.

составляла только 3,4 %, т.е. протекал процесс сокращения в уловах старше возрастных особей.

По сравнению с этой картиной в Камском плесе Куйбышевского водохранилища и в Нижнекамском водохранилище возрастные группы старше шестилеток составляли в 2006 г., соответственно, 73,8 и 44,5 %. В Камском плесе популяция плотвы находится в более благоприятном состоянии для сохранения своих запасов, чем в Волжском плесе, в котором пресс промысла и любительского рыболовства воздействует на популяцию плотвы сильнее.

Если рассматривать изменения средних значений показателя флюктуации [6] относительной (%) численности плотвы в верхней части Волжского плеса Куйбышевского водохранилища за 1963–2008 гг., то видна следующая картина: 1963–1977 гг. он равнялся для наиболее многочисленных 5-7 годовиков 57,1 %; в 1978–1999 гг. – 48,6 % и в 2000–2008 гг. – 54,8 %. Это свидетельствует о том, что данный вид по показателю

Таблица 1

Численность (экз. на усилии) личинок и сеголеток плотвы в низовьях Свяжского залива Куйбышевского водохранилища (2000–2008 гг.)

Годы	Личинки			Сеголетки			Уровень воды в мае, м	Температура воды в мае, °С
	Весна	Лето	Осень	Весна	Лето	Осень		
2000	74,5	77,4	71,6	53,1	9,5			
2001	120,4	49,3	100,3	53,2	14,5			
2002	70,8	17,0	8,2	52,4	11,0			
2003	44,2	1,2	1,6	52,1	11,5			
2004	8,4	16,8	5,3	52,1	12,4			
2005	148,4	42,1	44,0	53,8	13,5			
2006	2,5	76,9	64,5	52,9	12,5			
2007	72,8	77,4	106,1	52,6	12,8			
2008	0,2	0,4	0,01	52,0	12,7			

Таблица 2

Размерный состав уловов плотвы в Волжском (2000, 2003-2004 и 2007-2008 гг.) и Камском (2006 г.) плесах Куйбышевского водохранилища и Нижнекамском (2006* г.) водохранилище

Годы наблюдений	Колебания, см	$M \pm m$	CV, %	Число рыб
2000	14,0–32,0	22,2±0,3	14,8	160
2003	8,0–26,0	16,8±0,3	17,3	93
2004	14,0–30,0	17,2±0,2	11,5	132
2006	10,0–35,0	23,0±0,5	15,4	61
2006*	12,0–26,0	17,0±0,2	14,1	119
2007	12,0–24,0	16,4±0,3	14,5	60
2008	8,0–26,0	14,2±1,1	36,3	24

Таблица 3

Весовой состав уловов плотвы в Волжском (2000, 2003-2004 и 2007-2008 гг.) и Камском (2006 г.) плесах Куйбышевского и Нижнекамском (2006 г.*) водохранилище

Годы наблюдений	Колебания, г	M ± m	CV,%	Число рыб
2000	45,0-550,0	193,3±7,4	48,5	160
2003	40,0-310,0	94,9±5,8	59,3	93
2004	30,0-300,0	82,8±4,1	56,7	132
2006	50,0-800,0	306,2±17,8	42,2	61
2006*	30,0-350,0	106,9±4,1	41,8	119
2007	70,0-250,0	95,2±6,1	49,2	60
2008	30,0-350,0	83,8±15,9	90,7	24

Таблица 4

Возрастной состав (%) уловов плотвы в Волжском (2000, 2003-2004, 2007-2008 гг.), Камском (2006 г.) плесах Куйбышевского и Нижнекамском (2006* г.) водохранилище

Годы	Поколения, %	Возраст, лет										Число рыб
		2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+	9+	10+	11+ и ст.	
2000	Поколения %	1998 -	1997 -	1996 0,6	1995 5,6	1994 23,8	1993 23,1	1992 10,6	1991 22,5	1990 9,4	1989 4,11	160
2003	Поколения %	2001 -	2000 4,8	1999 34,9	1998 34,9	1997 4,8	1996 6,2	1995 7,2	1994 4,8	1993 2,4	1992 -	83
2004	Поколения %	2002 -	2001 12,9	2000 35,6	1999 32,6	1998 9,8	1997 3,0	1996 5,3	1995 -	1994 0,8	1993 -	132
2006	Поколения %	2004 -	2003 1,6	2002 6,6	2001 6,6	2000 11,5	1999 31,1	1998 29,5	1997 6,6	1996 4,9	1995 1,6	61
2006*	Поколения %	2004 -	2003 -	2002 9,2	2001 24,4	2000 21,9	1999 23,5	1998 15,1	1997 4,2	1996 -	1995 1,7	119
2007	Поколения %	2005 -	2004 23,3	2003 41,7	2002 15,0	2001 16,6	2000 1,7	1999 1,7	1998 -	1997 -	1996 -	60
2008	Поколения %	2006 45,8	2005 8,3	2004 29,2	2003 12,5	2002 4,2	2001 -	2000 -	1999 -	1998 -	1997 -	24

Таблица 5

Зависимость длины тела плотвы от возраста в речных условиях (Средняя Волга, Нижняя Кама, р. Казанка) и водохранилищных (Камский и Волжский плесы Куйбышевского и Нижнекамского водохранилищ)

Годы	Возраст, лет									n	Место, автор
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1947-1948	5,1	7,8	10,7	13,1	14,2	17,0	19,2	20,0	22,0	270	Нижняя Кама, [17]
1949	5,0	7,8	10,5	12,9	14,0	16,7	18,6	20,9	20,9	392	Средняя Волга, [17]
1997	3,2	5,2	7,8	9,0	12,4	15,3	17,2	20,1	21,3	25	Р. Казанка, наши данные
2006	5,1	8,3	11,2	13,6	16,0	18,5	20,8	23,1	-	61	Камский плес, наши данные
2006	4,6	7,5	9,9	11,6	13,3	15,1	16,7	18,9	-	119	Нижнекамское водохранилище, наши данные
2007	3,9	7,1	10,2	12,7	14,7	16,8	19,4	21,4	-	60	Волжский плес, наши данные

относительной флюктуации численности относится к группе рыб с низкой величиной колебания численности, т.е. воспроизводство плотвы продолжает в целом идти относительно успешно. Однако, как мы уже отмечали, имеются в возрастной структуре уловов её и негативные тенденции.

