

Название журнала	ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2013	Том		Номер выпуска	10 (64)



	Название статьи	Страницы	Цит.
	ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ		
	КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ НА ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ И СОПРЕДЕЛЬНЫЕ СРЕДЫ Сафаров А.М., Хатмуллина Р.М.	3-13	1
	ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ЭСТУАРИИ Р. АМУР Чижова Т.Л., Тищенко П.Я., Кондратьева Л.М., Кудряшова Ю.В., Каваниши Т.	14-22	4
	ГИДРОХИМИЯ РУЧЬЕВ БАСЕЙНА Р. МЯКИТ (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ) НА УЧАСТКАХ ОТРАБОТКИ РОССЫПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА Литвиненко И.С.	23-32	0
	МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ		
	МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИРКУТСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА Белозерцева И.А.	33-38	5
	ТЕХНОЛОГИИ БЫТОВОЙ И ПРОМЫШЛЕННОЙ ОЧИСТКИ ВОД		
	ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ВОССТАНОВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МИКРОБНЫХ КУЛЬТУР Перушкина Е.В., Садыкова З.О., Сироткин А.С., Мубаракшина Л.Ф.	39-44	1
	НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ		
	АНАЛИЗ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД Васенко А.Г., Верниченко А.А., Верниченко-Цветков Д.Ю.	46-51	0
	ГИДРОБИОЛОГИЯ		
	ВЛИЯНИЕ АКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПЛАНКТОННЫХ СООБЩЕСТВ МАЛЫХ РЕК БАСЕЙНА ПСКОВСКО-ЧУДСКОГО ОЗЕРА Судницына Д.Н., Черевичко А.В.	57-62	0
	ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ИОННЫЙ ОБМЕН У ОКУНЯ PERCA FLUVIATILIS L. ПРИ ПОРОГОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КАТИОНОВ В ПРЕСНОЙ ВОДЕ Мартемьянов В.И., Маврин А.С.	63-67	5
	ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗМЕНЧИВОСТИ ВОД ЗАЛИВА АНИВА ПО СОДЕРЖАНИЮ ПИГМЕНТОВ ФИТОПЛАНКТОНА Коренева Т.Г., Латковская Е.М.	68-78	0
	МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ		
	МАРГАНЦЕВЫЕ РУДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД Коваленко К.А., Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И.	80-84	0
	АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ		
	ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО ЖЕЛЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕРРОЗИНА В ПРЕСНОВОДНЫХ ОЗЕРАХ Титова К.В., Кокрятская Н.М.	85-89	0
	ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ		
	ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛА ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ОЗОНА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА Иванцова Н.А., Петрищева М.С.	90-95	0
	SHORT COMMUNICATIONS		
	ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ БОРА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ Иванова С.А., Наумов В.Н., Танский И.С., Степанищев В.А., Кузнецов В.А.	96-101	0

	Зайцев В.А.		
	ВЛИЯНИЕ ШУНГИТА НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ SCENEDESMUS QUADRICAUDA	102-106	1
	Даллакян Г.А., Агеева И.В., Братковская Л.Б.		
	ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН И РАЗВИТИЕ ПРОРОСТКОВ ЧАСТУХИ ПОДОРОЖНИКОВОЙ (ALISMA PLANTAGO-AQUATICA L.) В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	107-111	1
	Крылова Е.Г.		
	ТЕРАТОЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ДИАТОМОВЫХ ВОДОРОСЛЕЙ В АЛЬГОФЛОРЕ ТЕЛЕЦКОГО ОЗЕРА (РУССКИЙ АЛТАЙ)	112-119	1
	Митрофанова Е.Ю., Третьякова Е.И.		
	ИЗМЕРЕНИЕ И УЧЕТ ВОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИБОРОВ ОТ KRONNE	120-122	0
	Лазовский А.Л.		

КОМПЛЕКСНАЯ оценка воздействия **ПРЕДПРИЯТИЙ** НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ и НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ на ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ и СОПРЕДЕЛЬНЫЕ СРЕДЫ

Проведено исследование подземных и поверхностных вод в зоне влияния нефтехимических предприятий. Предложен алгоритм проведения идентификации нефтяных углеводородов в объектах окружающей среды. Рассмотрен механизм миграции потоков нефтяных углеводородов в подземных горизонтах. Изменение соотношения нефтяных компонентов в ходе их миграции необходимо учитывать при поиске первичных источников поступления нефтепродуктов в гидросферу.



Введение

Предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей промышленности являются крупнейшими источниками загрязнения окружающей среды. Так, на долю нефтехимических предприятий приходится около 48 % выбросов вредных веществ в атмосферу, 27 % сброса загрязненных сточных вод, свыше 30 % образующихся твердых отходов и до 70 % общего объема эмиссии парниковых газов [1].

На территории Республики Башкортостан (РБ) нефтяная отрасль представлена полным перечнем технологических процессов — от добычи и транспорта нефти до получения и использования про-

А.М. Сафаров*,

кандидат технических наук,
ФГБОУ ВПО
Уфимский государственный
нефтяной технический университет

Р.М. Хатмуллин,
на,

кандидат химических наук,
ГБУ Республики Башкортостан
Управление государственного
аналитического контроля

дуктов её переработки. При этом на всех этапах жизненного цикла нефти происходит загрязнение объектов окружающей среды.

Обычно предприятия нефтехимии и нефтепереработки территориально привязаны к речной сети и представляют потенциальную опасность загрязнения гидросферы. В процессе деятельности этих предприятий образуются производственные и ливневые сточные воды, которые сбрасываются в водотоки или водоемы. Систематические утечки и аварийные разливы нефтепродуктов на территориях нефтеперерабатывающих заводов и нефтебаз способствуют загрязнению почв и грунтов. Еще одним видом воздействия подобных предприятий на биосферу является формирование в грунтах промышленных площадок подземных скоплений (линз) нефтяных углеводородов (УВ) и их дальнейшая внутрипочвенная ми-

*Адрес для корреспонденции: guugak@mail.ru

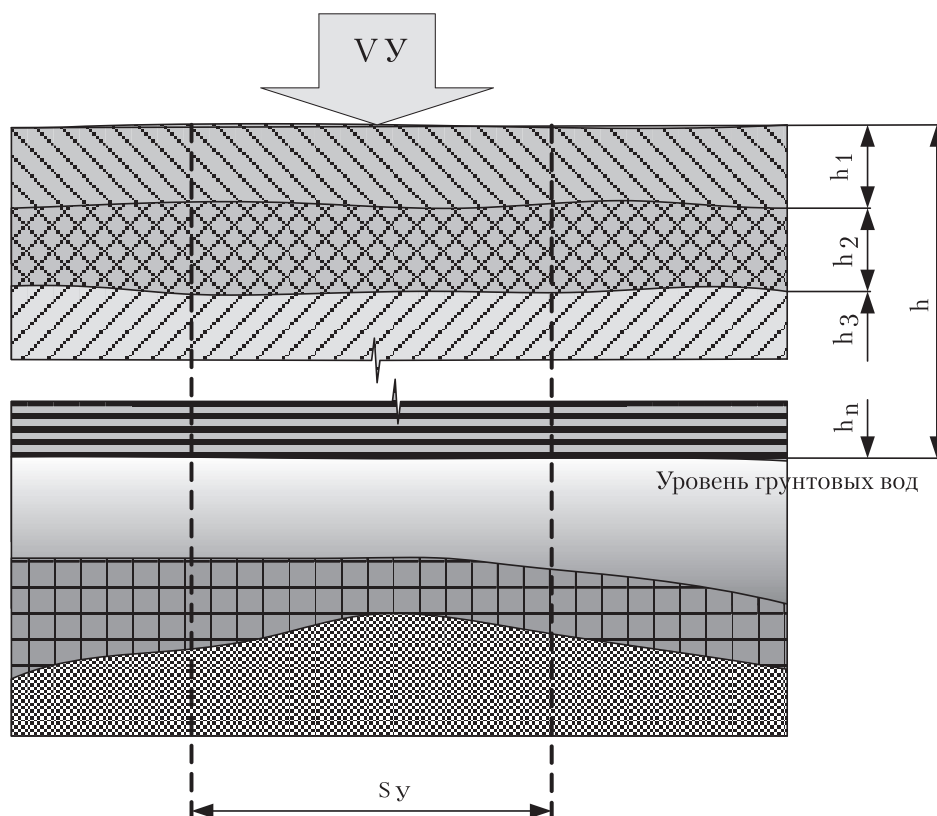


Рис. 1. Схема условного почвенного профиля.

грация на прилегающие территории — вторичные техногенные потоки [2-5]. Подземные скопления нефтяных УВ оказывают негативное влияние на качество грунтовых и поверхностных вод.

В связи с этим важным является исследование различных факторов воздействия предприятий нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности на объекты гидросферы.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись сточные воды и промышленные выбросы нефтехимических предприятий, грунты, атмосферный воздух, подземные воды, а также вода и донные отложения р. Белой.

Пробы воды, промышленных выбросов, грунтов и атмосферного воздуха для исследования отбирали в соответствии с нормативными документами [6-12]. Анализ выполняли по методикам, допущенным для целей экоаналитического контроля [13-15]. Исследования проводили с использованием фотометри-

ческих, титриметрических, а также высокоинформативных (газожидкостная хроматография (ГЖХ), хромато-масс-спектрометрия (ХМС), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), атомно-абсорбционная спектрометрия) методов анализа.

Результаты и их обсуждение

Поступление и миграция нефтепродуктов в грунтах и подземных водах. Предприятия нефтехимии и нефтепереработки, как правило, расположены на водосборах крупных водотоков, поскольку для них характерны высокие объемы водопотребления и водоотведения. В РБ крупнейшим водным объектом рыбохозяйственного, хозяйственно-бытового и питьевого назначения является р. Белая. Существенное влияние на формирование химического состава р. Белой оказывают сточные воды предприятий нефтяной отрасли. Следует отметить, что сточные воды предприятий нефтехимического комплекса характеризуются многокомпонентным составом, при этом

диапазон варьирования содержаний загрязняющих веществ очень широк — от наногرامмов до граммов в литре [16, 17].

Влияние предприятий нефтехимии на поверхностные воды р. Белой проявляется также в результате поступления в них загрязненных подземных вод. В РБ одним из наиболее крупных потенциальных источников загрязнения подземных вод являются нефтехимические предприятия, расположенные в районе левобережья р. Белой. Так, в пробах подземных вод, отобранных на этой территории, обнаруживаются нефтепродукты, тяжелые металлы, полициклические ароматические углеводороды и др. органические соединения [16, 17]. Результаты исследования показали, что загрязнение подземных вод происходило в результате инфильтрации через грунт технологических сточных вод, а также в результате эксплуатационных систематических и аварийных утечек и проливов нефтепродуктов [18, 19].

Исследование территории, находящейся в зоне влияния изучаемых технологических объектов, позволило выявить места локализации скоплений нефтяных УВ за пределами промплощадок, образовавшиеся в результате их миграции

в виде первичного и вторичного техногенных потоков. Для установления источников поступления нефтепродуктов в почвы левобережья р. Белой и далее в реку было проведено исследование процессов преобразования состава углеводородных продуктов в различных грунтах.

На начальном этапе поступления нефтяных УВ в почву происходит их радиальное просачивание до первого от поверхности водоносного горизонта. Скорость и глубина проникновения зависят от массы излившихся нефтяных УВ, нефтеемкости грунтов, высоты слоя грунта от дневной поверхности до уровня верхнего безнапорного горизонта грунтовых вод, который служит естественным «гидрозатвором» (идеальным геохимическим барьером) для радиального проникновения нефтяных УВ в почвенные горизонты под действием силы тяжести.

Следует отметить, что толща грунтов до водоносного горизонта неоднородна и состоит из разных по качеству и свойствам материалов. При последовательном прохождении нефти или нефтепродукта через гумусный почвенный горизонт и далее через грунты с различными фильтрационными характеристиками

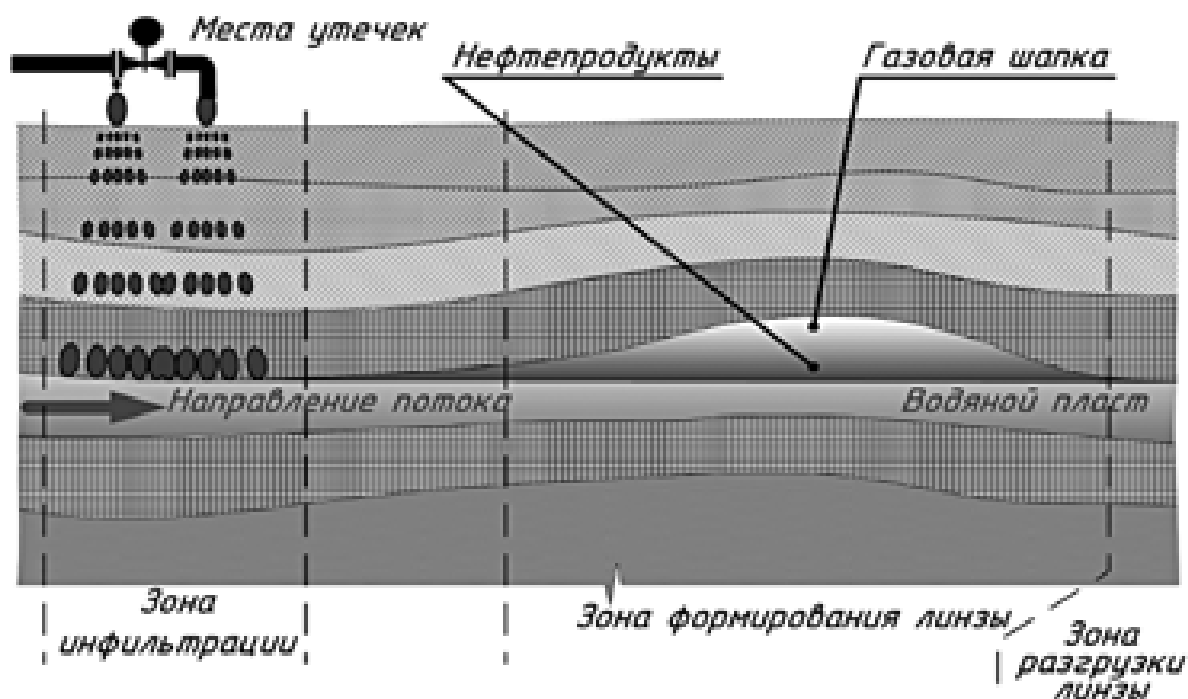


Рис. 2. Схема загрязнения верхнего безнапорного горизонта грунтовых вод.

Таблица 1

Результаты анализа проб «газовой шапки»

Компонент	Содержание $X \pm \Delta X$, мг/м ³
Метан	11035 $\pm$ 2538
Этан	8,61 $\pm$ 1,98
Изо-бутан	363,7 $\pm$ 83,7
Бутилен	1036 $\pm$ 238
Изо-пентан	26581 $\pm$ 6114
Пентан	11403 $\pm$ 2623
Пропен	44,5 $\pm$ 10,3
Бутан	9072 $\pm$ 2087
Пропан	149,0 $\pm$ 34,3
Бензол	658,7 $\pm$ 151,5
Этилбензол	10,9 $\pm$ 2,5
о-Ксилол	33,47 $\pm$ 7,69
Стирол	12,90 $\pm$ 2,97
Толуол	628,8 $\pm$ 144,6
м,п-Ксилолы	68,8 $\pm$ 15,8

ми и сорбционными свойствами создается эффект хроматографирования нефтепродуктов, что способствует трансформации состава УВ в техногенном потоке.

Объем нефтяных УВ (V_n), впитавшихся в грунт до полного насыщения (рис. 1), определяется по соотношению (1):

$$V_n = \sum_{i=1}^n K_{ni} \cdot S_y \cdot h_i, \quad (1)$$

где S_y — площадь загрязнения, образовавшаяся при утечке УВ; h_i — высота однородного по составу слоя грунта; K_{ni} — коэффициент нефтеемкости однородного по составу слоя грунта; n — количество слоев грунта.

Способность грунтов впитывать объем нефтяных УВ в единицу времени (Q_B) определяется по формуле (2):

$$Q_B = \omega \cdot S_y, \quad (2)$$

где ω — скорость впитывания нефтяных УВ (м/с), которая зависит от многих факторов ($\omega = f(d, v, t, \omega, \alpha, \dots)$, где d — гранулометрический состав грунта и его пористость; v — кинематическая вязкость нефтяных УВ; t — температура окружающей среды; ω — влажность грунта; α — угол продольного уклона).

Существуют два варианта развития событий:

1) $Q_B \geq Q_y$, где Q_y — объем нефтяных УВ, поступивших в грунты. При этом

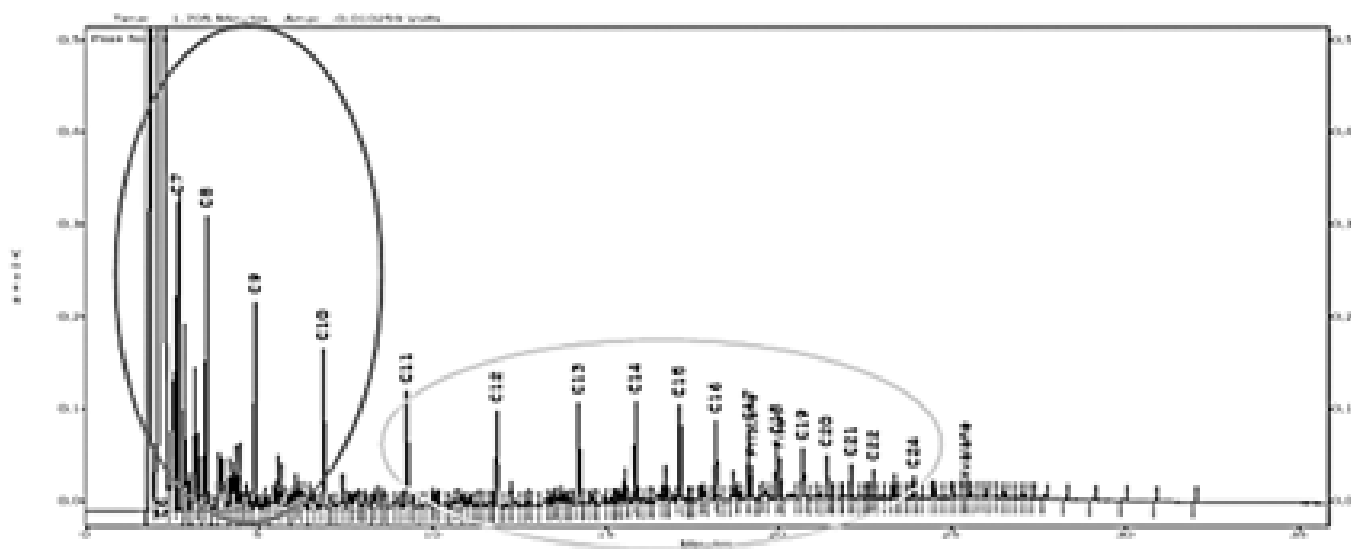
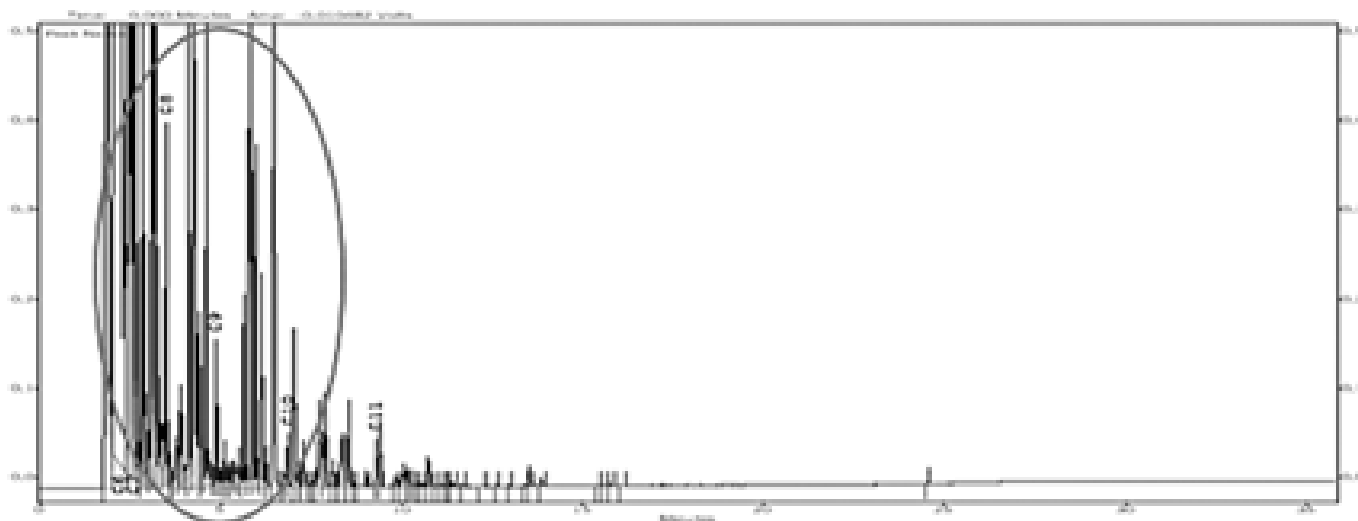


Рис. 3. Хроматограмма образца товарной нефти.