Рост

Перед образованием Куйбышевского водохранилища в условиях Нижней Камы и Средней Волги одновозрастные особи плотвы имели близкие значения средней длины тела (табл. 5). По материалам 2006 г., о чем свидетельствуют данные за 2007 г., в Камском плесе плотва росла несколько лучше, чем в Волжском плесе в 2007 г., в котором длина тела одновозрастных особей имела сходные величины с речными условиями (материалы 1949 г.). Плотва в р. Казанка, впадающей в Волжский плес, растет хуже, чем в плесе, особенно в младших возрастных



группах. В Нижнекамском водохранилище показатели роста одновозрастных групп плотвы заметно отстают от таковых Камского плеса Куйбышевского водохранилища. За 1962–2007 гг. по росту плотвы в Свяжском заливе Волжского плеса Куйбышевского водохранилища накоплен более многочисленный материал (рис. 3).

Самые низкие показатели роста у плотвы были в условиях Свяжи в 1947 г., а наиболее высокие наблюдались в первые годы существования Куйбышевского водохранилища. Особенно это касается особей в возрасте свыше 5 лет. Это было связано со вспышкой массового развития в водоеме моллюсков *Dreissena polymorpha*, которыми стали питаться взрослая плотва [16,17]. Подобная картина наблюдалась у плотвы в оз. Плещеево [18] после вселения в 80-х годах прошлого столетия этого моллюска. Хороший рост плотвы сохранялся в период относительной стабилизации экосистемы водохранилища до середины 80-х годов. Затем в фазе дестабилизации экосистемы, начиная с 90-х годов прошлого столетия, показатели роста плотвы несколько снизились и в 2000 г. имели наиболее низкие значения. Таким образом, рост плотвы в верхней части Волжского плеса Куйбышевского водохранилища изменялся в соответствии с формированием экосистемы данного водоема.

Заключение

Плотва как массовый промысловый вид внутренних водоемов восточной Европы, в том числе и реконструированных, проявляя черты эврибионтности, относительно хорошо адаптировалась к условиям равнинных водохранилищ. Это проявилось как в отношении воспроизводства, так и питания и роста. Изменения ее биологических показателей соответствуют процессу формирования экосистемы водо-

хранилища. Однако, в настоящее время в период дестабилизации экосистемы данного типа водоема, как мы видим на примере верхней части Волжского плеса крупнейшего в Европе Куйбышевского водохранилища, целый ряд биологических показателей её находится в негативном состоянии. Снизились в уловах средние размеры тела и масса плотвы, наметились тенденции сокращения старше возрастных особей, ухудшился рост. Это свидетельствует, что даже у такого эврибионтного вида, как плотва, в условиях усиления антропогенного пресса на экосистему в целом четко проявляются негативные процессы, ведущие к снижению ее рыбопродуктивности. Одновременно и промысел стабилизировался на более низких показателях.

Литература

1. Шмидтов А.И. Роль плотвы (*Rutilus rutilus* L.) в рыбном хозяйстве ТАССР и ее биологические особенности в Нижней Каме и Средней Волге // Уч. зап. Казан. ун-та. 1952. Т. 112. Кн. 7. С. 131-156.
2. Королева Т.П. Рост серушки Куйбышевского водохранилища // Тр. Татар. отд. ГосНИОРХ. 1960. Вып. 9. С. 307-315.
3. Соколов Л.Г. Эффективность воспроизводства запасов плотвы *Rutilus rutilus* (L.) в Свяжском заливе Куйбышевского водохранилища на основе анализа возрастного состава уловов // Вопр. ихтиологии. 1970. Т. 10. Вып. 1. С. 167-169.
4. Кузнецов В.А. Плотва // Закономерности формирования фауны Куйбышевского водо-

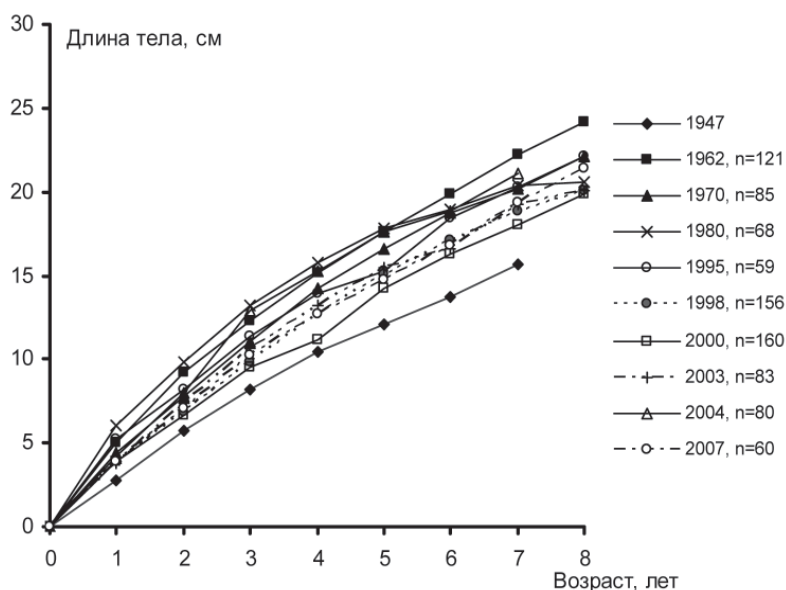


Рис. 3. Зависимость длины тела плотвы от возраста в Свяжском заливе Куйбышевского водохранилища (за 1947 г. Данные Королевой, 1960 г.; остальные – наши данные)

хранилища. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1977. С. 45-49.