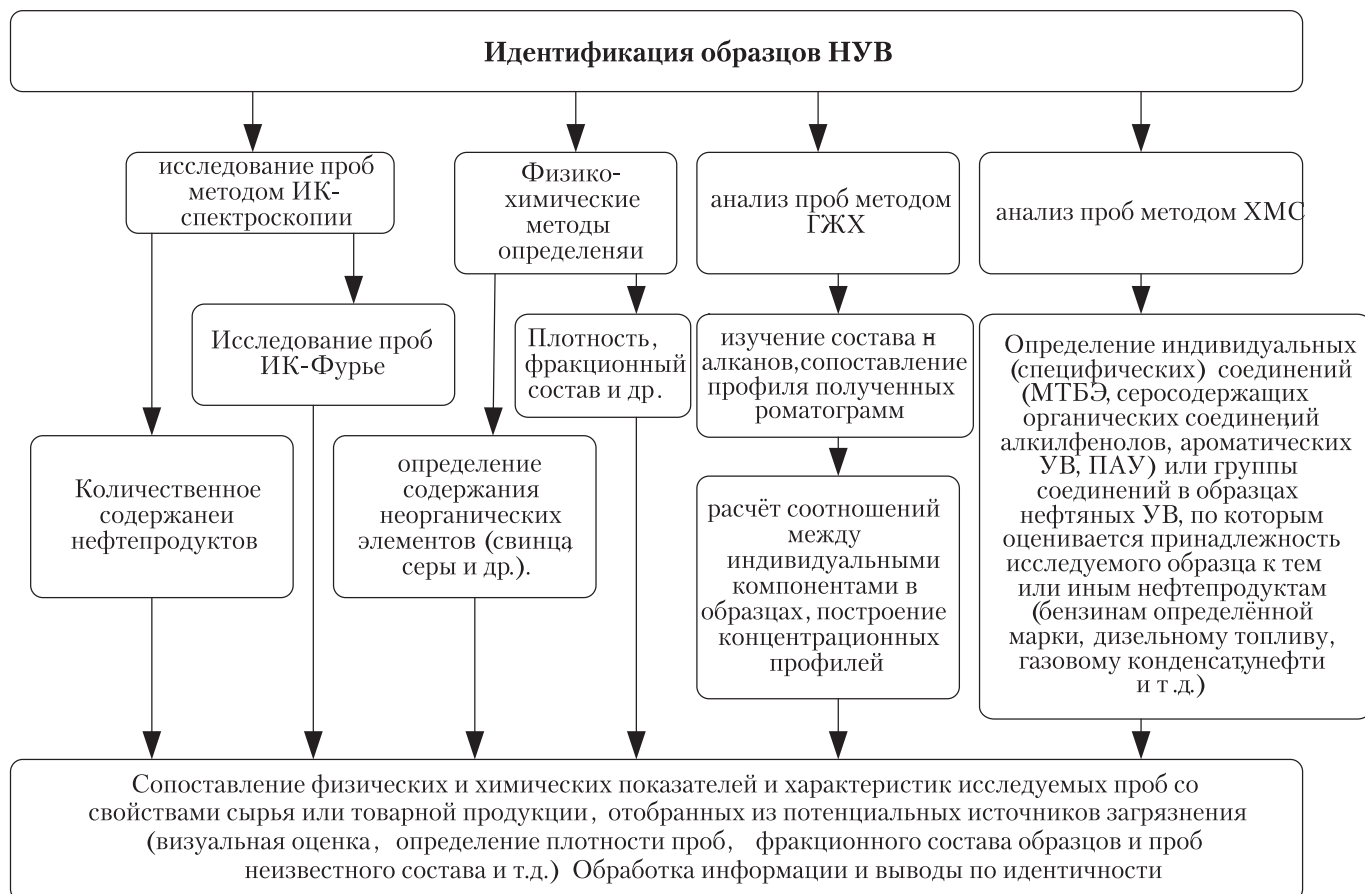


Рис. 5. Алгоритм проведения процедуры идентификации (НУВ — нефтяные углеводороды).

пространение нефтяных УВ по поверхности почвенного покрова.

Вариант 1. Нефтяные УВ поступают на поверхность незагрязненного грунта, причем объем излившихся нефтепродуктов ($V_{y(1)}$) меньше объема этого продукта в грунте при его полном насыщении (V_{II}): $V_{y(1)} < V_{II}$.

На рис. 1 представлена схема почвенного профиля с несколькими горизонтами с разными по природе и свойствам пластами.

В этом случае общий объем V_{II} определяется по формуле (1). Нефтяные УВ, распространяясь радиально под действием гравитационных сил, с течением времени t_p достигнут уровня верхнего безнапорного горизонта. Состав нефтяных УВ, достигших поверхности грунтовых вод, будет отличаться от первичного состава УВ, излившихся на поверхность, благодаря хроматографическому эффекту грунтов.

Вариант 2. Объем излившихся нефтяных УВ ($V_{y(2)}$) равен объему, поглощенно-

му грунтом при его полном насыщении (V_{II}): $V_{y(2)} = V_{II}$.

Вариант 3. Объем излившихся нефтяных УВ ($V_{y(3)}$) много больше объема, поглощенного грунтом при его полном насыщении (V_{II}): $V_{y(3)} \gg V_{II}$.

Насыщение грунтов и проникновение нефтяных УВ до уровня грунтовых вод происходит за счет возникновения радиального потока. При этом на поверхности грунтовых вод образуется слой нефтяных УВ, объем которого ($V_{ГВ}$) при постоянном значении полного объема насыщения $V_{II(const)}$ стремится к суммарному объему утечки, который определяется по соотношению (3):

$$V_{y(3)} = V_{II(const)} + V_{ГВ} \quad (3)$$

Состав нефтяных УВ на поверхности грунтовых вод в этом случае практически идентичен исходному составу УВ, попавших на поверхность грунта. Слой нефтяных УВ, достигая поверхности водного пласта, образует пленку, которая мигри-

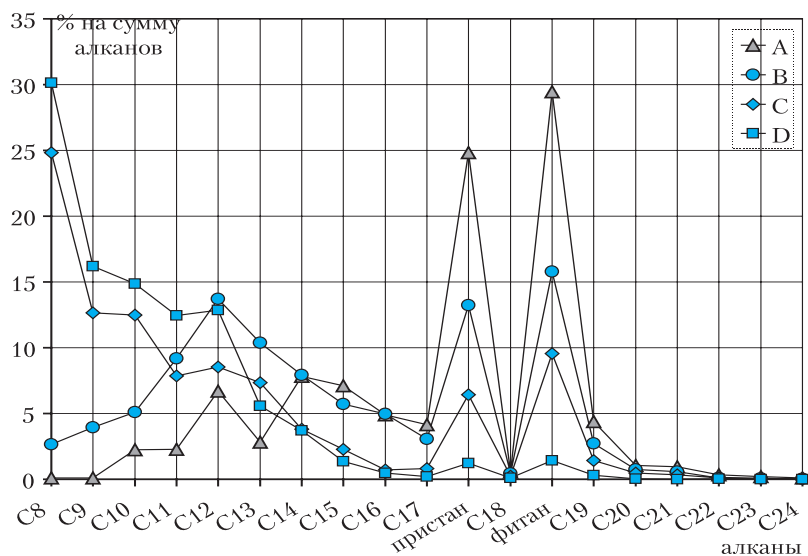


Рис. 6. Распределение углеводородов в пробах, отобранных с поверхности воды в р. Белой (А) и из технологических (В, С и D) шурфов: А — пленка с поверхности р. Белой, В — шурф, пробуренный в ~100 м от берега р. Белой и от участка разгрузки нефтепродуктов, С — шурф, пробуренный в ~4 км от участка разгрузки; D — шурф, пробуренный в ~8 км от участка разгрузки нефтепродуктов.

рует либо до попадания в антиклинальную «нефтяную ловушку», где скапливается, образуя «нефтяную линзу», либо движется в сторону разгрузки водяного пласта вместе с грунтовыми водами, загрязняя грунты и поверхностные водные объекты (рис. 2).

Необходимо отметить, что в случае разлива нефтяных УВ, содержащих легкие компоненты, и развития событий по третьему варианту, их слой на поверхности грунтовых вод будет содержать значительное количество растворенных легких УВ, которые со временем образуют газовую шапку. Состав газовой шапки, обнаруженной над подземными нефтяными скоплениями, представлен в табл. 1.

При обнаружении участков, где подземные воды загрязнены УВ, необходимо определить состав, источник и время их загрязнения.

Идентификация нефтепродуктов, поступающих в поверхностные водные объекты (на примере р. Белой)

На исследованной территории находятся несколько предприятий нефтехи-



Рис. 7. Схема выхода углеводородов на дневную поверхность в зонах влияния нефтеперерабатывающих предприятий г. Уфы.

мического профиля, использующих аналогичное сырье. Поэтому для выявления возможных источников загрязнения гидросферы были исследованы различные виды сырья, перерабатываемого на предприятиях (нефть, дистиллят газового конденсата, газовый конденсат в смеси с нефтью), и продукции (бензины различных марок, дизельное топливо и др.). Пробы сырья, продукции, воды и грунтов были исследованы методами ГЖХ, ВЭЖХ и ХМС. Хроматограммы некоторых исследованных образцов представлены на *рис. 3, 4*.

При сопоставлении хроматограмм было выделено два типичных участка: группы пиков лёгких УВ (C_7-C_{11}) и пиков более тяжёлых ($C_{12}-C_{24}$) *n*-алканов, которые далее сравнивались между собой в анализируемых пробах. Методом ХМС были идентифицированы специфические компоненты, характерные для различных видов сырья и товарной продукции [20]. Таким образом, по результатам проведенных исследований, были выбраны показатели, которые далее использовались в качестве идентификационных критериев (*табл. 2*):

- ♦ относительное содержание пентана и изопентана в общей массе УВ;

- ♦ относительное содержание легких и более тяжелых УВ;

- ♦ наличие цикlopentadiена — компонента пентан-изопрен-циклопентановой фракции, продукта переработки нефти;

- ♦ наличие метилтретбутилового эфира (**МТБЭ**) — присадки для повышения октанового числа современных высококачественных бензинов;

- ♦ содержание серы и серосодержащих органических соединений;

- ♦ присутствие ароматических соединений (бензола, толуола, алкилбензолов и др.);

- ♦ наличие алкилфенолов — антиоксидантов, применяемых в качестве добавок при длительном хранении бензинов;

- ♦ примеси свинца, наличие или отсутствие которого в образцах нефтяных УВ позволяет судить о давности их эмиссии в природную среду и рассматривать данное загрязнение как объект накопленного экологического ущерба [21, 22].

Таким образом, процедура идентификации включает в себя детальное изучение физико-химических показателей нефтяных УВ, определение индивидуальных соединений в изучаемых образ-



цах. Алгоритм проведения исследований представлен на *рис. 5*.

В качестве критерия для оценки преобразования УВ в компонентах природной среды было использовано также соотношение индивидуальных соединений — *n*-алканов и изопренанов (пристана и фитана), рассчитанное по хроматограммам отобранных образцов путём определения доли (%) *i*-го УВ в общей массе определяемых соединений (C_8 – C_{24}). При миграции потоков нефтепродуктов в подземных горизонтах наблюдается изменение соотношений между УВ. По мере удаления от источника загрязнения в образцах нефтяных УВ наблюдается существенное снижение суммарной доли *n*-алканов и рост относительно содержания изоалканов — пристана и фитана, поскольку при движении потоков нефтяных УВ происходит насыщение ими каналов миграции — грунтов и донных отложений. Эти среды являются проводниками общего потока и барьерами, в которых накапливаются УВ, в первую очередь, изоалканы, в частности, пристан и фитан. При проведении исследований было установлено, что максимальное относительное содержание изопренанов отмечается в пробе углеводородной плёнки, отобранной с поверхности воды р. Белой после подрусловой разгрузки техногенного потока (*рис. 6*, кривая А), охарактеризованного по результатам исследования проб нефтепродуктов, отобранных из шурфов, пробуренных на различном расстоянии от источника загрязнения [23].

В результате проведенных исследований установлено, что нефтепродукты, отобранные на месте их разгрузки в р. Белую, не являются индивидуальными продуктами, а представляют собой смесь УВ, характерных для бензинов, дизельного топлива, газового конденсата и нефти, преобразованных при контакте с сопредельными средами. При этом присутствие на хроматограммах УВ фрагментов, характерных для различных нефтепродуктов, позволяет предположить наличие нескольких источников и путей миграции нефтепродуктов к месту их выхода на поверхность.

Аналогичные явления наблюдались в зонах влияния нефтеперерабатывающих предприятий г. Уфы, где зафиксированы участки разгрузки нефтяных УВ

Ключевые слова: подземные воды, нефтепродукты, нефтехимические предприятия, техногенные потоки

на поверхность и их миграция по ручью в нижележащие элементы рельефа (*рис. 7*) в сторону р. Белой.

Из-за сложного пересечённого рельефа местности морфологически видимый техногенный поток нефтяных УВ наблюдается на коротком отрезке в русле ручья, который через 535 м от места разгрузки нефтяных УВ впадает в карстовый провал [23]. При обследовании р. Белой в створе с участком разгрузки неоднократно фиксировались случаи появления радужных пятен. Влияние данного техногенного потока нефтяных УВ на р. Белую проявляется также ниже по течению в виде высокого загрязнения донных отложений нефтепродуктами.

Таким образом, полученные данные характеризуют установившиеся в пространстве и времени процессы миграции вторичных техногенных потоков нефтяных УВ, которые совместно с грунтовыми водами поступают в поверхностные водоемы, ухудшая качество природных вод и в целом среду обитания гидробионтов.

Заключение

Комплексное исследование подземных и поверхностных вод в зоне влияния крупных нефтехимических кластеров РБ показало, что качество подземных вод, формирующихся на территориях, прилегающих к объектам нефтепереработки, является одним из значимых факторов воздействия на поверхностные воды. Установлено, что при загрязнении нефтепродуктами подземных горизонтов в ходе их миграции происходит преобразование состава углеводородов. Состав нефтяных УВ на поверхности грунтовых вод зависит от массы излившихся нефтепродуктов, нефтеемкости грунтов, высоты слоя грунта от дневной поверхности до уровня верхнего безнапорного горизонта грунтовых вод. Слой УВ, достигая поверхности водного пласта, образует пленку, которая или скапливается, образуя «нефтяную линзу», либо движется в сторону разгрузки водяного пласта вместе с грунтовыми водами, загрязняя при этом грунты и являясь потенциальным загрязнителем поверхностных водных объектов.

Литература

1. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.
2. Гольдберг В.М. Особенности загрязнения нефтепродуктами территории бывшего мазутохранилища в г. Череповце / В.М. Гольдберг, Ю.В. Ковалевский // Геоэкология. 1997. №5. С. 84-90.
3. Пиковский Ю.И. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами / Ю.И. Пиковский, А.Н. Геннадиев, С.С. Чернянский, Г.Н. Сахаров // Почвоведение. 2003. №9. С. 1132-1140.
4. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ. 1998. 376 с.
5. Солнцева Н.П. Закономерности миграции нефти и нефтепродуктов в почвах лесотундровых ландшафтов в Западной Сибири / Н.П. Солнцева, А.П. Садов // Почвоведение. 1998. №8. С. 996-1008.
6. ГОСТ 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. Государственный комитет СССР по стандартам. М. Изд-во стандартов. 2000. 31 с.
7. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. Государственный комитет СССР по стандартам. М. Изд-во стандартов. 1985. 16 с.
8. Методические указания по оборудованию мест отбора проб при экоаналитическом контроле промышленных выбросов в атмосферу. СПб.: НИИ «Атмосфера». 1998. 9 с.
9. Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186-89. п.п.5.2.6, 5.3.5.5. М.: Госкомгидромет СССР. 1991. 693 с.
10. Методические рекомендации по отбору проб при определении концентраций вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий ПНД Ф 12.1.1-99. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды. 1999. 13 с.
11. ГОСТ 2517-85 (СТ СЭВ 1248-78). Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. Государственный комитет СССР по стандартам. М. Изд-во стандартов. 1986. 32 с.
12. ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. М. Изд-во стандартов. 1980. 5 с.
13. ПНД Ф 14.1:2.4.5-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК-спектроскопии. М. ФГУ «ФЦАО». 1995 (изд. 2001). 13 с.
14. Методика выполнения измерений массовых концентраций летучих органических соединений в пробах природных, очищенных сточных вод, атмосферных осадков, снежного покрова методом хромато-масс-спектрометрии ФР.1.31.2005.01411. Уфа: УТАК МПР РБ 2008. 19 с.
15. Методика выполнения измерений массовой доли Na, Si, Al, Zn, Sr, Co, Mg, V, Fe, Ni, Pb, Mn и Cu в пробах нефти атомно-абсорбционным



методом. М 02-902-99-2006. СПб.: ФГУП РНЦ «ПХ». 2006. 13 с.

16. Мухаматдинова А.Р. Оценка влияния предприятий нефтехимического комплекса на объекты окружающей среды / А.Р. Мухаматдинова, А.М. Сафаров, А.Т. Магасумова, Р.М. Хатмуллина // Георесурсы. 2012. №8 (50). С. 46-50.

17. Фаухутдинов А.А. Влияние объектов нефтедобычи и нефтепереработки на качество природных вод / А.А. Фаухутдинов, В.И. Сафарова, В.Ф. Ткачев, Г.Ф. Шайдулина, А.М. Сафаров, А.Т. Магасумова // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. №1. С. 87-93.

18. Галинуров И.Р. Миграция нефтяных углеводородов в профиле прирусловых пойменных почв / И.Р. Галинуров, А.М. Сафаров, Ф.Х. Кудашева, Р.М. Хатмуллина, Т.П. Смирнова // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16. №1. С. 47-50.