5. Кузнецов В.А. Плотва. / В.А. Кузнецов, В.Н. Григорьев // Экологические особенности рыб и кормовых животных Куйбышевского водохранилища. Казань: Изд-во Казан. ун-та. 1986. С. 96-99.

6. Кузнецов В.А. Многолетняя динамика эффективности размножения, размерно-возрастной структуры и роста плотвы *Rutilus rutilus* (L.) (Cyprinidae) в верхней части Куйбышевского водохранилища // Биол. внутр. вод. 2005. № 1. С. 79-87.

7. Кузнецов В.А. Изменение экосистемы Куйбышевского водохранилища в процессе его формирования // Водн. Ресурсы. 1997. Т. 24. № 2. С.228-233.

8. Правдин И.Ф. Руководство по изучению рыб. М.: Пищев. пром-сть. 1966. 376 с.

9. Кузнецов В.А. Количественный учет молоди рыб в водохранилищах и озерах (методические подходы и возможности) // Типовые методики исследования продуктивности видов рыб в пределах их ареалов. Вильнюс: Ин-т зоологии и паразитол. АН ЛитССР. 1985. Ч. 5. С. 23-29.

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

Ключевые слова:

плотва, размерно-возрастная структура, рост, промысел, водохранилище

11. Кузнецов В.А. Флюктуация численности промысловых рыб в условиях зарегулированного стока реки (на примере Куйбышевского водохранилища) // Вопр. ихтиологии. 1980. Т. 20. Вып. 5. С. 805-811.

12. Васнецов В.В. Этапы развития костистых рыб // Очерки по общим вопросам ихтиологии. М.: Изд-во АН СССР. 1953. С. 207-217.

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

14. Кузнецов В.А. Рыбы Волжско-Камского края. Казань: Kazan-Kazan. 2005. 200 с.

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

16. Егерев И.В. Питание и пищевые взаимоотношения рыб Куйбышевского водохранилища // Тр. Татар. отд. ГосНИОРХ. 1964. Вып. 10. С. 142-162.

17. Платонова О.П. Питание бентосоядных рыб Куйбышевского водохранилища // Уч. зап. Казан. ун-та. Т. 123. Кн. 7. С. 59-102.

18. Щербина Г.Х. Структура биоценоза *Dreissenapolyimorpha* (Pallas) и роль моллюска в питании плотвы *Rutilus rutilus* (Linnaeus) оз. Плещеево // Биол. внутр. вод. 2008. № 4. С.72-80.



V.A. Kuznetsov, V.N. Grigoryev, I.F. Galanin, V.V. Kuznetsov

THE BIOLOGICAL CHARACTERISTIC OF ROACH *Rutilus rutilus* (L.) AS INDICATOR OF KUIBYSHEV RESERVOIR ECOSYSTEM

Efficiency of reproduction, size-age structure and growth of roach were studied in the upper part of the Volga Stretch of the Kuibyshev Reservoir during 2000-2008 years. It is established that in destabilization

of ecosystem of the reservoir even at eurybiontic species there is a depression of its share in a catch, number reduction of older individuals and growth degradation. It testifies that the period of

destabilization of Kuibyshev water basin proceeds.

Key words: roach, size-age structure, growth, catch, reservoir

СОСТОЯНИЕ РЕК

КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ в г. Кисловодск

«Платежа по этому векселю нельзя избежать: он может быть только отсрочен»

Б. Коммонер

В статье приведены данные состояния рек курорта федерального значения Кисловодск. Разработана методика проведения мониторинга малых рек на особо охраняемых территориях. Оценены степень и характер загрязнения поверхностных водотоков. Выявлены и проанализированы основные источники поступления поллютантов в реки с нанесением их на схему города. Проанализирована динамика резкого ухудшения качества речной воды на примере реки Белая. Установлена антропогенная природа большинства загрязнителей.

Введение

«Бери что хочешь, но плати за это сполна» – эта старинная испанская поговорка как нельзя более отражает взаимодействие человека и природы, ей вторит и закон экологии Б. Коммонера, гласящий «ничто не дается даром» [1]. Изменение русел рек, «перекраивание» природных форм рельефа, сброс нечистот в поверхностные водотоки и на почвы, выбросы в атмосферу, интенсивная хаотичная застройка – всё это приводит к деградации окружающей среды, природным катаклизмам и росту заболеваемости населения. В связи с постоянно растущими темпами антропогенного воздействия на природные комплексы требуется «совершенствование системы показателей, создание методологии экологического мониторинга, включая комплексную оценку состояния окружающей среды» [2].

В мире практически не осталось экологически чистых территорий. Курортные регионы – места рекреации, сюда приезжают оздоровиться, подышать чистым воздухом, выпить лечебной минеральной воды. Г. Кисловодск относится к особо охраняемому эколого-курортному региону РФ – Кавказским Минеральным

Водам. Основными лечебными факторами курорта являются уникальный климат, курортный парк площадью 13,8 км² и минеральная вода Нарзан. Все эти компоненты, принесшие успех и славу Кисловодску, то, на чем зиждется инфраструктура курорта, в настоящее время находятся под угрозой. Ряд исследователей [3-6] предлагают решать вопрос экологического благополучия территории с помощью методов биологического мониторинга, позволяющих получить интегральную оценку последствий воздействия комплекса всех внешних факторов на представителей живой природы.

С точки зрения автора, одним из наиболее информативных индикаторов состояния окружающей среды, являются реки, иначе именуемые водными артериями. Учитывая, что на сегодняшний день, большинство рек России относятся к категории загрязненных и грязных, правильно было бы назвать их «водными венами» нашей страны. Река, протекая по территории населенного пункта, принимает на себя весь «урбофон», включающий: тяжелые металлы (ТМ), органические соединения, ядохимикаты, нефтепродукты и т.д. Приуроченность рек к наиболее низким отметкам рельефа, особенно для города, расположенного в закрытой котловине, позволяет принять их в качестве природного объекта, подвергающегося максимальной антропогенной нагрузке. Несмотря на статус города, гидрометрических постов на реках в Кисловодске не имеется.