19. Галинуров И.Р. Подземные скопления нефтяных углеводородов в пойме р. Белой Республики Башкортостан / И.Р. Галинуров, А.М. Сафаров, Г.Ф. Шайдулина, Р.М. Хатмуллина,

А.Т. Магасумова, Т.П. Смирнова // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. №4. С. 95-98.

20. Мухаматдинова А.Р. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды / А.Р. Мухаматдинова, А.М. Сафаров, В.И. Сафарова, И.Б. Климина, Р.М. Хатмуллина, А.Т. Магасумова // Безопасность жизнедеятельности. 2012. №11. С. 33-38.

21. Федеральный закон от 22.03.2003 №34-ФЗ «О запрете производства и оборота этилированного автомобильного бензина в Российской Федерации» // Собрание законодательства РФ. 24.03.2003. №12. С. 1058.

22. Приказ Федеральной службы по надзору в сфере природопользования №193 от 25.04.2012 «Об утверждении Методических рекомендаций по проведению инвентаризации объектов накопленного экологического ущерба».

23. Галинуров И.Р. Оценка техногенных потоков углеводородов в поймах рек в зоне влияния нефтехимических предприятий (на примере Республики Башкортостан). Дис.... канд. техн. наук. Уфа. 2012. 169 с.

A.M. Safarov, R.M. Khatmullina

INTEGRATED ASSESSMENT OF PETROCHEMICAL AND OIL-REFINING INDUSTRIES ACTION ON NATURAL WATER AND ADJOINING ENVIRONMENT

Research of ground and surface water under petrochemical industry impact was carried out. Algorithm of oil-hydrocarbon identification in environment objects was suggested. Migration mechanism of oil-hydrocarbon streams in ground horizons was analyzed. Changes of oil-component ratios during migration must be taken into account for search of initial sources of oil pollution in hydrosphere.

Key words: ground water, oil-products, petrochemical industry, technogenic streams

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ в ЭСТУАРИИ р. АМУР

В экспедиционных исследованиях (июнь 2006 г.) эстуария р. Амур на 15 станциях с поверхностного горизонта были отобраны образцы воды для определения содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Концентрации 15 ПАУ, имеющих от 2 до 6 ароматических колец, были измерены методом ВЭЖХ-ФД во взвешенной и растворенной форме. Сумма концентраций 10 ПАУ в растворенной форме на станциях пробоотбора изменялась от 24,1 до 90 нг/л, сумма концентраций 10 ПАУ во взвеси варьировала от 6,1 до 12,7 нг/л. Для выяснения источников происхождения ПАУ были подсчитаны маркерные соотношения $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$, $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ и $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$. Установлено, что эстуарий р. Амур можно отнести к эстуариям со средним уровнем загрязнения ПАУ.

Введение

В настоящее время существует необходимость в оценке характера и масштабов загрязнения окружающей среды стойкими токсичными веществами. Эти знания позволят международному сообществу выбрать адекватные меры по контролю и сокращению загрязнителей на национальном, региональном и глобальном уровнях [1]. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) входят в список устойчивых токсических органических веществ, которые, в соответствии с рекомендациями UNEP, подлежат контролю. Основными источниками поступления ПАУ в окружающую среду являются процессы горения (например, промышленный пиролиз, автомобильные выхлопы, вулканическая деятельность, лесные пожары), а также нефть и ее производные [2]. В зависимости от температуры сгорания топлива происходит образование ПАУ с различной молекулярной массой, при высоких температурах образуются ПАУ с большим числом колец.

Т.Л. Чижова*,
научный сотрудник
лаборатории
морской экотоксикологии, ФГБУН
Тихоокеанский
океанологический
институт им. В.И.
Ильичева Дальне-
восточного отде-
ления Российской
академии наук

П.Я. Тищенко,
доктор хими-
ческих наук,
заведующий ла-
бораторией ги-
дрохимии, ФГБУН
Тихоокеанский
океанологический
институт им. В.И.
Ильичева Дальне-
восточного отде-
ления Российской
академии наук

Существуют различные маркеры, с помощью которых можно определить источник происхождения ПАУ. Этими маркерами являются следующие соотношения концентраций определенных ПАУ: $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$, $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$, где Flu — флуорантен, Pyr — пирен, Ant — антрацен, Phe — фенантрен, BaA — бензо(а)антрацен, Chr — хризен [3].

Основным механизмом транспорта ПАУ на глобальной шкале, по-видимому, является атмосферный перенос [4]. Атмосферные осадки аккумулируют ПАУ в реках, озерах, морях. Дополнительно с речным стоком осуществляется перенос — аккумуляция этих веществ в приемные бассейны — озера и моря. Необходимо отметить, что наряду с накопительной частью ПАУ существует ее расходная часть, которая включает в себя фотолиз, микробиологическое разрушение, биоаккумуляцию с дальнейшим выводом вещества из водной среды, сорбцию на взвеси с последующим осаждением взвеси в донных отложениях и т.д. Роль каждого из процессов в миграции, аккумуляции и деградации ПАУ в настоящее время еще не выяснена. Сток крупных рек, таких как Амур, может служить дополнительным источником ПАУ для экосистем Охотского и Японского морей.

Амур относится к числу крупнейших рек мира, он занимает четвертое место среди рек России и десятое место среди рек мира. Его протяженность составляет 4444 км, площадь бассейна 1,85 млн. км² [5]. По разным оценкам среднегодовой сток составляет от 360 до 390 км³. Амур поставляет около 23 млн. т взвешенного вещества в год, из которого 95 % осаждается в Амурском лимане и только 5 % поступает в Охотское и Японское моря [6]. Это говорит о том, что Амурский лиман выполняет функцию маргинального фильтра [7], в котором происходит перераспределение растворенного и взвешенного органического и неорганического вещества.

По сравнению с другими эстуариями Амурский лиман занимает уникальное ге-

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

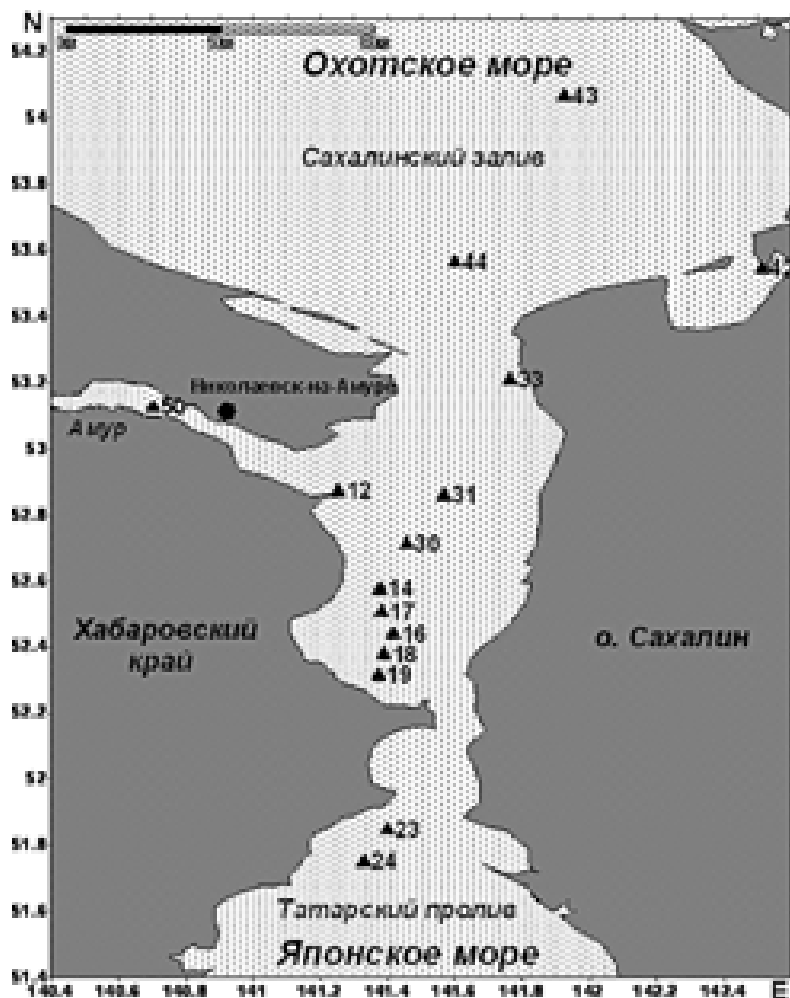


Рис. 1. Схема расположения станций, на которых были отобраны пробы с поверхностного горизонта для анализа растворенных и взвешенных форм ПАУ (июнь 2006 г.).

ографическое положение. Он представляет собой узкий полуизолированный мелководный бассейн, вытянутый в меридиональном направлении на 120 км при ширине до 48

Таблица 1

Сравнение концентраций РПАУ и ВПАУ в эстуариях разных рек

Эстуарии рек:	Кол-во ПАУ	Сумма конц-ций РПАУ, нг/л	Сумма конц-ций ВПАУ, нг/л	Сумма конц-ций ВПАУ, мкг/г
Рона, Франция [16]	12	31-50	1,1-19	0,4-6
Сена, Франция [17]	12	4-36	2-687	1-14
Брисбейн, Австралия [18]	12/17	103-124	-	2,38-14,78
Шельдт, Нидерланды [19]	13	-	-	11-69
Перл, Китай [20]	16	92-431	691-6457	-
Амур, Россия*	10	24-90	6-13	0,7-1,35

Примечание: * — данные наших исследований. (-) — данные отсутствуют.

км и расположенный между двумя морями — Охотским на севере и Японским на юге [8, 9]. Сток Амура со второй половины мая до начала ноября направлен на север, в Охотское море, а в зимний сезон — преимущественно на юг, в Японское море [10-12].

В последние годы большое внимание уделяется изучению экологической обстановки бассейна р. Амур [4, 13], на которую оказывает влияние бактериальное и химическое загрязнение, являющиеся результатом сельскохозяйственной и промышленной деятельности в населенных пунктах России и Китая. Зарегулирование стока рек Зея, Селенга, Буря (Россия) и Сунгари (Китай), созданными водохранилищами и ГЭС приводит к изменению сезонного стока р. Амур [9]. Согласно исследованиям, проведенным на Амуре в 2002-2005 гг., было установлено, что по направлению к низовью в воде возрастает доля стойких токсичных веществ, в том числе и ПАУ. Анализ концентраций ПАУ в устьевых зонах крупных притоков Амура (реки Зея, Буря и Сунгари) показал также качественные и количественные различия для 11 ПАУ в поверхностных и придонных водах [14].

Очевидно, что изменения, происходящие в экосистеме р. Амур, будут оказывать существенное влияние на экосистемы Амурского лимана и приемных бассейнов (Охотское и Японское моря). Поэтому знание современного экологического состояния эстуария р. Амур, которое включает сведения о концентрациях и распределении ПАУ, является актуальной задачей. В данной статье приводятся результаты ВЭЖХ-анализа растворенных и взвешенных форм для 12 соединений

ПАУ в пробах воды, отобранной с поверхностных горизонтов в июне 2006 г.

Материалы и методы исследования

Экспедиционные работы выполнялись на большом гидрографическом катере «БГК-795» в июне 2006 г. (рис. 1, карта рейса). Станции 12, 14, 16, 17, 18, 19 расположены на Южном фарватере в Амурском лимане, станции 23, 24 — на Южном фарватере в Татарском проливе, станции 16, 18, 19, 30, 31, 33 — на Сахалинском фарватере в Амурском лимане, станция 44 — на Сахалинском фарватере в Сахалинском заливе Охотского моря, станции 42, 43 — в Сахалинском заливе Охотского моря, станция 50 — в устье р. Амур.

Пробоподготовка образцов, экстракция и определение концентрации ПАУ проводились по методам, описанным ранее [15].

Для растворенной формы ПАУ (РПАУ) количественно было идентифицировано 12 соединений: нафталин (**Nap**), аценафтен (**Ace**), флуорен (**Fle**), фенантрен (**Phe**), пирен (**Pyr**), бензо[а]антра-

Л.М. Кондратьева, доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией микробиологии природных систем, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

Ю.В. Кудряшова, младший научный сотрудник лаборатории морской экотоксикологии, ФГБУН

цен (**BaA**), хризен (**Chr**), бензо[к]флуорантен (**BkF**), бензо[б]флуорантен (**BbF**), бензо[а]пирен (**BaP**), дибензо[а, h]антрацен (**DBA**), бензо[ghi]перилен (**BgPe**). Для взвешенной формы ПАУ (ВПАУ) также было количественно идентифицировано 12 соединений, но по сравнению с РПАУ различие состояло в том, что не были идентифицированы Ace и DBA, но были определены другие 2 соединения — антрацен (**Ant**) и флуорантен (**Flu**). Поэтому в статье дано сравнение 10 ПАУ, концентрации которых были определены для РПАУ и ВПАУ: Nap, Fle, Phe, Pyr, BaA, Chr, BkF, BbF, BaP, BgPe.

Результаты и их обсуждение

Концентрации растворенных и взвешенных форм для десяти соединений ПАУ, обнаруженных в Амурском лимане, представлены в табл. 2, 3. Суммарное содержание РПАУ (сумма концентраций 10 соединений) составляло 24-90 нг/л. Суммарное содержание ВПАУ (сумма концентраций 10 соединений) составляло 6-12

Таблица 2

Концентрация ПАУ в растворенной форме (РПАУ), нг/л

	Ст. 12	Ст. 14	Ст. 16	Ст. 17	Ст. 18	Ст. 19	Ст. 23	Ст. 24	Ст. 30	Ст. 31	Ст. 33	Ст. 42	Ст. 43	Ст. 44	Ст. 50
Nap	33,4	68,1	25,3	46,1	18,2	0,3	16,5	13,6	17,5	31	31,7	14,2	15,9	59,2	15,6
Ace	1,47	1,42	1,25	0,98	1,16	0,88	0,86	1,74	0,92	0,89	1,27	1,00	1,43	1,89	1,42
Fle	3,70	5,56	4,52	2,70	3,33	0,00	2,60	13,10	2,98	3,26	3,81	3,95	4,35	4,71	4,30
Phe	7,65	11,30	9,34	6,17	7,54	23,17	5,67	17,60	8,14	6,00	9,42	9,01	7,15	11,30	12,20
Pyr	3,30	3,48	2,97	2,36	4,39	0,15	1,40	2,87	2,53	1,81	4,08	3,57	1,28	1,69	2,02
BaA	0,19	0,17	0,22	0,11	0,26	0,10	0,12	0,15	0,11	0,13	0,26	0,20	0,13	0,15	0,14
Chr	0,39	0,39	0,29	0,26	0,43	0,10	0,18	0,25	0,25	0,28	0,44	0,32	0,22	0,27	0,23
BbF	0,32	0,30	0,28	0,25	0,36	0,24	0,22	0,20	0,24	0,24	0,34	0,31	0,22	0,27	0,23
BkF	0,063	0,055	0,055	0,039	0,066	0,029	0,032	0,026	0,028	0,039	0,070	0,071	0,019	0,007	0,031
BaP	0,87	0,55	0,58	0,57	0,96	*)	0,10	0,10	1,07	0,39	1,00	1,01	0,051	0,363	0,078
DBA	0,014	0,011	0,023	0,004	0,028	0,010	0,015	*)	0,004	0,005	0,023	0,015	0,026	0,034	0,021
BgPe	0,075	0,080	0,084	0,053	0,163	*)	0,038	0,132	0,158	0,048	0,097	0,425	0,028	0,058	0,039
2,3-ring	44,75	84,96	39,16	54,97	29,07	23,47	24,77	44,30	28,62	40,26	44,93	27,16	27,40	75,21	32,10
4-ring	3,88	4,04	3,48	2,73	5,08	0,35	1,70	3,27	2,89	2,22	4,78	4,09	1,63	2,11	2,39
5,6-ring	1,33	0,99	1,00	0,91	1,55	0,27	0,39	0,46	1,50	0,72	1,51	1,82	0,32	0,70	0,38
Сумма 10 ПАУ	49,96	89,99	43,64	58,61	35,70	24,09	26,86	48,03	33,01	43,20	51,22	33,07	29,35	78,02	34,87

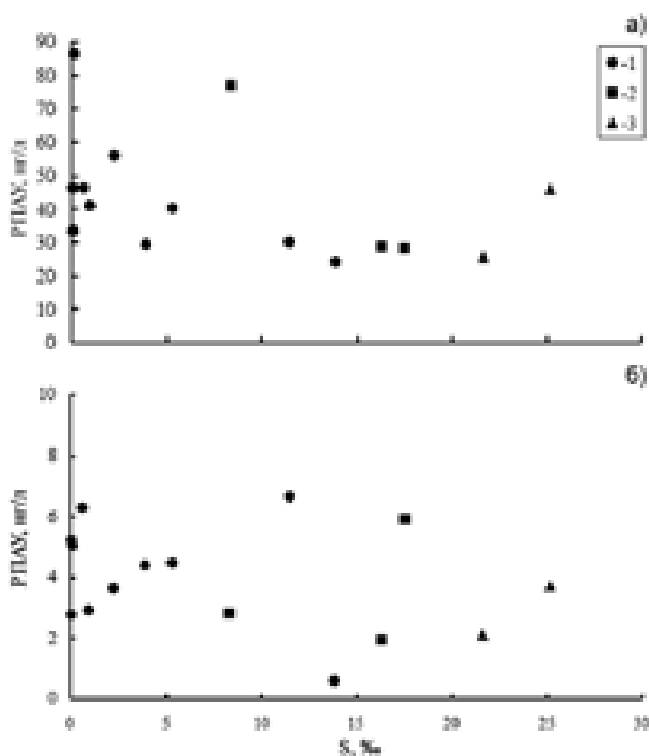


Рис. 2. Зависимость растворенных форм ПАУ от солености: а — соединения, содержащие 2-3 кольца, б — соединения, содержащие 4-6 колец. 1 — Амурский лиман; 2 — Сахалинский залив; 3 — Татарский пролив.

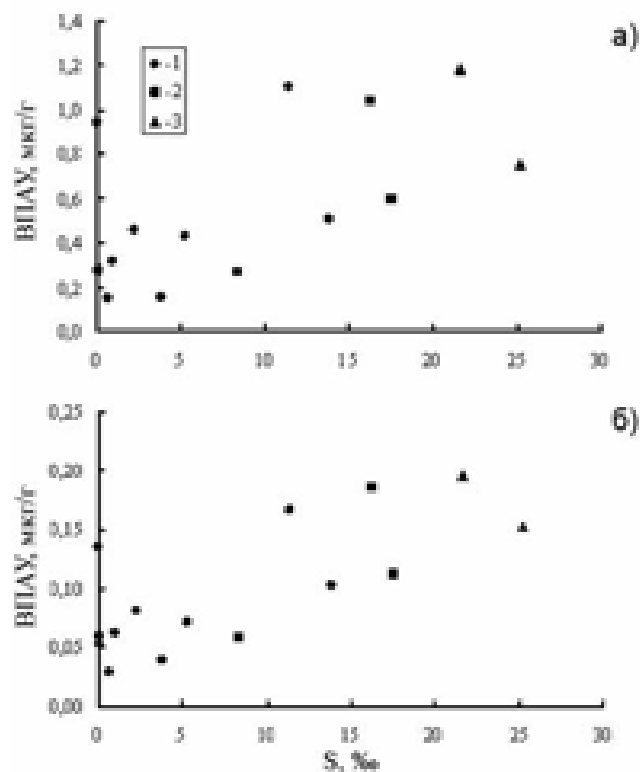


Рис. 3. Зависимость концентрации взвешенных форм ПАУ в единице веса взвеси от солености. а — соединения, содержащие 2-3 кольца; б — соединения, содержащие 4-6 колец. 1 — Амурский лиман; 2 — Сахалинский залив; 3 — Татарский пролив.