Целью нашего исследования было проследить и проанализировать изменение химического состава воды горных рек г. Кисловодска от истока к устью и выявить основные источники их загрязнения.

И.С. Помеляйко*,
инженер-гидрогеолог,
ООО «Нарзан-
гидроресурсы»

* Адрес для корреспонденции: irinapomelyayko@rambler.ru

Для достижения данной цели ставились следующие задачи:

- разработка методики проведения мониторинга малых рек с учетом специфики города-курорта;
- оценка гидрохимического состояния рек г. Кисловодска и расчет индекса загрязнения воды (**ИЗВ**) по всем постам наблюдений;
- выявление основных поллютантов в речных водах, анализ возможных причин их появления;
- выявление основных источников загрязнения с нанесением их на карту города;

- построение математической модели геофильтрации грунтовых вод
- разработка мероприятий по стабилизации экологической обстановки на курорте.

Материалы и методы исследования

Реки Кисловодска берут свое начало на Скалистом и Джинальском хребтах и, протекая по территории курорта, впадают на севере в р. Подкумок (рис.1). Гидрографическая сеть города представлена реками – Березовая, Ольховка, Аликоновка и Белая, на которых были заложены 13 постов наблюдения. Реки позволяют оценить экологи-

Рис. 1. Схема антропогенной нагрузки на территорию г. Кисловодск

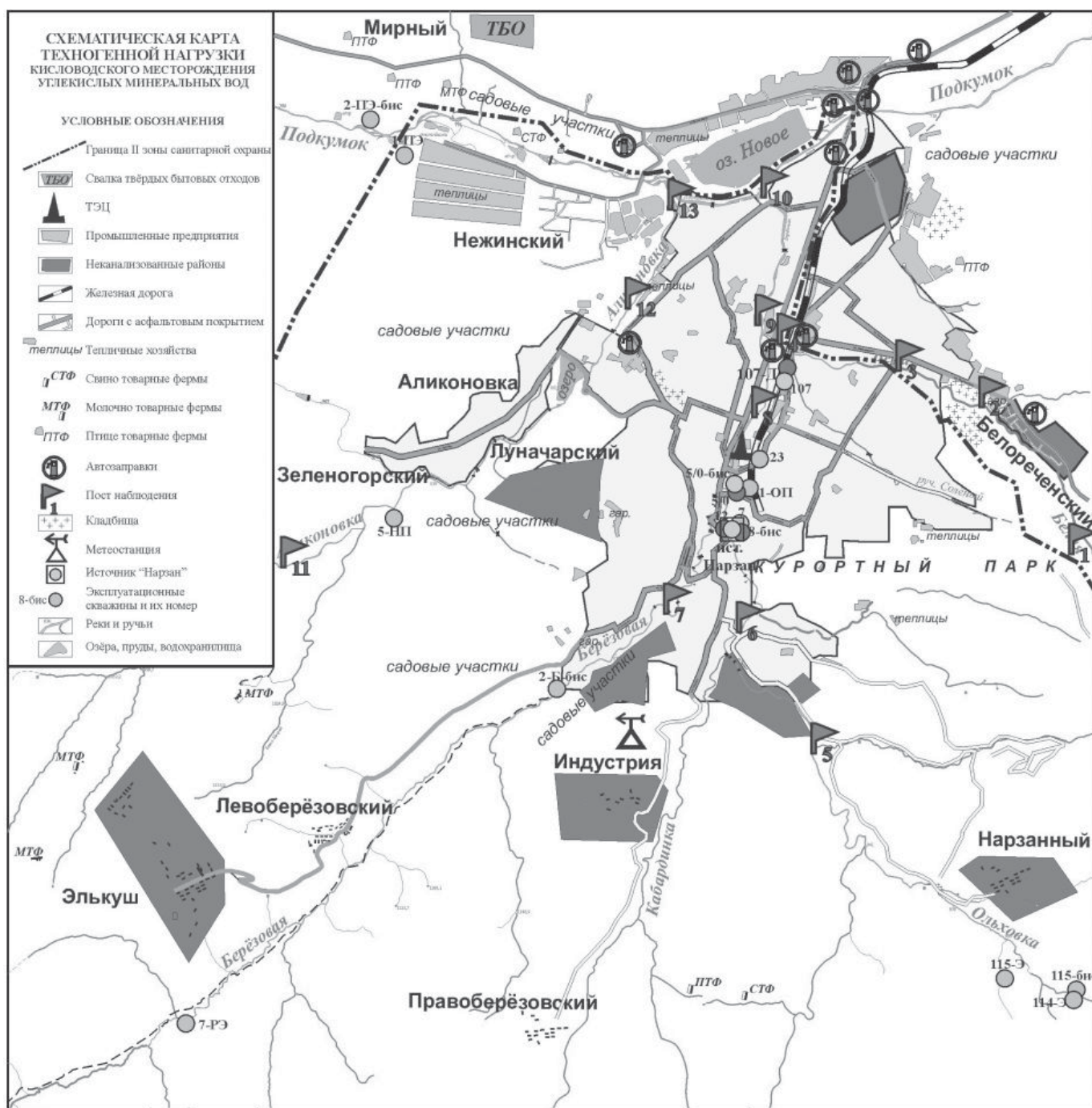


Таблица 1

Гидрологическая характеристика рек г. Кисловодска

Река	Длина реки, км	Площадь водосбора, км ²	Расходы, м ³ /сек		
			Среднеголетний	Максимальный	Минимальный
Березовая	22,0	172,0	0,86	64,7	0,28
Белая	7,0	13,6	0,039	0,08	0,006
Ольховка	13,0	69,8	0,21	27,5	0,043
Аликоновка	26,0	118,0	0,46	29,5	0,17

гическую ситуацию на всей территории города, поскольку протекают с запада на северо-запад (р. Аликоновка), с юго-запада на север (р. Березовая), с юго-востока (р. Ольховка) и с востока (р. Белая) к центру курорта. Посты располагались таким образом, чтобы иметь возможность оценить качественный и количественный состав ксенобиотиков, а также оценить влияние той или иной антропогенной нагрузки на качество речной воды.

Основные гидрологические характеристики рек Кисловодска представлены в *табл. 1*

Химический анализ проводился по 34 показателям. Их выбор был обусловлен рядом причин, сведенных в *табл. 2*. Замеры проводились 1 раз в сезон с обязательным отбором в половодье (март), паводок (июнь) и 2 раза в межень (октябрь и январь).

Методики количественного химического анализа воды соответствуют нормативным документам ПНД Ф и сведены в *табл. 3*.

По водохозяйственному индексу все реки Кисловодска относятся к 4 группе – водный объект рыбохозяйственного назначения второй категории. В данном случае регламентом ПДК загрязняющих веществ является приказ № 20 от 18.01.2010 г. [7]. Следует учитывать также тот факт, что реки протекают непосредственно по территории курорта,

Таблица 2

Критерии выбора компонентов, входящих в экологический анализ.

Критерий выбора компонентов	Компоненты
Основные ионы речных вод	К, Са, Na, Mg, HCO ₃ ⁻
Компоненты, необходимые для расчета ИЗВ	БПК _{полн} , растворенный O ₂ , рН
Тяжелые металлы и токсичные элементы	Pb, Hg, Cd, Zn, Ni, Fe, Mn, Ba, Cu, As, Se, Sr, фенолы
Индикаторы различных видов загрязнений	Нефтепродукты (НФ), фосфаты, SO ₄ ²⁻ , Al, перманганатная окисляемость, NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
Неорганические ядовитые вещества	Be, Br, Cl, F

следовательно, являются объектами культурно-бытового водопользования и регламентируются ГН 2.1.5.1315-03 [8]. В дальнейших расчетах, учитывая статус города в качестве ПДК принимаются наиболее жесткие нормативы из вышеперечисленных. Интегральная оценка загрязнения рек курорта осуществлялась по ИЗВ. Расчет выполнялся по 6 показателям согласно формуле:

$$ИЗВ = \sum_{i=1}^N \frac{C_i / ПДК_i}{N},$$

где C_i – концентрация компонента;

N – число показателей, используемых для расчета индекса;

ПДК_i – предельно допустимая концентрация для соответствующего типа водного объекта.

Результаты и их обсуждение

В целом, анализируя полученные по всем рекам данные, можно сделать следующие выводы (*табл. 4*).

1. Наиболее загрязненными являются пробы, отобранные в паводок (июнь).
 2. Превышение концентрации алюминия отмечено в 100 % проб и варьирует от 3 до 14 ПДК.
 3. Увеличение концентрации стронция зафиксировано в 85 % проб и составляет 1,3–7,5 ПДК.
 4. Концентрация фосфатов в речной воде превышена в 85 % проб и составляет порядка 1–2,3 ПДК.
 5. Превышение концентрации железа отмечено в 62 % проб и варьирует от 1 до 10 ПДК.
 6. Концентрация сульфатов в речной воде превышена в 60 % проб и составляет 1,2–2,5 ПДК.
 7. Нефтепродукты выявлены в 54 % проб, концентрации их варьируют от 1 до 5 ПДК.
 8. Увеличение концентрации никеля зафиксировано в 54 % проб и составляет 1–2,5 ПДК.
- Отдельные превышения ПДК отмечались по нитритам, аммонийному азоту, БПК_{полн}, перманганатной окисляемости, бария, селену и магнию.

Таблица 3

Методики выполнения анализа различных веществ в речных водах

№	Номер ПНД Ф	Методика
1	14.1:2.1–95 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации ионов аммония фотометрическим методом с реактивом Несслера
2	14.1:2.2–95 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации железа фотометрическим методом с о-фенантролином
3	14.1:2.3–95 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации нитрит-ионов фотометрическим методом с реактивом Грисса
4	14.1:2.4–95 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации нитрат-ионов фотометрическим методом с салициловой кислотой
5	14.1:2.20–95 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации ртути методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии
6	14.1:2.61–96 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации марганца методом с применением персульфата аммония
7	14.1:2.96–97 (издание 2004 г.)	Измерение содержания хлоридов argentометрическим методом
8	14.2.99–97 (издание 2004 г.)	Измерение гидрокарбонатов титриметрическим методом.
9	14.1:2.105–97 (издание 2004 г.)	Измерение суммарных содержаний летучих фенолов экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром
10	14.1:2.108–97 (издание 2004 г.)	Измерение содержания сульфатов титрованием солью свинца в присутствии дитизона
11	14.1:2.112–97 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации фосфат-ионов фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой
12	14.1:2.114–97 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации сухого остатка гравиметрическим методом.
13	14.1:2:3:4.121–97 (издание 2004 г.)	Измерение pH потенциометрическим методом
14	14.1:2:3:4.123–97 (издание 2004 г.)	Измерение биохимической потребности в кислороде после 5-дневной инкубации (БПК _{полн})
15	14.1:2:4.137–98 (издание 2009 г.)	Измерение массовой концентрации магния, кальция методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS)
16	14.1:2:4.138–98 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации натрия, калия и стронция методом пламенно-эмиссионной спектроскопии.
17	14.1:2:4.139–98 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации никеля методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией.
18	14.1:2:4.154–99 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации перманганатной окисляемости титриметрическим методом
19	14.1:2:4.166–2000 (издание 2004 г.)	Измерение массовой концентрации алюминия фотометрическим методом с алюминоном.
20	14.1:2:4.168–2000 (издание 2009 г.)	Измерение массовой концентрации нефтепродуктов методом ИКС с использованием концентратомера КН-2
21	14.1:2:4.203–2003 (издание 2008 г.)	Измерение массовой концентрации селена фотометрическим методом с о-фенилендиамином
22	14.1:2:4.69–96 (издание 2005 г.)	Измерение массовой концентрации ионов свинца, меди и цинка методом инверсионной вольтамперометрии
23	14.1:2:3:4.173–2000 (издание 2005 г.)	Измерение массовых концентраций фторид-ионов потенциометрическим методом