нг/л или 0,7-1,35 мкг/г. Сравнение наших результатов по концентрациям растворенной и взвешенной формам ПАУ с литературными данными (табл. 1) приводит к выводу, что эстуарий р. Амур можно отнести к эстуариям со средним уровнем загрязнения ПАУ.

Наиболее высокие суммарные концентрации РПАУ зафиксированы на ст. 14 (90 нг/л) и 44 (78 нг/л). Причем, концентрация Нар доминировала и составляла от 42 до 77 % от общей концентрации РПАУ, исключением были ст. 19, Южный фарватер лимана (1 % Нар, 96 % ПАУ с 3 кольцами) и ст. 24, Татарский пролив (27 % Нар, 64 % ПАУ с 3 кольцами). В пределах Амурского лимана для РПАУ, содержащих 2-3 кольца, наблюдается тенденция к уменьшению суммарной концентрации с увеличением солености (рис. 2а). Доминирование Нар объясняется тем, что это соединение обладает наибольшей ле-

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук
Т. Каваниши, PhD, научный сотрудник, Институт медицинских, фармакологических наук и здоровья университета Канадзава

тучестью и является наиболее растворимым в воде веществом из класса соединений ПАУ. Нафталин образуется также в качестве промежуточного продукта при микробиологической деструкции других соединений ПАУ [21].

Содержание РПАУ с 4-6-кольцами составляло от 4 (ст. 44) до 18 % (ст. 18). Необходимо отметить, что эти станции характеризуются, соответственно, высоким и низким содержанием Нар. Для РПАУ, содержащих 4-6 колец не было обнаружено никакой определенной закономерности в распределении концентраций ПАУ от солености и географии (рис. 2б), что может объясняться несколькими причинами. Во-первых, ПАУ могут иметь смешанное происхождение, т.е. образовываться из нескольких источников; во-вторых, интенсивность фотохимической и микробиологической деградации ПАУ может быть различна на исследуемых участках акватории;

Таблица 3

Концентрация ПАУ во взвеси (ВПАУ), нг/л

	Ст. 12	Ст. 14	Ст. 16	Ст. 17	Ст. 18	Ст. 19	Ст. 23	Ст. 24	Ст. 30	Ст. 31	Ст. 33	Ст. 42	Ст. 43	Ст. 44	Ст. 50
Nap	2,00	1,63	1,97	2,08	2,73	2,33	2,16	2,31	1,10	1,44	1,98	1,66	2,24	1,87	1,89
Fle	0,75	0,65	0,76	0,76	1,11	0,82	0,78	0,84	0,34	1,96	0,19	0,52	1,16	0,71	0,72
Phe	7,08	6,19	5,80	5,73	7,06	4,19	3,69	3,20	3,42	3,98	8,89	3,65	3,65	3,19	3,19
Ant	0,13	0,14	0,07	0,08	0,09	0,07	0,04	0,06	0,10	0,11	0,40	0,08	0,08	0,07	0,07
Flu	0,29	0,34	0,30	0,35	0,34	0,27	0,18	0,25	0,04	0,33	0,54	0,16	0,24	0,22	0,21
Pyг	0,31	0,40	0,28	0,32	0,41	0,30	0,18	0,29	0,30	0,34	0,53	0,19	0,32	0,27	0,28
BaA	0,06	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
Chr	0,06	0,08	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,07	0,02	0,08	0,02	0,02	0,00	0,00
BbF	0,07	0,07	0,07	0,07	0,09	0,09	0,00	0,08	0,08	0,00	0,11	0,06	0,08	0,07	0,07
BkF	0,017	0,018	0,021	0,019	0,023	0,025	0,024	0,028	0,026	0,024	0,030	0,018	0,025	0,020	0,020
BaP	0,53	0,53	0,53	0,54	0,54	0,54	0,54	0,55	0,54	0,54	0,54	0,53	0,54	0,54	0,54
BgPe	0,09	0,10	0,14	0,14	0,14	0,18	0,09	0*)	0,14	0,16	0,26	0,09	0*)	0,11	0,12
2,3-ring	9,83	8,47	8,53	8,57	10,90	7,34	6,63	6,35	4,86	7,38	11,06	5,83	7,05	5,77	5,80
4-ring	0,43	0,53	0,38	0,42	0,52	0,40	0,27	0,39	0,40	0,40	0,66	0,25	0,38	0,30	0,31
5,6-ring	0,71	0,72	0,76	0,77	0,79	0,83	0,65	0,66	0,79	0,72	0,94	0,70	0,65	0,74	0,75
Σ10ПАУ	10,97	9,72	9,67	9,76	12,21	8,57	7,55	7,40	6,05	8,50	12,66	6,78	8,08	6,81	6,86
C _{взвеси} мг/л	10,5	30,2	19,9	18,8	9,9	14,5	5,6	8,5	31,2	23,4	73,8	9,9	6,8	21,6	21,5

*) Концентрация ниже чувствительности метода

в-третьих, вследствие неравномерной динамики процессов сорбции ПАУ на взвеси.

Преобладающим компонентом соединений ПАУ во взвеси для исследуемой акватории был Phe (табл. 3). Его концентрация изменялась от 3,2 до 8,9 нг/л (43-70 % от общей концентрации ВПАУ). Необходимо отметить, что для растворенной формы концентрация Phe была на втором месте после Nap (табл. 2). Главным источником Phe является каменноугольная смола. Максимальные концентрации ВПАУ соответствуют ст. 18 (12,2 нг/л) и ст. 33 (12,7 нг/л). Для ст. 33 высокая концентрация взвешенной формы обусловлена, главным образом, очень высокой концентрацией взвеси (73,8 мг/л). Для местоположения этой станции характерны чрезвычайно высокие скорости приливно-отливных течений, которые вызывают взмучивание осадков. Зависимость удельного содержания ВПАУ возрастает с соленостью (рис. 3а, б). Этот факт указывает на увеличение сорбционной способности мористой взвеси эстуария. Сочетание двух противоположных эффектов — повышенная концентрация взвеси в речной части эстуария и повышенная сорбционная способность мористой взвеси приводят к

тому, что концентрации ВПАУ в единице объема практически не зависят от солености.

Из сравнения концентраций растворенных и взвешенных форм ПАУ, содержащих 2, 3 кольца (табл. 1 и 2), можно увидеть, что, как и для большинства исследований, на всех станциях пробоотбора их содержание в растворе существенно

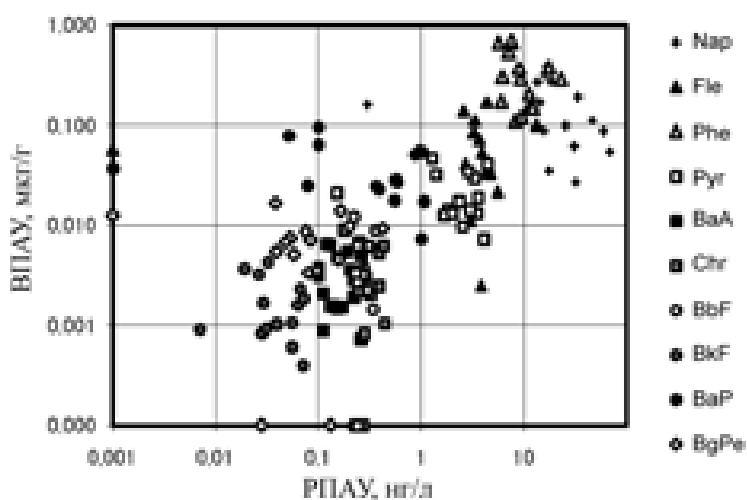


Рис. 4. Логарифмическая зависимость концентраций взвешенной и растворенной форм исследуемых соединений ПАУ.

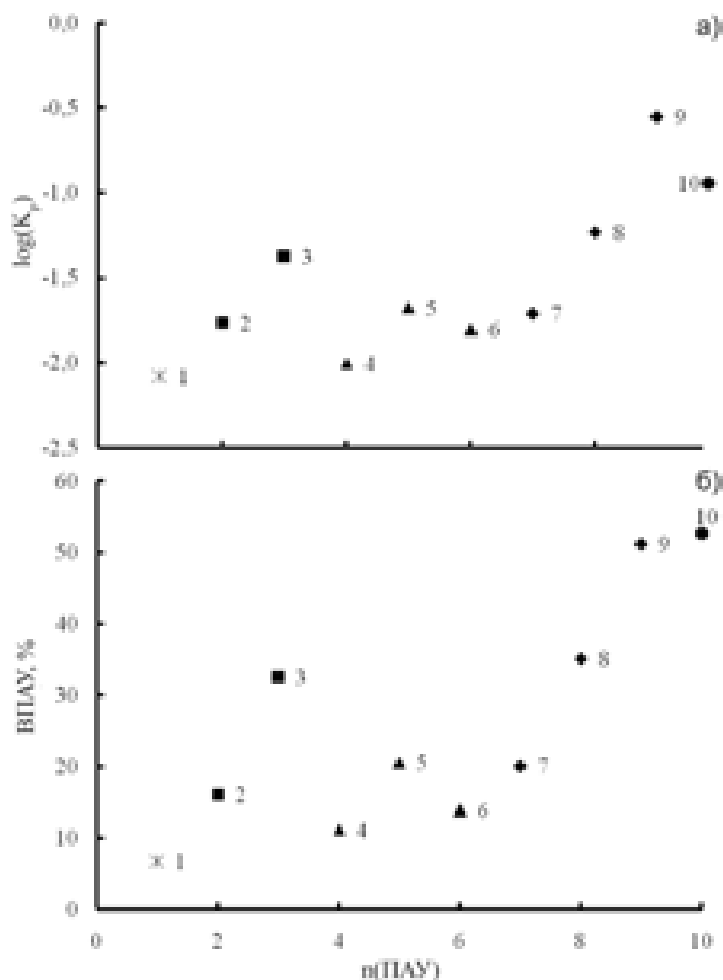


Рис. 5. а — Логарифм коэффициента перераспределения ПАУ между взвешенной и растворенной формой для разных соединений; б — среднее процентное содержание взвешенной формы ПАУ в Амурском лимане, n — номер соединения: 1 — Nap, 2 — Fle, 3 — Phe, 4 — Pyg, 5 — BaA, 6 — Chr, 7 — BbF, 8 — BkF, 9 — BaP, 10 — BgPe. Разная форма значков соответствует соединениям с 2, 3 и т.д. кольцами.

выше, чем во взвеси. Концентрации ПАУ с молекулярной массой выше, чем у Chr, различались в образцах, отобранных на мористых станциях эстуария (ст. 19, 23, 24, 44, 43) и в речной части эстуария. Для мористых станций содержание ПАУ с 4, 5, 6 кольцами (начиная с Chr) было выше во взвешенной форме, что совпадает с данными, полученными для поверхностных вод Японского моря [15], а также для других морских акваторий [2]. Напротив, в образцах, отобранных в речной части эстуария, содержание соединений ПАУ с 4, 5, 6 кольцами было больше в растворенной форме. Вероятным объяснением является тот факт, что в низовьях Амура уголь транспортируется открытыми бар-

жами, и угольная пыль непосредственным образом попадает в речную воду [13]. По-видимому, мелкодисперсная форма угольной пыли проходит через поры использованных нами фильтров (Advantech, размер 0,6 мкм). В результате для ПАУ с высокой молекулярной массой меняется соотношение между растворенной и взвешенной формой в пользу растворенной.

Преимущественный характер сорбции какого-либо соединения ПАУ можно увидеть из логарифмической зависимости концентраций взвешенных форм ПАУ от растворенных форм (рис. 4). Эта зависимость близка к линейной. Наиболее выраженные отклонения от линейности соответствуют BaP (влево от линейной зависимости) и Nap (вправо от линейной зависимости). Отклонение влево от зависимости, представленной на рис. 4, означает, что BaP обладает преимущественной сорбцией на взвеси по сравнению с другими исследуемыми соединениями ПАУ. Ситуация обратная для Nap, отклонения вправо на рис. 4 демонстрируют, что это соединение в меньшей степени, чем другие ПАУ сорбируется взвесью исследуемой акватории. Количественно перераспределение вещества между растворенной и взвешенной формой определяется коэффициентом перераспределения, K_p :

$$K_p = \frac{C_p}{C_d},$$

где C_p , C_d концентрации вещества во взвешенной форме (мкг/г) и в растворенной форме (нг/л). Для каждого ПАУ были рассчитаны значения K_p . Средние значения представлены на рис. 5а. Из рис. 5б видно, что доля взвешенной формы BaP и BgPe превышает 50 %. Очевидно, что седиментация взвеси является эффективным механизмом извлечения из водной среды этих опасных для жизни соединений.

Одной из особенностей группы ПАУ является тот факт, что компонентное соотношение исследуемых соединений, как правило, разное в зависимости от источника их происхождения. Это свойство широко используется в качестве маркера при установлении природы происхождения ПАУ для различных районов. Маркеры соединений с молекулярными массами 178, 202 и 228 (Ant/(Ant+Phe), Flu/(Flu+Pyr) и BaA/(BaA+Chr)) обычно используются для выбора одной из двух причин образования ПАУ — сгорание топлива или при-

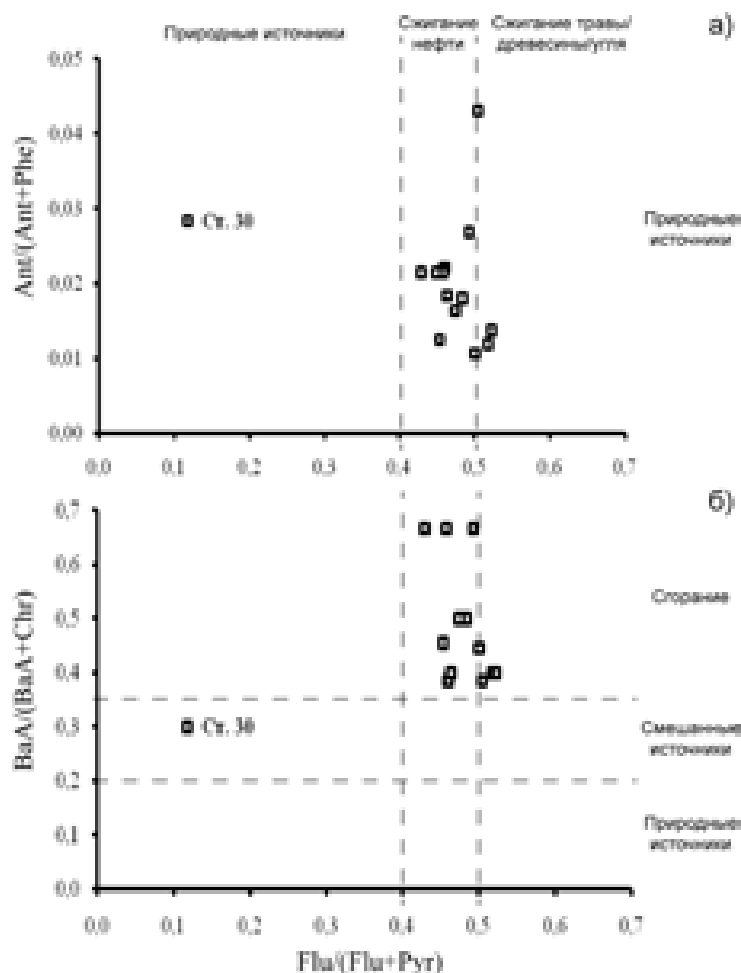


Рис. 6. Зависимость соотношений ПАУ: **а)** $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ к $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$; **б)** $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ к $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$.

родный диагенез органического вещества [3, 22-31]. Эти маркеры нами были рассчитаны, результаты представлены на рис. 6.

ПАУ считаются природного происхождения, когда $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) < 0,1$ [22], $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr}) < 0,4$ [23, 24, 26, 30] и $0,20 < \text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr}) < 0,35$ [25, 28]. Значения разных маркеров, которые были получены для исследуемых образцов, приводят нас к разным выводам об источниках происхождения ПАУ. Значения маркера $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ были меньше 0,1 на всех станциях пробоотбора (рис. 6), что указывает на природный характер происхождения ПАУ. Значения маркера $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$, за исключением ст. 30, находились в пределах 0,43-0,52. Из литературных источников известно, что эти пределы данного соотношения характерны для сжигания смолистого угля (0,48-0,58), древесины (0,41-0,67),

нефти (0,42-0,46) [23, 24, 26, 30]. Для ст. 30 значение соотношения $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ было 0,12, что характерно для дизельного топлива [27, 31]. Значения для маркера $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ на всех станциях находились в пределах 0,38-0,67, также за исключением ст. 30, где величина этого маркера была 0,3 (рис. 6). При использовании этого маркера считается, что источником ПАУ является сгорание бурого угля, травы или нефти, когда значения находятся, соответственно, в пределах: (0,39-0,49), (0,44-0,49) или (0,47-0,50) [25, 28]. Иначе говоря, маркеры $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ и $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ указывают на то, что источником взвешенной формы ПАУ в Амурском лимане является процесс сжигания разных форм топлива (уголь, нефть, древесина, трава). Только маркер $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ указывает на природное происхождение ПАУ. Очевидно, что к полученным результатам следует относиться с большой осторожностью. Дело не только в том, что для разных процессов диапазоны изменений маркеров, как правило, перекрываются между собой, но и в том, что, разные ПАУ, попадая из атмосферы в гидросферу, по-разному участвуют в таких процессах как обмен взвешенной и растворенной формы, биodeградация, фотолиз, биоаккумуляция. Соответственно, в нашем случае для гидросферы «маркерный» подход требует дальнейших комплексных исследований.

Заключение

Согласно проведенным исследованиям, эстуарий р. Амур по сравнению с другими эстуариями в меньшей степени загрязняется ПАУ. Концентрация растворенных ПАУ в Амурском лимане в несколько раз выше, чем их концентрация в составе взвесей. В воде и во взвеси преобладают низкомолекулярные ПАУ.

Установлено, что взвеси, отобранные в зонах распределения речного стока в Охотское и Японское моря, отличаются большей сорбционной способностью по сравнению с речной взвесью. Это может быть связано с различием их химического состава, зависящего от условий и источников формирования взвешенных частиц.

Предполагается, что основными источниками ПАУ в Амурском лимане являются различные процессы сжигания.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН 12 III-A-07-138, РФФИ-ГФЕН_а-13-05-91150 и гранта для молодых исследователей Российско-Японского центра обмена молодежи (Japan-Russia Youth Exchange, JREX, Tokyo, Japan).

Литература

1. Руководство по разработке национального плана выполнения Стокгольмской конвенции // Организация Объединенных наций. 2005 г. (UNEP/POPS/COP.2/INF/7. www.pops.int/.../K0650425-r.pdf). 55 с.
2. Neff J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean // Bioaccumulation in marine organisms. Elsevier Science. 2002. С. 241-318.
3. Yunker M.B. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition / M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre // Org. Geochem. 2002. №33. С. 489–515.
4. Hayakawa K. Atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in east asia / K. Hayakawa, N. Tang, T. Kameda, A. Toriba // Asian J. Atmos. Environ. 2007. V. 1. №1. P. 19-27.
5. Крюков В.Г. Река Амур: проблемы и пути их решения / В.Г. Крюков, Б.А. Воронов, А.В. Гаврилов, А.В. Макаров. Хабаровск: Дальневосточное аэрогеодезическое предприятие, 2005. 154 с.
6. Дударев О.В. Пространственно-временные неоднородности элементного и изотопного состава, органического углерода, взвеси в системе река Амур — Охотское и Японское моря / О.В. Дударев, А.Н. Чаркин, И.П. Семилетов, Д.А. Космач, Э.А. Спивак // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием стока реки Амур. Отв. ред. В.П. Челомин. Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 123-145.
7. Лисицин А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, №5. С. 735-747.
8. Козловский В.Б. Некоторые особенности динамики вод устьевой области Амура // Труды ГОИН. 1978. Вып. 142. С. 93-98.
9. Козловский В.Б. Возможные изменения динамики вод Амурского лимана в результате антропогенного влияния // Труды ГОИН. 1980. Вып. 159. С. 41-48.
10. Якунин Л.П. Распределение речного стока по фарватерам устья Амура // Тр. ДВНИГМИ. 1978. Вып. 71. С. 162-168.
11. Жабин И.А. Структура и динамика вод устьевой области реки Амур / И.А. Жабин, А.А. Абросимова, В.А. Дубина, О.В. Дударев, Г.И. Юрасов // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием стока реки Амур. Отв. ред. В.П. Челомин. Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 11-34.
12. Иванова Е.В. Формирование стока Амура в Амурском лимане / Е.В. Иванова, В.В. Иванов // Метеорология и гидрология. 2012. №9. С. 79-90.
13. Кондратьева Л.М. Биогеохимические исследования Амурского лимана // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием стока реки Амур. Отв. ред. В.П. Челомин. Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 95-119.
14. Кондратьева Л.М. Загрязнение р.Амур полиароматическими углеводородами / Л.М. Кондратьева, Н.К. Фишер, О.Ю. Стукова, Г.Ф. Золотухина // Вестник ДВО РАН. 2007. №4. С. 17-26.
15. Chizhova T. Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea / T. Chizhova, K. Hayakawa, P. Tishchenko, H. Nakase, Yu. Koudryashova // Deep-Sea Res. Pt II. 2013. №86-87. P. 19-24.
16. Bouloubassi I. Composition and sources of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhone delta / I. Bouloubassi, A. Saloit // Mar. Pollut. Bull. 1991. №22. P. 588-594.
17. Fernandes M.B. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its Estuary / M.B. Fernandes, M.-A. Sicre, A. Boireau, J. Tronczynski // Mar. Pollut. Bull. 1997. №34. P. 857-867.
18. Kayal S.I. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and water from the Brisbane River Estuary, Australia / S.I. Kayal, D.W. Connell // Estuar. Coast. Shelf S. 1989. №29. P. 473-487.
19. Van Zoest R. Behaviour of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Scheldt Estuary / R. van Zoest, G. T. M. van Eck // Neth. J. Sea Res. 1990. №26. P. 89-96.
20. Luo X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China / X. Luo, B. Mai, Q. Yang, J. Fu, G. Sheng, Z. Wang // Mar. Pollut. Bull. 2004. №48. P. 1102–1115.
21. Кондратьева Л.М. Биоиндикация загрязнения эстуария реки Амур полиароматическими углеводородами / Л.М. Кондратьева, О.Ю. Стукова // Гидробиологический журнал. 2008. Т. 44. №10. С. 54-69.
22. Radke M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank / M. Radke, H. Willsch, D. Leythaeuser, M. Teichmuller // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. №46. P. 1831–1848.

23. Freeman D.J. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons / D.J. Freeman, F.C. Cattell // *Environ. Sci. Technol.* 1990. №24. P. 1581–1585.
24. Jenkins B.M. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning / B.M. Jenkins, A.D. Jones, S.Q. Turn, R.B. Williams // *Environ. Sci. Technol.* 1996. №30. P. 2462–2469.
25. Schauer J.J. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers / J.J. Schauer, W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R. Simoneit // *Atmos. Environ.* 1996. №30. P. 3837–3855.
26. Oanh N.T.K. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels / N.T.K. Oanh, L.B. Reutergardh, N.T. Dung // *Environ. Sci. Technol.* 1999. №33. P. 2703–2709.
27. Schauer J.J. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1–through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks / J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R. Simoneit // *Environ. Sci. Technol.* 1999. №33. P. 1578–1587.
28. Oros D.R. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter / D.R. Oros, B.R. Simoneit // *Fuel.* 2000. №79. P. 515–536.
29. Soclo H.H. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas / H.H. Soclo, P. Garrigues, M. Ewald // *Mar. Pollut. Bull.* 2000. №40. P. 387–396.
30. Fine P.M. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States / P.M. Fine, G.R. Cass, B.R. Simoneit // *Environ. Sci. Technol.* 2001. №35. P. 2665–2675.
31. Westerholm R.N. Comparison of exhaust emissions from Swedish environmental classified diesel fuel (mk1) and european program on emissions, fuels and engine technologies (EPEFE) reference fuel: a chemical and biological characterization, with viewpoints on cancer risk / R.N. Westerholm, A. Christensen, M. Tornqvist, L. Ehrenberg, U. Rannug, M. Sjogren, J. Rafter, C. Soontjens, J. Almen, K. Gragg // *Environ. Sci. Technol.* 2001. №35. P. 1748–1754.

T.L. Chizhova, P.Ya. Tishchenko, L.M. Kondratyeva, Yu. V. Kudryashova, T. Kavanishi

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE AMUR RIVER ESTUARY

For determination of content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) water of surface horizons of 15 stations of the Amur River estuary was sampled in expedition (June 2006). Concentrations of particulate and dissolved phases of 15 PAH containing from 2 to 6 aromatic cycles were measured by HPLC-FD. Total concentration of dissolved 10 PAH changed from 24.1 to 90 ng/L and total concentration of particulate 10 PAH varied from 6.1 to 12.7 ng/L. Marker ratios such as Flu/(Flu+Pyr), Ant/(Ant+Phe) and BaA/(BaA+Chr) were calculated for determination of PAH sources. It was found that the Amur River estuary is an estuary with

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, dissolved phase, particulate phase, Amur River estuary

ГИДРОХИМИЯ **РУЧЬЕВ БАСЕЙНА** р. МЯКИТ (Северо-Восток России) на **УЧАСТКАХ ОТРАБОТКИ РОССЫПНЫХ** **МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА**

Выполнен сравнительный анализ химического состава вод в ручьях бассейна р. Мякит в верховьях р. Колымы. Пробы отбирались в 2010 г. выше участков отработки россыпных месторождений золота и на самих участках отработок, проводившихся в 40-х – 90-х годах прошлого века. В зоне протекания ручьев по техногенным образованиям в воде резко увеличивается содержание основных ионов и микрокомпонентов. Уровень общей минерализации воды возрос до 14,4, общей жесткости – до 165 раз. Количество сухого и прокаленного остатка увеличилось, соответственно, до 20,8 и 24,5 раза.

Введение

Более 80 лет северо-восток России является «валютным цехом» страны. Только в Верхне-Колымском регионе из россыпных месторождений добыто более 2500 т золота [1]. При этом были переработаны десятки миллиардов кубических метров рыхлых отложений речных долин. Более чем в тысячи ручьев и рек на участках разработки россыпей было нарушено естественное протекание аллювиальных процессов. Все это, несмотря на суровые климатические условия, в которых находится Северо-Восток России, не может не сказываться на эколого-геохимическом состоянии поверхностных вод в районах активного проведения добычных работ.

При отработке россыпных месторождений основное внимание уделяется содержанию в поверхностных водах взвешенной составляющей (мути). Химический состав вод изучается эпизодически. И хотя в отдельных работах отмечается изменение химического состава вод ручьев после отработки

И.С. Литвиненко*,
кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило Дальневосточного отделения Российской академии наук

россыпных месторождений [2], интенсивность протекания этого процесса и определяющие его факторы остаются слабо изученными. Для рассмотрения этих вопросов была выполнена оценка степени изменения химического состава вод ручьев на участках отработки россыпных месторождений в бассейне р. Мякит.

Материалы и методы исследования

Отбор проб воды проводился в меженный период в конце июня – первой половине июля 2010 г. Опробовались воды ручьев как в зоне их протекания по техногенным образованиям, так и выше отработок. Определение содержания компонентов в химическом составе воды проводилось в Северо-Восточном комплексном научно-исследовательском институте им. Н.А. Шило ДВО РАН методами атомной абсорбции, фотокolorиметрии, титриметрии, турбидиметрии, весовым [3-5]. Измерение величины рН выполнено на ионометре ЭВ-74.

Результаты и их обсуждение

Геологическая и ландшафтно-климатическая характеристика района работ

Р. Мякит входит в бассейн р. Колымы в ее верховьях. Опробование воды проводилось в ручьях Кункуй, Плацдарм, 14-я Верста, Берентал, Забытый в нижнем течении реки (рис. 1). Истоки ручьев располагаются в эндо- и экзоконтактной части гранитного штока. Развитие речных долин происходит в триасовых терригенных осадочных породах, представленных песчаниками, алевролитами и глинистыми сланцами. Долины ручьев пересекаются субпараллельными р. Мякит тектонически-

*Адрес для корреспонденции: litvinenko@neisri.ru

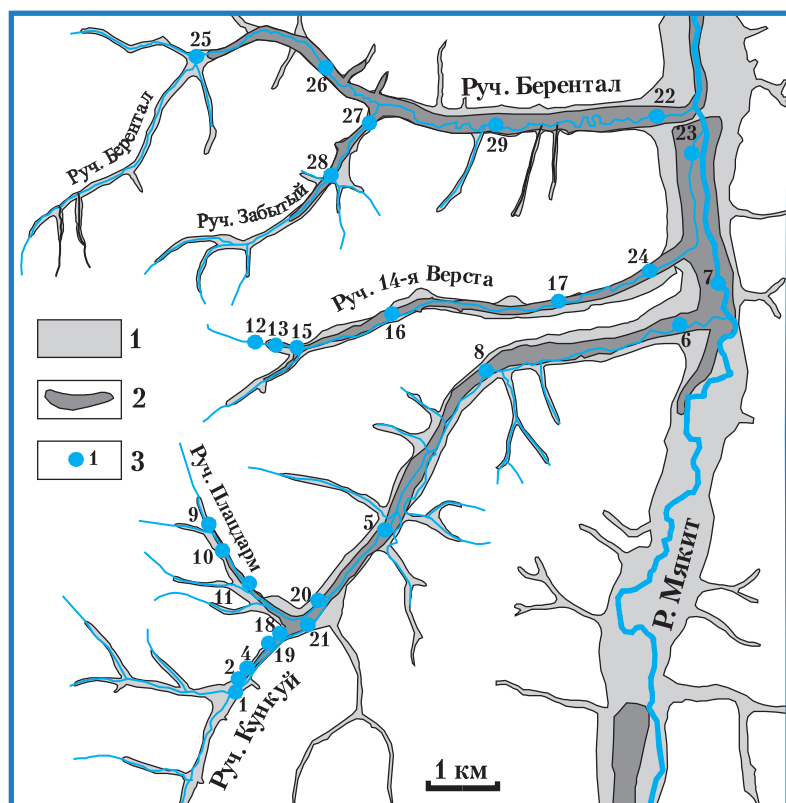


Рис. 1. Схема опробования ручьев: 1 — аллювий речных долин; 2 — контуры отработанных россыпей; 3 — местоположение точек отбора проб воды и их номера

ми зонами с кварц-карбонат-сульфидной минерализацией.

Район работ характеризуется развитием, в основном, мелкогорного сильно расчлененного рельефа со сглаженными пологими водоразделами и глубоко врезаемыми долинами. Рисунок речной сети исследованных притоков р. Мякит перистый или радиальный. Её особенностью является отсутствие крупных притоков. В первую очередь это характерно для руч. 14-я Верста. Ручьи Кункуй и Берентал по системе Р. Хортонa [6] относятся к третьему порядку, ручьи Плацдарм, 14-я Верста, Забытый — ко второму. Ручьи имеют хорошо разработанные долины трапецидальной формы с асимметричными склонами: правый склон крутой, левый — пологий. Их боковые притоки, находящиеся в стадии формирования (первого порядка) — V-образную. Мощность аллювиальных отложений по данным разведочных работ в долинах третьего порядка достигала 10-12 м (обычно составляет до 5-6 м). Зона действия современных ручьев, отвечающая равновесной стадии развития речных долин, значительно уже ширины днища. На не затронутых отработкой

россыпных месторождений участках современные русловые отложения представлены галькой преимущественно терригенных пород с песчано-гравийным заполнителем и отдельными валунами гранитов. Они вложены в аллювиальные толщи предыдущих стадий развития речных долин, которые находятся, преимущественно, в мерзлом состоянии и только непосредственно в зоне влияния современного русла ручьев отмечаются маломощные таликовые зоны.

Климат района резко-континентальный с суровой продолжительной зимой (средняя температура января -39°C) и коротким прохладным летом (средняя температура июля до $+14^{\circ}\text{C}$). Весна и осень короткие, с ночными заморозками, которые нередки и в конце, и начале лета. Снежный покров устанавливается в конце сентября и сходит в конце мая. Среднее количество дней в году с отрицательной температурой более 200 , среднегодовая температура около -11°C . Средне годовое количество осадков составляет около 460 мм в год.

Основным источником питания рек и ручьев являются снеговые и дождевые воды, грунтовое питание играет очень незначительную роль. В отдельных ручьях немалую долю в их питании составляют наледи. Водный режим ручьев резкопеременный, уровень воды в них подвержен значительным колебаниям в зависимости от количества атмосферных осадков и интенсивности весеннего таяния. Наблюдается быстрый и значительный подъем воды во время обильных и продолжительных осадков и резкий спад ее после окончания дождей. Период ледостава приходится на конец октября — начало ноября, вскрытие начинается в мае. Большинство ручьев в зимний период промерзает полностью.

Посттехногенные геосистемы речных долин

В долинах ручьев Кункуй, Плацдарм, 14-я Верста, Берентал и Забытый, начиная с 30-х годов прошлого века, были выявлены и в настоящее время практически полностью отработаны россыпные месторождения золота. В долине руч. Кункуй добычные работы велись с 1967 по 2000 гг. Основной их объем приходится на 1967-1990 гг. Отработка россыпи в долине руч. Плацдарм осуществлена преимущественно в 1974-1989 гг. Эксплуатация россыпного месторождения руч. 14-я Верста проводилась с 1939 г. В первые годы освоения (1939-



Рис. 2. Ручей на зятанутом рыхлыми отложениями полигоне в долине руч. Берентал, возникший в результате оттайки мерзлоты

1960 гг.) был отработан ее нижний участок. Основной объем добычных работ приходится на 1981-1995 гг. Россыпь руч. Берентал вовлечена в отработку с 50-х годов прошлого века. В основном она отработана в 1971-1980 и 1986-1990 гг. Россыпь руч. Забытый отмыта в 80-х годах.

Отработка россыпных месторождений велась открытым карьерным способом. Вскрышные отвалы располагались как на днищах долин, так и выталкивались на их борта. Галечные, эфельные и гале-эфельные отвалы, илоотстойники формировались в пределах днищ долин. По мере совершенствования землеройной техники и снижения кондиций, отрабатываемые контуры расширялись и наращивались. В связи с этим техногенный комплекс неоднократно обновлялся.

Облик днищ долин на участках отработки россыпных месторождений коренным образом изменился. Некогда сложенная аллювием относительно ровная поверхность высокой поймы (первой надпойменной террасы) сменилась сочетанием техногенных отрицательных (полигоны, зумпфы, канавы и т.д.) и положительных (отвалы, дамбы и т.д.) форм.

Естественные русло и пойма современных ручьев вместе с присущими им формами микрорельефа на участках отработки россыпных месторождений уничтожены. На таких участках в пределах техногенных форм днищ долин развивается два вида водотоков. Первый из них возникает на отно-

сительно недавно пройденных полигонах в результате оттайки в их днищах и бортах многолетней мерзлоты. Они представляют собой небольшие ручьи, протекающие в пониженных частях полигонов по коренным породам или в маломощном слое перекрывающих их рыхлых образований. Дно таких ручьев зачастую покрыто красно-бурым или желто-серым налетом гидрооксидов железа (рис. 2).

Второй вид водотоков, развивающихся в пределах техногенных форм, — это «изначальные» водотоки. При отработке россыпей они с помощью канав были отведены за пределы проходившихся полигонов. По завершению добычных работ в большинстве случаев происходит возвращение ручьев к месту их первоначального протекания с формированием из обломочного материала отвалов вторичных аллювиальных комплексов (рис. 3).

В целом можно отметить, что эволюция ландшафтов речных долин, затронутых разработкой россыпных месторождений, представляет весьма сложный и в настоящее время еще слабоизученный процесс [7]. Природные геосистемы речных долин сменяются техногенными, а затем посттехногенными (преобразование техногенных и техногенно-природных геосистем природными процессами), с формированием природно-техногенных ландшафтов. При этом процесс может быть многократным.



Рис. 3. Ручей 14-я Верста в техногенных образованиях.