Таблица 4

Гидрохимические характеристики рек г. Кисловодск

Показатели	р. Березовая	р. Ольховка	р. Аlikоновка	р. Белая
ИЗВ исток	0,75	0,68	0,53	0,81
ИЗВ устье	2,68	2,74	2,35	3,10
Класс качества вод: исток устье	II чистые IVзагрязненные	II чистые IVзагрязненные	II чистые IVзагрязненные	II чистые IVзагрязненные
Основные загрязнители	SO ₄ , Ni, NO ₂ , Se, Sr, НФ*	БПК _{полн} , SO ₄ , Sr, НФ	SO ₄ , Sr, НФ, фосфаты	SO ₄ , БПК _{полн} , NH ₄ , NO ₂ , Se, Sr, НФ, фосфаты

Примечание: * – нефтепродукты

Среди положительных моментов можно отметить отсутствие или ничтожно малые концентрации в речных водах веществ 1-2 классов опасности, таких как бериллий, кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, фенолы. Также следует отметить, что во всех пробах показатели радиационной безопасности не превышают установленные нормы.

Чтобы понять механизм появления в речных водах Fe, Al, Sr, Ni, Se, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ и нефтепродуктов в концентрациях, превышающих ПДК, были проанализированы результаты полных химических анализов минеральных вод эксплуатационных скважин Кисловодского месторождения. Поскольку в реки происходит разгрузка минеральных и грунтовых вод, имеет смысл

проанализировать распределение компонентов по глубине и определить их фоновое содержание (**Ф**) в геологическом разрезе. Появление в реках веществ, не выявленных в подземных водах водоносных горизонтов до глубин залегания фундамента, можно объяснить, с точки зрения автора, лишь антропогенной нагрузкой (**АН**). Обработались результаты полных анализов минеральных вод за период с 1998 по 2011 г., отдельно для титонского (J₃tt) горизонта, нижневаланжинского (K₁v₁) и верхневаланжинского (K₁v₂) подгоризонтов [9]. Результаты представлены на рис.2.

↓ **Рис.2.** Возможные причины появления поллютантов в речных водах

Ф+АН по Fe _{общ}	Река Fe ≈ 0,30 до 0,98	АН по Al	Река Al ≈ 0,23 до 0,55
	K ₁ v ₂ Fe = 0,30		K ₁ v ₂ Al < 0,05
	K ₁ v ₁ Fe = 2,40		K ₁ v ₁ Al < 0,05
	J ₃ tt Fe = 8,50		J ₃ tt Al < 0,05
Ф по Sr	Река Sr ≈ 1,2 до 3,0 мг/дм ³	АН по Ni	Река Ni до 0,02 мг/дм ³
	K ₁ v ₂ Sr = 6,3		K ₁ v ₂ Ni < 0,01
	K ₁ v ₁ Sr = 9,5		K ₁ v ₁ Ni < 0,01
	J ₃ tt Sr = 4,0		J ₃ tt Ni < 0,01
АН по Se	Река Se до 0,005 мг/дм ³	Ф+АН по SO ₄	Река SO ₄ ≈ 174,8 до 324,3
	K ₁ v ₂ Se < 0,001		K ₁ v ₂ SO ₄ = 173,0
	K ₁ v ₁ Se < 0,001		K ₁ v ₁ SO ₄ = 349,8
	J ₃ tt Se < 0,001		J ₃ tt SO ₄ = 520,0
Ф+АН по NH ₄	Река NH ₄ ≈ 0,21 до 0,48	АН по NO ₂	Река NO ₂ до 0,29 мг/дм ³
	K ₁ v ₂ NH ₄ = 0,05		K ₁ v ₂ NO ₂ < 0,05
	K ₁ v ₁ NH ₄ = 0,60		K ₁ v ₁ NO ₂ < 0,05
	J ₃ tt NH ₄ = 0,50		J ₃ tt NO ₂ < 0,05
АН по NO ₃	Река NO ₃ до 37,5 мг/дм ³	АН по НФ	Река НФ до 0,25 мг/дм ³
	K ₁ v ₂ NO ₃ до 2,0		K ₁ v ₂ НФ < 0,02
	K ₁ v ₁ NO ₃ < 1,0		K ₁ v ₁ НФ < 0,02
	J ₃ tt NO ₃ < 1,0		J ₃ tt НФ < 0,02

*Ф–фон; АН–антропогенная нагрузка; НФ–нефтепродукты

Полученные данные свидетельствуют о антропогенной природе появления в реках алюминия, никеля, селена, нитритов, нитратов и нефтепродуктов. Установлено повышенное фоновое содержание в грунтах стронция, железа, сульфатов и аммонийного азота. Последний может попадать в подземные воды в результате аммонификации – разложения микроорганизмами азотсодержащих органических соединений.

Значительные концентрации железа в речных водах связаны с двумя причинами. Во-первых, ожелезнен весь геологический разрез от титона до четвертичных отложений, во-вторых, среди выбросов в атмосферу 0,4 т приходится на оксид железа.

Совмещая полученные в ходе мониторинга данные со схемой антропогенной нагрузки, можно сделать следующие выводы.

- Наличие выше по течению не канализованного жилого фонда приводит к увеличению показателей органического загрязнения в 1,5–18 раз по сравнению с фоном: на р. Белая – БПК_{полн} от 2,11 до 5,72 мг/дм³, NO₂

- от < 0,05 до 0,29 мг/дм³, NO₃ от 2 до 37,5 мг/дм³; на р. Березовая – БПК_{полн} от 2,56 до 3,70 мг/дм³, NO₂ от < 0,05 до 0,13 мг/дм³, NO₃ от 2,4 до 6,5 мг/дм³; на р. Ольховка – БПК_{полн} от 2,46 до 3,34 мг/дм³, NO₂ от < 0,05 до 0,07 мг/дм³.

- Наличие АЗС выше по течению приводит к увеличению концентрации нефтепродуктов в 2-7 раз: на р. Белая от 0,12 до 0,25 мг/дм³, на р. Березовая от < 0,02 до 0,15 мг/дм³, на р. Аlikоновка от < 0,02 до 0,12 мг/дм³.

- Нерациональное, избыточное внесение удобрений сопровождается превышением фосфатов практически во всех пробах в 2–6 раз относительно фона, при этом максимальное количество фосфатов в реках зафиксировано в мае–июне.

- Наличие промышленных предприятий, крупных автомагистралей, ТЭЦ приводит к увеличению в реках концентраций железа, никеля, стронция до 10 раз.

По результатам мониторинга наиболее загрязненной рекой г. Кисловодск является Белая, анализ состояния которой приводится ниже.

Р. Белая берет свое начало на склонах Джинальского хребта на отметке около 1400 м. и впадает в р. Березовая на территории г. Кисловодск. Основное питание река получает за счет сезонных осадков и грунтовых вод. В межень (X–III) сток формируется преимущественно за счет грунтового питания. На р. Белая были заложены 4 поста наблюдений (рис. 3).

Выбор постов обусловлен рядом факторов:

- за фон принимались результаты, полученные на истоке реки (пост 1). Это курортная зона без промышленных объектов, жилой застройки и крупных автомагистралей;

- пост 2 приурочен к кладбищу, расположенному вопреки всем санитарным нормативам в водоохранной зоне р. Белая; пост 2 заложен ниже по течению не канализованного пос. Белореченский и приуроченной к нему АЗС;

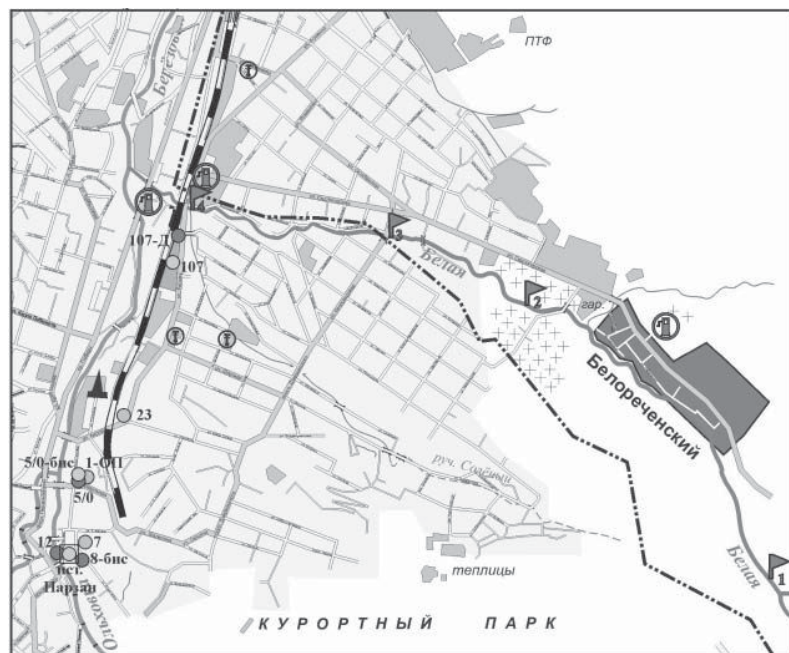
- пост 3 оценивает влияние селитебной зоны на состояние речных вод, он расположен в центре жилого массива вблизи автодороги;

- пост 4 расположен в промышленной зоне возле крупной автомагистрали, ниже АЗС.

В результате учтено влияние большинства антропогенных факторов на состояние речных вод. Ниже приводится анализ данных мониторинга за март месяц (половодье).

Качество вод в реке варьирует, составляя на истоке по ИЗВ–0,81 (чистые воды), на устье по ИЗВ–3,10 (загрязненные) (табл. 5).

Наиболее неблагоприятными являются пробы 2 и 4, что четко коррелирует с максимумом антропогенной нагрузки на этих участках.



УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

	Граница II зоны санитарной охраны		Автозаправки
	ТЭЦ		Станции технического обслуживания автомобилей
	Промышленные объекты		Кладбище
	Неканализованные районы		Пост наблюдения
	Железная дорога		Источник "Нарзан"
	Дороги с асфальтовым покрытием		Эксплуатационные скважины и их номер
	Тепличные хозяйства		Реки и ручьи
	Птице товарные фермы		

Рис.3. Схема расположения постов на р. Белая.

Таблица 5.

Изменение химического состава воды р. Белая от истока к устью

Показатели, мг/дм ³	ПДК мг/дм ³	Пост 1 исток	Пост 2 кладбище	Пост 3 селитебная зона	Пост 4 промзона
SO ₄ ²⁺	100	18,1	125,9*	324,3*	316,9*
Mg	40	7,3	19,5	38,9	54,7
Минерализация	1000	355,9	624,2	893,7	1068,6
Перманганатная окисляемость, мгО ₂ /дм ³	5	1,92	5,2	3,52	4
NH ₄ ⁺	0,4	0,14*	0,48*	0,25*	0,25
NO ₂ ⁻	0,08	<0,05	0,08	<0,05	0,29*
NO ₃ ⁻	40	2*	4,5	4,7	37,5
БПК _{полн}	3	2,11*	5,72*	3,87*	4,4*
Ba	0,7	0,7*	0,6	0,4	0,3
Sr	0,4	0,11	0,60*	0,70*	1,50*
Нефтепродукты	0,05	0,12*	0,21*	0,11*	0,25*
Фосфаты	0,02	0,018*	0,107*	0,036*	0,078*
<i>ИЗВ</i>		0,81	2,03	1,64	3,10

* – компоненты, участвующие в расчете ИЗВ. Жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК.

На истоке реки (проба 1) превышение ПДК отмечено лишь по нефтепродуктам. Содержание бария равно 1 ПДК и является максимальным из 4-х проб, что, возможно, связано с фоновым превышением его концентраций в почвах.