Место отбора проб	№ проб	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Анионы					Катионы				Общая минерализация	Сухой остаток	Общая жесткость (мг-экв/л)
							Fe ⁺⁺⁺ (общее)	Zn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Mn ⁺⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻			
Руч. Кункуй выше отработок	1	6,2	0,9	0,13	0,32	2,91	0,04	0,05	-	0,01	0,06	1,1	28,5	-	0,04	34,0	42,3	0,26
Ручьи на днищах полигонов в долине руч. Кункуй	2	6,0	3,42	0,38	3,70	19,95	0,025	0,04	-	-	0,58	0,7	51,00	-	0,085	79,3	172,6	1,83
	4	5,2	4,12	0,74	16,2	28,5	0,24	0,01	0,65	0,04	6,90	0,98	55,00	-	0,44	106,9	418,9	3,15
	18	5,9	1,5	0,3	6,92	10,9	-	0,03	-	0,01	0,11	1,46	25,8	-	0,22	47,1	161,9	1,24
Руч. Кункуй в техногенных образованиях	19	5,4	1,56	0,24	2,15	6,74	-	0,01	0,02	0,01	0,01	0,85	26,0	-	-	37,6	74,1	0,66
	21	6,2	1,94	0,24	4,06	9,18	-	0,04	0,03	0,02	0,05	1,16	28,0	0,01	-	44,7	99,5	0,96
	5	6,4	2,40	0,29	4,00	10,86	0,055	0,02	-	-	-	1,46	61,2	-	0,085	80,37	108,4	1,09
Руч. Плацдарм в техногенных образованиях	8	5,4	1,6	0,21	3,14	7,79	0,05	0,07	-	0,01	0,15	1,9	38,50	-	-	53,3	89,3	0,80
	6	5,4	1,70	0,22	4,1	7,96	0,05	0,04	0,01	0,06	0,08	0,8	40,7	-	0,085	55,8	87,8	0,86
Руч. Плацдарм выше отработок	9	5,2	0,93	0,1	0,2	0,3	0,01	0,09	-	0,05	-	1,9	-	0,015	-	3,6	18,75	0,03
Руч. Плацдарм в техногенных образованиях	10	5,0	1,16	0,14	0,22	0,91	-	0,05	0,02	0,05	0,08	1,7	-	0,025	-	4,3	28,7	0,09
	11	5,2	1,54	0,18	0,70	4,91	0,025	0,02	0,02	0,02	0,26	1,04	43,3	-	-	51,8	62,3	0,44
	20	6,6	3,25	0,4	6,25	13,0	0,005	0,05	0,01	0,02	0,39	1,6	24,0	0,01	0,15	48,8	146,0	1,38
Руч. 14-я Верста выше отработок	12	4,9	1,1	0,1	0,2	0,26	-	0,03	-	0,04	0,07	0,55	12,0	0,02	-	14,3	21,25	0,03
Ручей на днище полигона в долине руч. 14-я Верста	17	6,0	2,5	0,25	0,5	3,84	0,015	0,03	-	0,02	0,10	1,1	36,5	-	0,085	44,9	66,25	0,34
Руч. 14-я Верста в техногенных образованиях	15	5,4	2,25	0,26	3,60	16,45	0,02	0,13	0,04	0,01	0,42	0,98	61,2	0,005	0,02	85,0	109,25	1,53
	16	6,9	2,76	0,32	6,68	21,95	0,01	0,02	0,01	0,05	0,07	3,42	43,3	0,015	0,24	78,8	195,55	2,14
	17	7,0	4,58	0,57	13,16	52,2	0,02	0,01	0,01	0,02	-	5,4	39,5	0,01	0,41	115,9	435,5	4,95
	24	6,4	5,02	0,74	14,10	49,55	0,05	0,24	-	0,01	0,56	7,02	44,7	-	-	121,43	419,70	4,78
	23	6,6	4,52	0,5	8,18	28,35	-	0,08	0,03	0,01	-	4,4	28,2	0,015	-	74,3	287,0	2,74
Руч. Беренгал выше отработок	25	5,2	1,28	0,1	0,03	0,70	0,05	0,04	0,03	-	0,03	1,16	10,0	-	0,02	13,4	29,3	0,06
Руч. Беренгал в техногенных образованиях	26	6,4	2,7	0,42	6,5	14,75	0,005	0,16	0,03	0,02	0,64	1,46	33,0	-	0,03	59,1	182,85	1,54
	28	6,9	3,6	0,44	6,49	23,20	0,025	0,10	0,04	0,01	0,02	3,05	32,52	0,005	-	69,5	215,55	2,23
	22	7,0	3,88	0,56	6,64	21,15	0,005	0,12	-	0,01	0,03	3,78	27,3	-	0,068	63,5	183,75	2,07
Руч. Забытый в техногенных образованиях	28	6,2	5,30	0,6	13,00	32,55	0,025	0,01	0,06	0,02	0,01	3,66	46,6	-	0,26	102,1	457,1	3,33
	27	5,6	4,44	0,52	9,20	51,55	0,085	0,10	-	0,01	0,32	0,7	61,2	-	-	127,9	385,2	4,70
Р. Мякит	7	6,2	1,88	0,24	0,5	2,95	0,01	0,06	0,02	-	0,08	2,14	25,0	-	0,26	33,1	55,05	0,27

Примечание: прочерк — содержание иона ниже чувствительности анализа. Ионы CO₃⁻ и Cl⁻ не обнаружены.

Таблица 2

Баланс компонентов в химическом составе вод ручьев бассейна р. Мякит, %

Место отбора проб	№ проб	Анионы										Катионы					
		Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	NH ₄ ⁺	Fe ⁺⁺⁺ (общее)	Zn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Сумма	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Сумма
Руч. Кункуй выше отработок	1	12,93	1,10	5,28	79,02	0,73	0,89	-	-	0,06	0,72	100,00	2,95	96,95	-	0,11	100,00
	2	7,48	0,49	9,30	82,53	0,07	0,11	0,02	-	-	1,06	100,00	1,07	98,80	-	0,13	100,00
Ручьи на днищах полигонов в долине руч. Кункуй	4	5,29	0,56	23,91	69,21	0,39	0,02	0,59	0,04	-	7,42	100,00	1,37	98,02	-	0,61	100,00
	18	4,95	0,58	26,26	68,06	-	0,12	-	0,02	-	0,3	100,00	4,24	95,13	-	0,63	100,00
	19	9,21	0,83	14,58	75,2	-	0,07	-	0,09	0,02	0,05	100,0	2,51	97,49	-	-	100,00
Руч. Кункуй в техногенных образованиях	21	8,02	0,58	19,29	71,78	-	0,2	-	0,09	0,03	0,17	100,00	3,16	96,81	0,04	-	100,00
	5	8,64	0,61	16,54	73,87	0,25	0,09	-	-	-	-	100,00	1,84	98,05	-	0,11	100,00
	8	7,90	0,61	17,82	72,76	0,31	0,43	0,14	-	0,02	0,62	100,00	3,74	96,26	-	-	100,00-
	6	7,81	0,59	21,63	69,11	0,29	0,23	0,19	0,03	0,11	0,31	100,00	1,52	98,32	-	-	100,00
Руч. Плацдарм выше отработок	9	47,83	3,02	11,82	29,17	0,66	5,72	0,72	-	1,05	-	100,00	98,96	-	1,04	-	100,00
Руч. Плацдарм в техногенных образованиях	10	34,95	2,48	7,62	51,53	-	1,86	0,21	0,44	0,62	2,02	100,00	98,09	-	1,91	-	100,00
	11	13,02	0,89	6,80	78,49	0,27	0,21	0,12	0,12	0,07	1,84	100,00	1,86	98,14	-	-	100,00
	20	9,20	0,67	20,32	69,56	0,02	0,17	0,02	0,02	0,02	0,92	100,00	4,96	94,54	0,04	0,46	100,00
Руч. 14-я Верста выше отработок	12	56,68	3,03	11,84	25,33	-	1,91	0,36	-	0,84	3,02	100,00	3,48	96,36	0,17	-	1000,00
Ручей на днище полигона в долине руч. 14-я Верста	17	23,67	1,39	5,44	68,75	0,18	0,35	-	0,14	0,08	0,79	100,00	2,31	97,51	-	0,18	100,00
Руч. 14-я Верста в техногенных образованиях	15	5,94	0,40	10,92	82,13	0,07	0,42	0,07	0,02	0,02	0,93	100,00	1,24	98,72	0,01	0,02	100,00
	16	5,29	0,36	14,70	79,51	0,02	0,05	0,01	0,01	0,04	0,11	100,00	5,83	93,74	0,03	0,40	100,00
	17	3,86	0,28	12,73	83,08	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	-	100,00	9,64	89,61	0,02	0,72	100,00
	24	4,34	0,38	14,00	80,97	0,06	0,26	-	-	-	0,41	100,00	11,00	89,00	-	-	100,00
	23	6,65	0,43	13,83	78,90	-	0,15	-	0,03	0,01	-	100,00	10,93	89,02	0,05	-	100,0
Руч. Беренгал выше отработок	25	46,08	2,12	1,24	47,65	0,23	1,78	0,76	-	0,15	0,9	100,00	8,35	91,50	-	0,14	100,00
Руч. Беренгал в техногенных образованиях	26	7,00	0,64	19,37	72,35	0,02	0,51	0,05	0,04	0,01	1,39	100,00	3,36	96,57	-	0,07	100,00
	28	6,50	0,47	13,47	79,21	0,06	0,22	0,05	0,01	0,01	0,09	100,00	6,88	93,11	0,01	-	100,00
	22	7,46	0,63	14,67	76,90	0,01	0,29	-	0,01	0,02	-	100,00	9,81	90,02	-	0,17	100,00
Руч. Забытый в техногенных образованиях	28	6,45	0,43	18,16	74,84	0,04	0,02	0,05	0,02	-	0,01	100,00	5,80	93,80	-	0,41	100,00
Р. Мякит в техногенных образованиях	27	3,93	0,27	9,35	86,17	0,10	0,11	0,07	-	-	0,24	100,00	0,89	99,11	-	-	100,00
	7	22,63	1,7	6,92	67,14	0,15	0,89	0,17	-	0,39	-	100,0	6,27	92,99	-	0,75	100,00

Примечание: прочерк — содержание иона ниже чувствительности анализа.

Характер протекания экзогенных процессов на участках отработки россыпных месторождений существенно меняется. Происходит резкая деградация многолетней мерзлоты [8]. В связи с этим в ручьях значительно возрастает доля подземного стока, в т.ч. в трещиноватых породах коренного ложа долин. В местах прорыва восстанавливаемым водотоком дамб на локальных участках (протяженностью 10-15 м) происходит развитие донной эрозии с глубиной врезки ручья в коренные породы до 1,5 м [9]. На участках развития водотоков в отвальном комплексе скорость боковой эрозии достигает 10 м/год. Это приводит к переработке ручьями за короткий срок огромных масс рыхлого материала.

Находившийся длительное время в мерзлом состоянии обломочный материал отвалов, выведенный на поверхность, испытывает интенсивное разрушение. Галька и валуны осадочных пород растрескиваются по плоскостям сланцеватости с образованием характерных «щеток», после чего разлагаются до песчаных и пелитовых частиц [10], галька и валуны гранитов рассыпаются до дресвы и песка. Наряду с физическим активизируется и химическое разрушение пород, особенно в первые годы после отработки россыпи в отвалах, представленных разрушенными породами коренного ложа долин. Об этом свидетельствует появление на обломочном материале таких отвалов белых налетов сульфатов (гидросульфатов), которые со временем исчезают. На участках развития сульфидизации такие выцветы продолжают существовать длительное время и достигают толщины несколько миллиметров. Резко активизируется жизнедеятельность железобактерий. На вскрышных отвалах и перекрытых мелкообломочным материалом (смытым с бортов) днищах полигонов, а со временем и на эфельных образованиях идет активное развитие травяного почвенно-растительного покрова [11].

Химический состав вод ручьев

По результатам проведенных анализов вода в ручьях бассейна р. Мякит на участках их естественного протекания слабокислая и характеризуется очень низкой минерализацией (табл. 1). В большинстве случаев она имеет сульфатный натриево-магниевый или кальциево-магниевый-натриевый состав, в отдельных ручьях (берущих начало с гранитов) — гидрокарбонатный кальциево-магниевый-натриевый (табл. 2). Общая ми-

Ключевые слова: техногенный комплекс, ручьи, минерализация

нерализация не превышает 34 мг/л, общая жесткость — 0,26 мг-экв/л.

Химический состав вод ручьев, возникающих на днищах полигонов в результате оттайки многолетней мерзлоты, изучен на полигонах, проходившихся в конце 90-х — начале 2000-х годов в долинах руч. Кункуй и 14-я Верста. Минерализация воды в таких ручьях превышает минерализацию воды в ручьях выше отработок (табл. 3). Повсеместно отмечается более высокое содержание Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , NO_3^- ; на отдельных участках — Cu^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} , HCO_3^- и SO_4^{--} (табл. 3). В балансе анионов по сравнению с водой ручьев в их естественном протекании уменьшается роль Na^+ , K^+ и возрастает доля Ca^{++} (долина руч. Кункуй) и Mg^{++} (в долине руч. 14-я Верста). В балансе катионов в большинстве случаев возрастает роль нитратного, на отдельных участках гидрокарбонатного и сульфатного ионов.

Химический состав воды таких ручьев зависит от состава коренных пород плотика россыпи. При наличии в породах плотика жильных и рудных образований превышение концентраций Na^+ достигает 4,6, K^+ — 5,7, Ca^{++} — 50,6, Mg^{++} — 9,8, NH_4^+ — 6,0, Zn^{++} — 72,2, Cu^{++} — 4,4, Mn^{++} — 115,0, NO_3^- — 11,0 раз (табл. 3, проба №4). Полученные материалы указывают, что оттайка мерзлоты в днище и бортах полигонов сопровождается разрушением, прежде всего, сульфидов и карбонатных образований. Резкие возрастания Zn^{++} , Mn^{++} , NO_3^- на таких участках могут указывать на выход здесь подземных вод, протекающих по рудным зонам [12, 13]. В целом состав вод таких ручьев преимущественно сульфатный кальциево-магниевый (табл. 2).

«Изначальные» ручьи, протекая среди техногенных образований, обогащаются Na^+ — до 4,6, K^+ — до 7,4, Ca^{++} — до 221,3, Mg^{++} — до 200,8, SO_4^{--} — до 1110,3 раз; в большинстве случаев — NH_4^+ — до 26,3, Cu^{++} — до 3,3, Mn^{++} — до 21,3, HCO_3^- — до 12,8 и NO_3^- — до 21,6 раза, на отдельных участках — Fe^{+++} (общее) — до 8,0, Zn^{++} — до 6,7, Cd^{++} — до 6,0; NO_2^- — до 2,5 раз. Общая минерализация возрастает до 14,4, общая жесткость — до 165,0 раз (табл. 3).

Наибольшее повышение минерализации воды ручьев, протекающих в зоне техногенных образований, отмечается в долинах, где доля боковых притоков в общем балансе воды по отношению к основному водотоку не существенна, а в коренных породах

Таблица 3

Отношение химического состава вод ручьев в техногенных образованиях к химическому составу вод ручьев выше отработок

Место отбора проб	Анионы											Катионы				Общая минерализация	Сухой остаток	Общая жесткость	
	№ проб	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	NH ₄ ⁺	Fe ⁺⁺⁺ (общее)	Zn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Mn ⁺⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₂ ⁻				NO ₃ ⁻
Ручьи на днищах полигонов в долине руч. Кункуй	2	-1,2	+3,8	+2,9	+11,6	+6,9	-1,6	-1,3	+1,1	-1,3	-1,3	+9,7	-1,6	+1,8	-1,0	+2,1	+2,3	+4,1	+7,0
	4	-1,2	+4,6	+5,7	+50,6	+9,8	+6,0	-5,0	+72,2	+4,4	-5,0	+115,0	-1,1	+1,9	-1,0	+11,0	+3,1	+9,9	+12,1
	18	-1,1	+1,7	+2,3	+21,6	+3,7	-21,1	-1,7	-1,0	+1,1	-1,1	+1,8	1,3	-1,1	-1,0	+5,5	+1,4	+3,8	+4,8
	19	-1,1	+1,7	+1,8	+6,7	+2,3	-21,1	-5,0	-1,0	+2,2	1,0	-6,0	-1,3	-1,1	-1,0	-2,1	+1,1	+1,8	+2,5
Руч. Кункуй в техногенных образованиях	21	+1,0	+2,2	+1,8	+12,7	+3,2	-21,1	-1,3	-1,0	+3,3	+2,0	-3,0	+1,1	+1,0	+2,5	-2,1	+1,3	+2,4	+3,7
	5	+1,0	+2,7	+2,2	+12,5	+3,7	+1,3	-2,5	-1,0	-1,0	-1,1	-6,7	+1,3	+2,1	-1,0	+2,1	+2,4	+2,6	+4,2
	8	-1,1	+1,8	+1,6	+9,8	+2,7	+1,3	+1,4	+4,4	1,0	1,0	+2,5	+1,7	+1,4	-1,0	-2,1	+1,6	+2,1	+3,1
	6	-1,1	+1,9	+1,7	+12,8	+2,7	+1,3	-1,3	+6,7	+1,1	+6,0	+1,3	-1,4	+1,4	-1,0	+2,1	+1,6	+2,1	+3,3
Руч. Плацдарм в техногенных образованиях	10	-1,0	+1,2	+1,4	+1,1	+3,0	-5,3	-1,8	-2,0	+2,2	-1,0	+2,8	-1,1	+1,0	+1,7	+1,0	+1,2	+1,5	+3,0
	11	1,0	+1,7	+1,8	+3,5	+16,4	+2,5	-4,5	1,0	+2,2	-2,5	+9,0	-1,8	+1110,3	-1,7	+1,0	+14,4	+3,3	+14,7
	20	+1,3	+3,5	+4,0	+31,3	+43,3	-2,0	-1,8	-2,0	+1,1	-2,5	+13,4	-1,2	+620,5	-1,5	+7,9	+13,6	+7,8	+46,0
	13	+1,2	+2,3	+2,5	+2,5	+14,8	+7,9	1,0	-1,1	+2,2	-2,0	+1,4	+2,0	+3,0	-2,2	+4,5	+3,1	+3,1	+11,3
Ручей на днище полигона в долине руч. 14-я Верста	15	+1,1	+2,0	+2,6	+18,0	+63,3	+10,5	+4,3	+4,0	+1,1	-2,0	+6,0	+1,8	+5,1	-4,0	+1,1	+5,9	+5,1	+51,0
	16	+1,4	+2,5	+3,2	+33,4	+84,4	+5,3	-1,5	1,0	+1,1	+1,3	1,0	+6,2	+3,6	-1,3	+12,6	+5,5	+9,2	+71,3
	17	+1,4	+4,2	+5,7	+65,8	+200,8	+10,5	-5,0	1,0	+1,1	-2,0	-2,4	+9,8	+3,3	-2,2	+21,6	+8,1	+20,4	+165,0
	24	+1,3	+4,6	+7,4	+70,5	+190,6	+26,3	+8,0	-1,1	1,0	-4,0	+8,0	+12,8	+3,7	-1,1	1,0	+8,5	+19,8	+159,3
Руч. Беренгал в техногенных образованиях	23	+1,3	+4,1	+5,0	+40,9	+109,6	1,0	+2,7	-1,1	+3,3	-4,0	-2,4	+8,0	+2,4	-1,3	+1,0	+5,2	+13,5	+91,3
	26	+1,2	+2,1	+4,2	+216,7	+21,1	+10,0	+4,0	-1,0	+2,2	-1,0	+21,3	+1,3	+3,3	1,0	+1,5	+4,4	+6,2	+25,7
	28	+1,3	+2,8	+4,4	+216,3	+33,1	+5,0	+2,5	+1,3	+1,1	+2,0	+2,0	+2,6	+3,3	+1,0	-1,1	+5,2	+7,4	37,2
	22	+1,3	+3,0	+5,8	+221,3	+30,2	1,0	+3,0	-3,3	+1,1	+3,0	-1,0	+3,3	+2,7	1,0	+3,4	+4,7	+6,3	+34,5
Руч. Забытый в техногенных образованиях	28	+1,2	+4,5	+6,0	+113,0	+67,8	+3,6	-3,5	+3,0	+2,2	-2,5	-5,0	+4,3	+4,2	1,0	+13,3	+7,4	+18,1	+74,0
	27	+1,1	+3,7	+5,2	+80,0	+107,4	+12,1	+2,9	+6,0	1,0	-2,5	+6,4	-1,22	+5,6	-2,54	-1,03	+9,2	+15,2	+104,4

Примечание: отношение со знаком плюс показывает, что содержание компонентов в водах ручьев в техногенных образованиях выше, чем в водах ручьев выше отработок, со знаком минус — ниже, единица без знака — содержание данного компонента не меняется. Для руч. Забытый отношение химического состава воды в ручье на отрезке, протекающем по техногенным образованиям, взято к среднему химическому составу вод ручьев Беренгал и 14-я Верста выше отработок. При содержании иона ниже чувствительности анализа в расчет принималось содержание на 0,001 мг/л ниже предела обнаружения.

днищ долин развита рудная минерализация (табл. 2, руч. 14-я Верста, Берентал). Достаточно определенно устанавливается также возрастание уровня минерализации вод в ручьях к их устью (от более поздних отработок к более ранним) (табл. 3).