Проба 2 отобрана из реки через 4 км от истока в районе кладбища, ниже не канализованного поселка Белореченский и АЗС. Здесь зафиксировано превышение ПДК по сульфатам, аммонии, перманганатной окисляемости, БПК_{полн}, стронцию, нефтепродуктам и 5-ти кратное по фосфатам. Проба в целом характеризуется как перегруженная органическими веществами (отсутствие канализации, кладбище), вдвое по сравнению с истоком увеличилась концентрация нефтепродуктов (влияние АЗС). Увеличение в 6 раз концентрации стронция также, скорее всего, носит антропогенный характер.

Существенное превышение по сульфатам и фосфатам является информативным индикатором антропогенного загрязнения, которому способствует широкое применение фосфорных удобрений и полифосфатов (моющих средств).

Следующий пост 3 приурочен к селитебной зоне и отстоит от поста 2 на 1,5 км. Продолжается рост концентраций основных ионов и Sr в речных водах. При этом ниже ПДК падают практически все показатели органического загрязнения. Концентрация нефтепродуктов уменьшается в 2 раза и соответствует показателям на истоке. В целом можно отметить улучшение качества воды по сравнению с пробой 2.

Проба 4 отобрана ниже восточной промышленной зоны и АЗС. Концентрация нормируемых компонентов в речной воде превышает ПДК по магнию, сульфатам, минерализации, нитритам, стронцию, нефтепродуктам, БПК_{полн} и фосфатам. Это наиболее грязная проба, показатели загрязнения здесь в среднем в 7 раз выше фоновых, полученных на истоке реки. Максимальное превышение отмечено по NO₃ (в 19 раз), SO₄ (в 18 раз) и Sr (в 14 раз). Уменьшение концентрации отмечено лишь по Ba, что, возможно, связано с неравномерным распределением его в почвах города.

Заключение

Подводя итог вышеизложенному, можно сделать следующие выводы.

Реки, на которых проводился мониторинг, в истоках соответствуют II классу качества – чистые (ИЗВ от 0,53 до 0,81). Вода удовлетворяет самым жестким нормативным требованиям и пригодна для культурно-бытового водопользования.

Речная вода на устьях соответствует IV (загрязненные) классу качества (ИЗВ от 2,35 до 3,10). Вода непригодна для рыбохозяйственного и культурно-бытового водопользования.

Отмечается постоянное увеличение концентраций основных ионов (засоление) в речной воде на территории города.

Основные выявленные ксенобиотики в речных водах – это алюминий, стронций, фосфаты, железо, сульфаты, нефтепродукты, органические соединения и никель.

Причинами появления поллютантов (Al, Ni, Se, NO₂⁻, NO₃⁻, Sr, Fe, SO₄²⁻, нефтепродукты) в речных водах являются антропогенные и природные факторы

6. Наличие антропогенной нагрузки четко коррелирует с появлением конкретного, сопутствующего ему вида загрязнения в реках ниже по течению.

Основные источники загрязнения горных рек:

- ◆ неканализованный жилой фонд (40 % территории);
- ◆ сельское хозяйство (применение ядохимикатов, животноводческие фермы, выпас скота);
- ◆ 10 АЗС на территории города-курорта, переизбыток автотранспорта (более 35000 автомобилей);
- ◆ ТЭЦ, расположенная в самой нижней точке рельефа закрытой котловины;
- ◆ кладбище в первой водоохраной зоне р. Белая;
- ◆ несанкционированные свалки мусора в поймах рек.

Статус курортного города предполагает наличие определенных лечебных факторов базирующихся на экологически благополучной территории. Тем не менее, если принять состояние поверхностных водотоков за индикатор экологической ситуации в городе, то на сегодняшний день положение может быть оценено как напряженное, имеющее тенденцию к ухудшению.

Литература

1. Коммонер Б. Замыкающийся круг. Л.: Гидрометеиздат. 1974. 269 с.
2. Экологическая доктрина Российской Федерации от 31 августа 2002 г. № 1225-р. URL: <http://www-sbras.nsc.ru/win/anonses/1001.html> (дата обращения 29.06.2011)

Ключевые слова:

курорт, загрязнение, река, тяжелые металлы, превышение ПДК.

3. Федоров В.Д. Проблема предельно допустимых воздействий антропогенного фактора с позиции эколога // Всесторонний анализ окружающей природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1976. С. 192-212

4. Захаров В.М. Здоровье среды: практика оценки / В.М. Захаров, А.Т. Чубини-швили, С.Г. Дмитриев, А.С. Баранов и др. М.: Центр экологической политики России, 2000. 352 с.

5. Стрельцов А.Б. Биоиндикационные исследования на территории национального парка «Угра» / А.Б. Стрельцов, Е.Л. Константинов, Е.М. Рачкова, О.А. Устюжанина // Природа и история Поугорья. Краеведческие очерки. Вып. 2. Калуга: Изд-во «Полиграф-Инфом», 2001. С. 60-63.

6. Мандра Ю.А. Растения как индикаторы экологического состояния среды курортного региона (на примере города Кисловодска). Автореф. дис. канд. биол. наук. М., 2010. 21 с.

7. Приказ № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». М.: Федеральное агентство по рыболовству, 2010.

8. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003.

9. Малков А.В. Оценка эксплуатационных запасов минеральных вод Северного участка Кисловодского месторождения по состоянию на 2005 г.: В 3 т. / А.В. Малков, И.М. Першин, И.С. Помеляйко. Кисловодск: Изд-во «РИА-КМВ», 2006. 726 с.

I.S. Pomeyl'ayko

THE STATE OF THE RIVERS AS INDICATOR OF KISLOVODSK ECOLOGICAL SITUATION

Data on the river condition of the health resort Kislovodsk have been presented. Special technique for small rivers monitoring within specially protected areas has been developed.

The main sources of pollutant streams are identified and mapped. The dynamics of the sharp deterioration in the quality of river water by the example of the Belaya has been analyzed, the

human nature of most pollutants of rivers and soil has been stated.

Key words: spa, pollution, rivers, heavy metals, MPC exceed