Наряду с возрастанием минерализации изменяется баланс основных компонентов в химическом составе вод ручьев, протекающих по техногенным образованиям. В руч. Кункуй натриево-магний состав вод сменяется на кальциево-магний. Происходит резкое возрастание роли кальция при некотором уменьшении доли магния, двукратном уменьшении доли калия и полторократном уменьшении доли натрия. При этом баланс катионов (с резким преобладанием сульфат иона) в целом сохраняется (табл. 2). Гидрокарбонатный магний-натриевый состав вод руч. Плацдарм в техногенных образованиях на участке развития минерализованных тектонических зон сменился сульфатным натриево-магний и кальциево-магний. Резкая смена баланса катионного состава произошла и в руч. 14-я Верста. На участках отработки россыпи в водах ручья отмечается десятикратное уменьшение доли натрия и калия при двукратном возрастании доли каль-

ция и более чем трехкратном возрастании доли магния. Среди катионов почти десятикратно возросла доля гидрокарбонатного иона. Натриево-кальциевый состав вод руч. Берентал сменился кальциево-магний при семикратном уменьшении доли натрия и четырехкратном калия и более чем десятикратном и полторакратном увеличении роли кальция и магния. В составе катионов слегка уменьшилась роль гидрокарбонатного иона при незначительном росте роли сульфатного иона.

В результате расчета корреляционных связей между компонентами химического состава вод ручьев по методу, описанному в [14], среди них определились три ассоциации (рис. 4). В первую входят катионы Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} (общее) и анионы SO_4^{--} и HCO_3^- . Именно эти компоненты определяют общую минерализацию и жесткость вод, pH среды, состав сухого остатка (рис. 4). Они поступили, главным образом, в результате выветривания сульфидизированных обломков пород, слагающих отвальные комплексы. Резкое возрастание роли кальция и магния в водах ручьев, протекающих по техногенным образованиям, указывает, что в обломочном материале отвалных образований в первую очередь происходит угле- и сернокислотное выветривание карбонатных минералов и разрушение входящих в состав осадочных пород хлоритов.

Наибольшее поступление компонентов первой ассоциации в воды ручьев происходит в период весеннего таяния снегов. Последующий резкий спад полых вод приводит к выпадению в зоне их действия на обломочном материале отвалов и вторичного аллювия красно-бурых, серо-желтых и серо-белых налетов. Такие же налеты отмечаются и на аллювии на дне ручьев Берентал, Забытый, 14-я Верста. На отдельных участках вода в этих ручьях имеет красноватый или беловатый цвет. Наиболее широко распространены красно-бурые налеты, мощность которых достигает несколько миллиметров. Сложены они гидроксидами железа (гидроферрит, лепидокрокит), образование которых происходило при активном участии железобактерий.

Во вторую корреляционную ассоциацию компонентов химического состава вод входят Cu^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , NH_4^+ , NO_3^- . Резкое возрастание содержания данных ионов во временных ручьях на днищах полигонов с рудной и жильной минерализацией позволяет предполагать, что их поступление

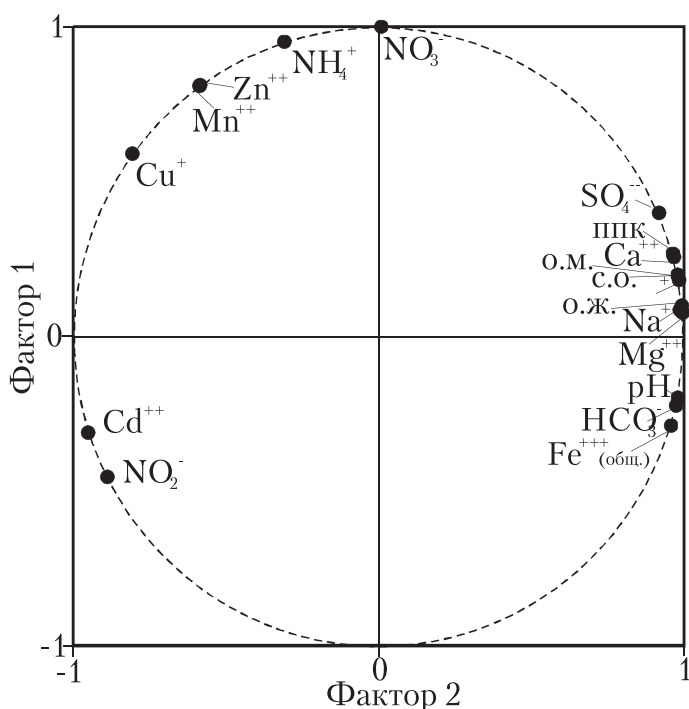


Рис. 4. Структура комплекса компонентов химического состава вод ручьев в координатах главных факторов. о.м. — общая минерализация, о.ж. — общая жесткость, с.о. — сухой остаток, ппк — потери при прокаливании.

в ручьи на участках отработки россыпных месторождений связано с выходами подземных вод, протекающим по рудным зонам. Активное проявление и выход подземных вод на таких участках обусловлены резкой деградацией многолетней мерзлоты. Третью группу составляют имеющие локальное распространение ионы Cd^{++} и NO_2^- . Их поступление, очевидно, связано с разложением организмов и растений, находившихся в мерзлых толщах пород, перешедших в отвальный комплекс в результате отработки россыпных месторождений.

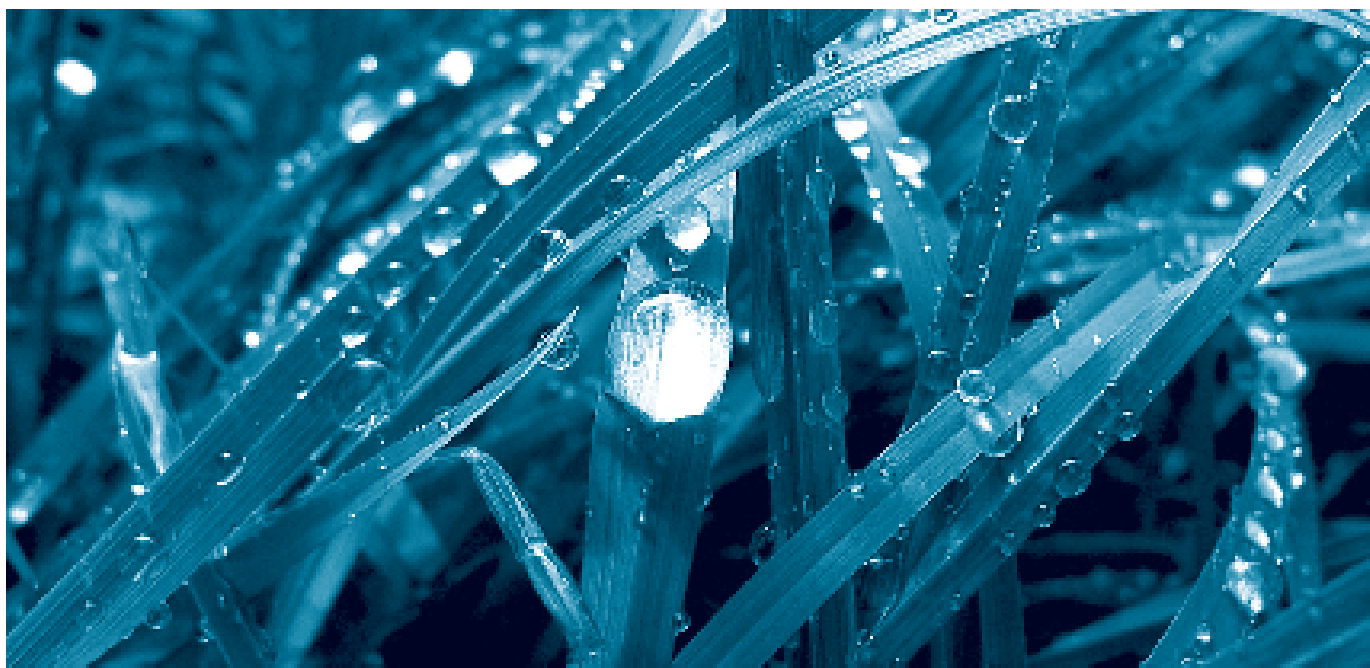
Заключение

Таким образом, отработка россыпных месторождений на Северо-Востоке России сопровождается не только изменением морфологии речных долин (особенно днищ), загрязнением вод ручьев и рек алеврито-глинистыми частицами, но и изменением их химического состава. И хотя содержание большинства компонентов не превышает предельно допустимые концентрации, вкусовые качества вод ручьев, протекающих по техногенным образованиям, резко ухудшаются. При высокой сульфидизации и карбонатизации коренных пород в бассейне водотоков такие воды становятся не пригодными для водоснабжения населения данных мест. При этом если нивелировка техногенных форм рельефа и очистка вод

ручьев от алеврито-глинистых частиц с прекращением добычных работ происходят относительно быстро, то на восстановление химического состава вод потребуются очень длительное время.

Литература

1. Россыпи золота Северо-Востока России (модели для прогноза, поисков и разведки) / Под ред. М.М. Константинов, М.З. Зиннатуллин, Ю.В. Прусс. М.: Комитет природных ресурсов по Магаданской области, Министерство природных ресурсов Российской Федерации), 1999. 137 с.
2. Глотова Л.П. Трансформация стока малых горных водотоков бассейна р. Колыма при отработке россыпей / Л.П. Глотова, В.Е. Готов // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий: В 3 т. Т.3. Четвертичная геология, геоморфология, россыпи: Мат. XI сессии Северо-Восточного отделения ВМО «Региональная научно-практическая конференция, посвященная 100-летию со дня рождения Ю.А. Билибина». Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2001. С. 125-127.
3. Бородатый И.Т. Методическое руководство по анализу природных и сточных вод. Челябинск: Южно-Уральское кн. изд., 1973. 178 с.
4. Резников А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. М.: Недра, 1970. 488 с.
5. Столярова А.А. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья /



А.А. Столярова, М.П. Филатова. Л.: Недра, 1981. 152 с.

6. Хортон Р.Е. Гидрофизический подход к количественной морфологии. Пер. с англ. М.-Л.: Изд-во иностр. лит., 1948. 158 с.

7. Шведов С.Д. Формирование природно-техногенных геосистем россыпных месторождений малых долин Магаданской области // Геология, география, биологическое разнообразие и ресурсы Северо-Востока России. Материалы Всероссийской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.П. Васьковского. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2001. С. 104-105.

8. Готов В.Е. Изменение мерзлотно-гидрологических обстановок в долинах малых горных рек бассейна реки Колымы под влиянием техногенных факторов / В.Е. Готов, И.А. Зуев, В.А. Кириллов // Колыма. 1976. №9. С. 33-35.

9. Шведов С.Д. Техногенный и посттехногенный морфолитогенез на россыпных месторождениях Магаданской области // География и геоэкология на современном этапе взаимодействия природы и общества: материалы Всероссийской науч. конф. «Селевостровские чтения». СПб: Санкт-

Петербургский государственный университет, ВВМ, 2009. С. 351-356.

10. Шведов С.Д. Современные экзогенные процессы на отработанных россыпных месторождениях Северо-Востока России // Отечественная геоморфология: прошлое, настоящее, будущее: Материалы XXX Пленума Геоморфологической комиссии РАН. СПб.: РПЦ «Глобус», 2008. С. 180-181.

11. Пугачев А.А. Состояние, антропогенная трансформация и восстановление почвенно-растительных комплексов Крайнего Северо-Востока Азии: науч.-метод. пособие. / А.А. Пугачев, Е.А. Тихменев. Магадан: Изд. СВГУ, 2008. 182 с.

12. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое издательство. 1970. 444 с.

13. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. 2-е изд., пераб. и доп. СПб: Гидрометеоиздат, 2001. 444 с.

14. Боровиков Л.И. Корреляционный анализ закономерностей распределения малых элементов для решения вопросов седиментогенеза / Л.И. Боровиков, Ю.К. Бурков // Генезис и классификация осадочных пород. М.: Наука, 1968. С. 128-135.

I.S. Litvinenko

HYDROCHEMISTRY OF STREAMS ON TERRITORY OF GRAVEL GOLD DEVELOPMENT OF THE MYAKIT RIVER BASIN (NORTH-EAST RUSSIA)

Comparative analysis of water chemical composition in streams of the Myakit River basin near the Kolyma River head was carried out. Water samples were taken in 2010 on a region of gravel gold development in 1940-1990 and territory locating upper it. Contents of basic ions and microcomponents rise sharply in streams near technogenic areas: level of water total salinity increases by 14.4 times and total hardness — by 165 times. Quantities of dry and ignited residue rise by 20.8 and 24.5 times, respectively.

Key words: technogenic complex, streams, salinity

МОНИТОРИНГ **ЗАГРЯЗНЕНИЯ** ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ в ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ Иркутского алюминиевого ЗАВОДА

В 1996-2012 гг. были проведены детальные работы по изучению загрязнения снежного и почвенного покрова в зоне воздействия Иркутского алюминиевого завода. Установлены основные загрязнители атмосферы и почв, объем и площадь распространения загрязнителей. Прослежена динамика по техногенным выбросам.

Введение

На территории Верхнего Приангарья мощное негативное влияние на окружающую среду, в том числе городскую, оказывает алюминиевое производство. Мощность производства алюминиевых заводов на юге Сибири составляет от 450 (Иркутский алюминиевый завод, ИркАЗ) тыс. т/год до 1000 (Братский алюминиевый завод, БрАЗ) и более, хотя международные нормы с учетом требований по охране окружающей среды ограничивают эти объемы до 200-300 тыс. т/год.

Исследовалось воздействие ИркАЗа, возведенного в Олхино-Иркутской впадине, в 1,5 км к югу от жилой части г. Шелехова, на почвы. В его окрестностях распространены сильно нарушенные вторичные смешанные (сосна, береза, осина) травяные леса, часто с кустарничковым ярусом из рододендрона [1].

В 1996-2012 гг. проведены исследования техногенного загрязнения территории. Объектами служили лесные, луговые и пахотные участки на пологих склонах северной и северо-западной экспозиции отрогов Олхинского плоскогорья с абс. высотой

И.А. Белозерцева*,

кандидат географических наук, заведующая лабораторией геохимии ландшафтов и географии почв, ФГБУН Институт географии им. В.Б. Сочавы Сибирского отделения Российской академии наук

около 500 м и превышением над уровнем р. Иркут 50-60 м, на террасированном междуречье Иркуты и его притока Олхи с превышением 20-35 м, на их высокой и низкой пойме.

Пробы снега и почв отбирались на расстоянии 0,5-6 км от завода и с учетом розы ветров в 20 и 70 км (контрольные объекты). Анализы проб выполнялись общепринятыми методами [2-4].

Результаты и их обсуждение

Производство первичного алюминия способом электролиза, используемым на ИркАЗ, обуславливает довольно интенсивное загрязнение окружающей среды фтористыми соединениями, что сказывается на санитарно-гигиеническом состоянии почв [5], оксидами углерода и серы, а также веществами первого класса опасности — соединениями ванадия, хрома, никеля, полициклическими ароматическими углеводами, в частности бенз(а)пиреном, часть из которых обладает мутагенной и канцерогенной активностью. По массе выброса вредных веществ в атмосферу и их отношению к ПДВ ведущими в г. Шелехове являются ОАО «РУСАЛ-ИркАЗ» (77 %) и ОАО Иркутская ТЭЦ-5 (19 %) [6].

Г. Шелехов расположен в полузамкнутой отрицательной форме рельефа, представляющей собой широкую долину р. Иркут и ее правого притока р. Олхи, скоплению и застоянию вредных примесей в атмосфере города способствуют неблагоприятные метеорологические условия, которые характеризуются высокой повторяемостью приземных температурных инверсий и слабых ветров. Несовершенство планировочной структуры в размещении жилых массивов города вблизи алюминиевого завода (при-

*Адрес для корреспонденции: belozia@mail.ru,
belozia@irigs.irk.ru



Рис. 1. Содержание твердого вещества в снегу за зимний период 1996 г. (рис. слева) и 2010 г. (рис. справа) в зоне воздействия ИрАЛ, г/дм³.

мерно 1,5 км) можно было бы избежать, но в период его строительства формирование населенных мест в стране было подчинено, прежде всего, стратегическим задачам индустриализации [7].

Промышленные источники выбрасывают в атмосферу вещества преимущественно I-III классов опасности от объектов цветной металлургии — F, HF, Al, Mn, Co, Ni, Na, Ba, Cu, Pb, Fe, Zn, Mo, Be, V, Hg, Cd, бенз(а)пирен, Cr, NO₂, пыль, SO₂; теплотехники — твердое вещество (зола, пыль), SO₂, CO₂, Ca, S, Sr, Fe, Mn, Mg, Ba, Co, Cu, Ni, Cd. Класс опасности многих продуктов техногенеза не установлен, хотя известно их канцерогенное, аллергенное, мутагенное действие. Вклад транспорта в общий уровень загрязнения городской среды с учетом только свинца и оксидов азота достигает 4 %. Вредное влияние на организмы оказывают ион аммония, нитраты и особенно опасны органические вещества — фенолы, формальдегид, метилмеркаптан и др.

С производством алюминия связано загрязнение окружающей среды химически активным и токсичным фтором — элементом I класса опасности. Биологически значимая концентрация иона F⁻ в питьевой воде составляет 0,7-1,0 мг/дм³ при пороге концентрации по токсическому действию

1,5-2 мг/дм³. Особенно токсична газообразная форма элемента — фтористый водород (HF).

На территории до 1 км от ИрАЛ в снеговой воде максимальная концентрация фтора достигает 66 мг/дм³ (2,6 т/км²), 10-25 мг/дм³ в пос. Олха и 5-20 мг/дм³ в г. Шелехове, а за границей зоны активного воздействия составляет 1–5 мг/дм³.

Результаты анализов показали, что на расстоянии до 1 км от ИрАЛ величины коэффициентов концентрации (K_к) в снежном покрове от 40 до 60 характерны для Sr, V, Mg, Cr, Ni, Fe, Co; K_к от 60 до 100 — для Pb, Ca, Cu; K_к более 100 — для F, Al, Na, Mn, Ba. Ареал максимального загрязнения (рис. 1, табл. 1) охватывает около 14 км², включая южную часть г. Шелехова и северную половину п. Олха. Накопление твердого вещества в снежном покрове в промышленной части города превышает 20 мкг/м², в санитарно-защитной зоне ИрАЛ достигает 18, в жилых кварталах — 1-13, в садоводческих и сельскохозяйственных пригородных участках — 2-5 мкг/м². С удалением от завода на 2-6 км концентрация большинства элементов резко снижается, приближаясь к фоновой, за исключением Al, Pb, F, Fe.

Около завода содержание элементов в твердой фазе снеговых вод от 7 до 65

Таблица 1

Максимальные превышения фонового содержания и концентрация элементов в жидкой фазе снега вблизи ИркАЗ (до 1 км)

Элемент	1996 г.		2002 г.		2010 г.	
	Превышение фона, число раз	Содержание, мг/л	Превышение фона	Содержание, мг/л	Превышение фона	Содержание, мг/л
F	208	55,00	189	50,00	159	43,00
Al	54	7,60	77	10,81	79	11,12
Si	31	6,27	19	3,81	8	1,51
Mn	52	0,80	12	0,18	7	0,11
Ba	49	0,50	10	0,10	1	0,01
Pb	27	0,07	8	0,02	4	0,01
Ca	23	7,00	7	2,32	28	9,30
Na	123	67,5	33	18,0	64	35,29
K	15	5,1	3	0,98	7	2,36
Cu	32	0,06	11	0,02	6	0,01
Sr	17	0,12	4	0,03	2	0,06
Cr	16	0,04	4	0,01	1	0,00
Mg	26	5,90	7	1,62	7	1,61
V	20	0,04	5	0,01	10	0,02
Ni	45	0,09	10	0,02	5	0,01
Fe	27	27,1	6	5,67	1	0,04
Ti	13	1,10	3	0,23	1	0,00
Co	20	0,01	16	0,00	15	0,00
S	10	7,10	2	1,70	12	10,00
Cl	3	0,31	3	0,28	30	3,55

раз превышает количество в жидкой фазе. Только F, Na и K преобладают в растворенной форме. Концентрация фтора в жидкой фазе снега вблизи завода достигает 95 %. В ионном составе снеговой воды фтор выступает как макроэлемент. По мере удаления от завода относительная доля растворенного вещества возрастает.

Ареалы наиболее высокого содержания химических элементов, ориентированные в Ю-В и С-З направлениях, обусловлены, в основном, ветром, а в С-В направлении — преимущественно рельефом, расположением террасы, на которой находится завод. Максимально содержание элементов в снежном покрове на расстоянии 0,5–1 км от завода.

В результате модернизации технологического процесса (введения обожженных анодов и новой техники по очистке газовых выбросов) и одновременно снижения выпуска алюминия-сырца к 2004 г. выбросы завода резко сократились, что отразилось на значи-

тельном снижении в снежном покрове твердого вещества (взвесей) и растворенного вещества (сухого остатка). Однако в связи с последующим введением в эксплуатацию пятой серии электролизного производства и увеличением выпуска алюминия-сырца показатели загрязнения снежного покрова в 2008 г. вернулись к их уровню в 2000–2002 гг. (табл. 2).

Из сопоставления состава снеговых вод исследованного района с данными по удаленному от промышленных центров Южному Байкалу [8, 9] следует вывод, что загрязнение территории Верхнего Приангарья от локального источника (ИркАЗ) распространяется на десятки километров по преобладающему направлению ветров. На юге Байкала химический состав атмосферных осадков отличается от Шелеховского района, и загрязнение носит региональный характер, обусловленный выбросами Ангаро-Иркутского промышленного района в целом.

Основная масса вещества техногенных эмиссий поступает на поверхность почвы, представляющей актуальный компонент городской среды. От самоочищающей способности почв зависит состояние зеленых насаждений, оптимизирующих экологическую обстановку города. Почвы нейтрализуют опасные вещества, ограничивая их вовлечение в организм животных и человека. В целом свойства городских почв являются индикатором качества жизни, условия обеспечения здоровья населения.

Почвы рассматриваемой территории представлены серыми, дерново-подзолистыми, аллювиальными серогумусовыми и перегнойно-глеевыми, а также их техногенно трансформированными аналогами. В зоне влияния ИркаЗ преобладают техногенно трансформированные серые почвы с маломощным гумусовым горизонтом и морфологически недифференцированным профилем. В нем утрачены генетические признаки природного типа почвы. Верхняя часть профиля нередко перемешана с техногенной пылью и с нижележащими горизонтами. Оценка загрязнения и расчет техногенных нагрузок проводился по целинным серым почвам. В них вблизи завода повышено содержание тех же элементов, что и в снеге.

Химические вещества по их распределению в системе снег — почва в зоне воздействия ИркаЗа делятся на три группы. Первая группа (F, Al, Na, Mn, Ba) характеризуется превышением концентраций в снеге над его фоновыми значениями в 50 и более раз, в почве — превышением в 5 и более раз. Второй группе (Ca, Cu) свойственны превышения над фоном снега в 25-50 раз, почвы — в 3-5 раз; третьей группе (Co, Ni, Sr, Mg, Fe, Ti, V, Cr) — превышения фоновых концентраций в снеге менее 25 раз, в почве — менее трех. В верхнем слое почв для большинства элементов $K_k < 5$, для Al, Na, Mn, Ba K_k равен 5-7, для F — 20.

Наиболее экологически опасный загрязнитель почвенной среды г. Шелехова — фтор максимально накапливается в зоне ИркаЗ, достигая 10-14 ПДК, в санитарно-защитной зоне завода — 3-6 ПДК, в жилой части города — 1-2 ПДК, превышая фоновый региональный уровень.

При сокращении твердой формы загрязнителей по мере удаления от завода количество водорастворимого фтора остается на достаточно высоком уровне и в 6 км от источника в верхнем слое почв снижается лишь до ПДК. Наблюдается снижение

Ключевые слова: загрязнение снега и почв, Иркутский алюминевый завод.

разных форм фтора к концу вегетационного периода, что обусловлено процессами самоочищения почв и вовлечением элемента в биопродукционный процесс.

Максимальная концентрация элементов в органогенных горизонтах, являющихся биогеохимическим барьером. С глубиной по профилю почв содержание элементов уменьшается. Концентрация большинства из них близка к значениям на контрольной территории. Однако содержание F и Na во всем профиле почв превышает фоновое, хотя и резко уменьшается с глубиной вследствие радиальной миграции. По нашим расчетам, доля закрепившегося в почве количества F, Na и Ca, за 50-летний период работы завода, составляет 70-90 %. Несмотря на высокую потенциальную растворимость, эти элементы сорбировались почвой благодаря ее высокой поглотительной способности. Другие элементы, например Al, Mn, Cu, Pb, Ni, почти полностью закрепляются в почве при незначительных потерях.

В исследованиях чувствительности почвенной среды к воздействию ИркаЗ выявлен ряд свойств, чутко реагирующих на загрязнение. В число этих индикаторных свойств входят скорость деструкции целлюлозы, уреазная активность, характеризующая деструкцию органических соединений азота, токсичность почв, обеспеченность почв подвижными формами азота, фосфора, калия, органического вещества. Количественные параметры названных свойств на расстоянии до 0,5 км от завода

Таблица 2

Динамика вещества снеговой воды в зоне до 0,5 км от ИркаЗ, г/дм³

Год	Взвеси	Сухой остаток	Взвеси	Сухой остаток
	С-В направление ветра		Ю-В направление ветра	
1996	7,90	1,18	2,56	0,08
1998	4,60	0,12	2,15	0,09
2000	4,50	0,30	1,87	0,10
2002	1,92	0,02	1,17	0,01
2004	0,62	0,01	0,38	0,01
2006	1,07	0,02	0,34	0,01
2008	2,52	0,30	1,32	0,06
2010	2,78	0,18	1,05	0,11
2012	2,31	0,20	2,03	0,10

более чем на порядок ниже фоновых значений и приближаются к ним по мере удаления от источника загрязнения.

Уреазная активность почв на расстоянии от завода 0,5 — 1 — 2 — 6 км снижается, соответственно, в 11 — 6 — 7 — 3 раза, содержание подвижного P_2O_5 — от 16 мг/100 г до нуля, NO_3 — от 8 до 1 мг/100 г. Токсичность почв, определяемая по всхожести семян и длине проростков тест-растений (сосны, салата), в зоне до 0,5 км ниже контроля на 30 %. В составе почвенного гумуса здесь выявлено снижение в два раза его мобильной фракции — фульвокислот и увеличение в два-три раза доли фракций, связанных с кальцием и оксидами железа. Показатели деградации органических веществ в большей степени коррелируют с F и Pb, содержания минеральных питательных веществ — с Al, Na, Ba, Pb, Cu.

По наблюдениям в разных по степени загрязнения условиях реакция названных свойств (принцип «доза — эффект») отчетливо проявилась в отношении роста концентраций в почвах F, Al, Na, Ba, Pb, Cu, Ni. По другим элементам зависимость «доза — эффект» не выявлена. Реакция названных экологически значимых свойств на загрязнение среды характеризуется ступенчатым трендом, в котором между верхним и нижним уровнями значений выражен сильный перегиб линии тренда. Это означает, что свойство резко реагирует на определенное количество загрязнителя. Точка наиболее стремительного изменения параметра названа критической. Область нагрузок, при которых не отмечается резких изменений свойств, служит проявлением феномена устойчивости, наличия в почве механизмов саморегуляции. С увеличением нагрузки устойчивость теряет свой потенциал и наступает деградация тех или иных свойств.

По величинам зависимости «доза — эффект» можно определить предельно допустимые и предельно недопустимые концентрации элементов в почвах (нижняя и верхняя критические точки на графиках) [10]. По валовой форме они составляют, соответственно, (г/кг): для фтора — 0,66 и 0,84, алюминия — 82 и 93, натрия — 24 и 26; по кислоторастворимой форме (мг/кг): для фтора — 220 и 580, алюминия — 9 и 24, натрия — 250 и 480. Путем пересчета параметров этой зависимости установлены предельно допустимые и недопустимые нагрузки поллютантов (т/км².год), соответственно: для твердого вещества — 2,2 и 10,2,

фтора — 2,4 и 5,2, алюминия — 19,0 и 42,0, натрия — 0,8 и 4,0, бария — 0,04 и 0,84; в кг/км².год: для свинца — 7 и 26, меди — 5 и 20, никеля — 2 и 17. С учетом существующих выбросов необходимая кратность их снижения составляет для предельно допустимых нагрузок до двух раз, по недопустимым — до 13 раз.

Заключение

Из анализа полученных данных следует, что загрязнение атмосферы, снега и почв в результате производственной деятельности ИркАЗ имеет, в основном, локальный характер. Опасная экологическая ситуация на расстоянии до 6 км от источника возникает лишь в неблагоприятных метеорологических условиях. К оз. Байкал поступает незначительная часть общего объема техногенных выбросов завода. В профиле техногенно-трансформированных почв утрачены генетические признаки исходного природного типа. Вблизи ИркАЗ снижена обеспеченность элементами минерального питания растений, заторможена минерализация их отмерших остатков в целинных почвах и, наоборот, усилена в пахотных, изменилось гумусное состояние почв, повысилась их токсичность.

В практических рекомендациях очевидна недопустимость сельскохозяйственного использования санитарно-защитной зоны. Население, испытывающее его воздействие, в частности значительных выбросов фтора, нуждается в специальном медицинском контроле и профилактике техногенно-эндемических заболеваний.

Литература

1. Сизых А.П. Растительность пригородных районов // Геоэкологическая характеристика городов Сибири. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 1990. С. 81-95.
2. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. 656 с.
3. Алекин О.А. Руководство по химическому анализу вод суши. / О.А. Алекин, А.Д. Семенов, Б.А. Скопинцева. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 269 с.
4. Теория и практика химического анализа / Под ред. Л.А. Воробьева. М.: ГЕОС, 2006. 399 с.
5. Напрасникова Е.В. Санитарно-микробиологические и биохимические особенности почвенного покрова городов Прибайкалья / Е.В. Напрас-

никова, А.П. Макарова // Сибирский медицинский журнал. 2005. №5. С. 67–71.

6. Государственный доклад о состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2006г. МПР РФ, Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. Москва — Иркутск: Сибирский филиал ФРУНПП «Росгеофонд», 2007. 420 с.

7. Хавина Л.А. Экономико-географические особенности соразвития моноструктурного города и алюминиевого производства (на примере г. Шелехова и Иркутского алюминиевого завода). Автореф.... дис. канд.геогр.наук. Иркутск, 2007. 20 с.

8. Ветров В.А. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал / В.А. Ветров, А.И. Кузнецова. Новосибирск: Наука, 1997. 237 с.

9. Кузьмин В.А. О химическом составе верховых торфяников и снега Южного Прибайкалья в связи с проблемой загрязнения окружающей среды) // География и природные ресурсы, 1999. №3. С. 59-65.

10. Белозерцева И.А. Нормирование содержания химических элементов в почвах промышленной зоны // Тренды ландшафтно-геохимических процессов в геосистемах Юга Сибири. Новосибирск: Наука, 2004. С. 104-112.

I.A. Belozertseva

MONITORING OF ENVIRONMENTAL POLLUTION IN A ZONE OF INFLUENCE OF THE IRKUTSK ALUMINIUM FACTORY

Works have been carried out in 1996-2012 on research of pollution of snow and soils in a zone of influence of the Irkutsk aluminium factory. The basic polluting substances of atmosphere and a soil, volume and an area of their distribution are established. Dynamics of technogenic emissions is observed.

Key words: pollution of snow and soils, Irkutsk aluminium factory.

ОЧИСТКА промышленных сточных ВОД от ВОССТАНОВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ с использованием ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МИКРОБНЫХ КУЛЬТУР

На основании данных физико-химического состава водных проб, а также результатов микроскопического исследования образцов биопленки проанализирован процесс очистки сернисто-щелочных стоков накопительной культурой сероокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности керамзита и гетерогенного катализатора (фталоцианин кобальта на полимерной основе) серии КС-20.

Введение

Сточные воды различных предприятий промышленности содержат разнообразные соединения серы. Сернисто-щелочные стоки (СЩС) химических производств относятся к наиболее загрязненным и отличающимся высокой токсичностью. На сегодняшний день существует большое количество методов очистки СЩС, в том числе биологический, преимущества которого состоят в возможности комплексного удаления из сточных вод примесей, простоте аппаратного оформления процесса, относительно невысоких эксплуатационных затратах.

В настоящее время иммобилизованные микроорганизмы находят широкое применение в практике очистки промышленных сточных вод. В частности, разрабатываются процессы биокаталитической очистки с использованием микрофлоры, иммобилизованной на поверхностях химических катализаторов [1].

Целью данного исследования являлся анализ процесса очистки СЩС накопительной культурой сероокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности

Е.В. Перушкина*,

кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной биотехнологии факультета пищевых технологий, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

З.О. Садыкова,

соискатель, ГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

материалов, различных по свойствам — керамзита и катализатора, содержащего в качестве активного компонента фталоцианин кобальта.

Материалы и методы исследования

Объектом исследований являлись СЩС, образующиеся в производственном цикле, а также предварительно подвергнутые каталитическому окислению (табл. 1). Пробы сточных вод были предоставлены ОАО «Сибур-Нефтехим». Для проведения процесса биоокисления компонентов сточных вод в условиях, оптимальных для развития микроорганизмов по содержанию тиосульфатов, ХПК и значениям pH, пробы были предварительно разбавлены в 20 раз и нейтрализованы 10 %-ным раствором H_2SO_4 (из расчета на 50 см³ водных проб ~25 см³ 10 % раствора H_2SO_4).

Для биоокисления компонентов СЩС использовалась ассоциация сероокисляющих микроорганизмов ЕА2, выделенная из активного ила, функционирующего при очистке серосодержащих сточных вод на биологических очистных сооружениях ОАО «Казанский завод синтетического каучука» [2].

Морфологические признаки микробной ассоциации приведены в табл. 2.

В качестве носителей для иммобилизации микробных клеток использовались керамзит и катализатор серии КС-20 (КС) (рис. 1).

Частицы катализатора КС представляли собой гранулы полиэтилена с диспергированным в них фталоцианином кобальта (20 % масс) (рис. 1). Гранулы катализатора имели кубическую форму размером 2×2×2 мм,

*Адрес для корреспонденции: perushkina_elena@mail.ru

Таблица 1

Характеристика СЩС

Компонент, г/дм ³	СЩС	
	Исходные	Окисленные катализатором
Массовая доля сульфида натрия	38	0,6
Массовая доля сульфита натрия	~0	7,9
Массовая доля сульфата натрия	2,8	12,6
Массовая доля тиосульфата натрия	14	46
pH	12,4	12,4

Таблица 2

Морфологические признаки ассоциации сероокисляющих микроорганизмов ЕА2

Форма	Подвижность	Окраска по Граму
Палочки одиночные и образующие скопления из двух или более единиц	Способны к быстрому движению, вращению, встречаются и неподвижные	Гр ⁻

гладкую поверхность и отличались следующими свойствами [3]:

- ♦ высокая механическая прочность;
- ♦ химическая стойкость в водно-щелочных средах;
- ♦ высокая каталитическая активность;
- ♦ селективность в процессах нитрификации и денитрификации;
- ♦ гидролитическая стойкость.

Керамзит — лёгкий пористый строительный материал, получаемый путём обжига легкоплавкой глины, обладает высокой удельной поверхностью контакта, рекомендовал себя как эффективный носитель для иммобилизации, который часто используется в качестве загрузки биофильтров для очистки сточных вод (рис. 1).

А.С. Сироткин,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленности биотехнологии, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

**Рис. 1.** Внешний вид катализатора КС (1) и керамзита (2).

Иммобилизацию клеток сероокисляющих микроорганизмов на поверхности различных материалов проводили в селективной питательной среде Бейеринка следующего состава (г/дм³ дист. воды):

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ — 5;
 NaHCO_3 — 1;
 NH_4Cl — 0,1;
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ — 2;
 $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ — 0,1;
 FeCl_3 — следы;
 агар-агар — 15.

В исследованиях использовали стерильную питательную среду. При приготовлении питательной среды растворы первых двух компонентов стерилизовались отдельно.

Из расчета на 200 см³ дистиллированной воды добавляли 40 см³ бактериальной суспензии сероокисляющих микроорганизмов (20 % об.). Объем сухого носителя составил 10 см³. Продолжительность иммобилизации составляла 24 сут.

Эффективность иммобилизации оценивали по количеству микробного белка методом Брэдфорд [4]. Отбор проб биомассы осуществлялся из объема питательной среды, таким образом, количество иммобилизованной биомассы не учитывалось прямым способом.

После завершения иммобилизации в опытных системах культивирования питательную среду заменяли на анализируемую сточную воду с учетом ее разбавления стерильной водопроводной водой (240 см³). Периодическое культивирование сероокисляющих микроорганизмов в сточной воде осуществляли на перемешивающем устройстве $n = 120$ об/мин при температуре 28 °С в течение 7 сут.

Результаты и их обсуждение

В процессе иммобилизации клеток сероокисляющих микроорганизмов на поверхности носителей было установлено, что в обеих опытных системах процессы накопления микробной биомассы в результате прикрепления клеток к поверхности носителей протекают практически одинаково, несмотря на различия в структуре поверхности. Концентрация белка микробной биомассы ассоциации ЕА2 на 24 сут культивирования в пробах из объема питательной среды составила при использовании керамзита 17 мкг/см³; катализатора — 18 мкг/см³. Увеличение концентрации микробного белка

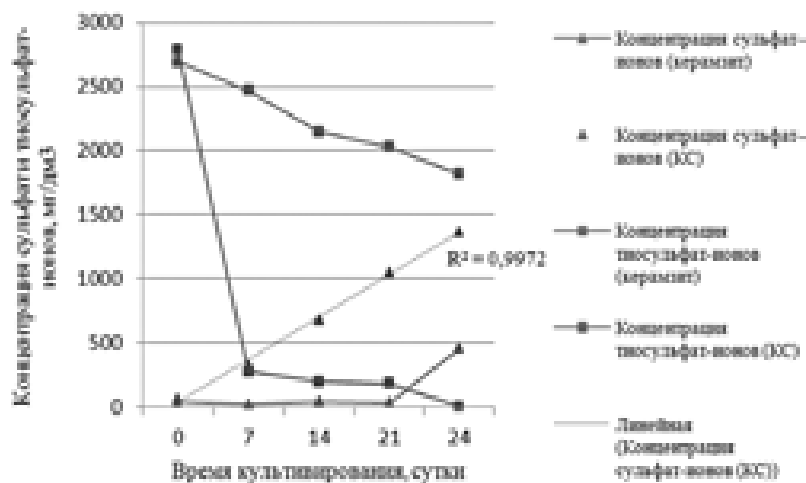


Рис. 2. Изменение концентрации сульфат- и тиосульфат-ионов в процессе биоокисления серосодержащих компонентов питательной среды иммобилизованными микроорганизмами.

происходит медленно. Это связано с тем, что сероокисляющие микроорганизмы являются медленно растущими [5].

Исходя из полученных данных изменения концентрации сульфат- и тиосульфат-ионов в процессе иммобилизации клеток сероокисляющих микроорганизмов на поверхности различных носителей можно заключить, что наиболее интенсивное окисление тиосульфат-ионов наблюдается для ассоциации ЕА2, иммобилизованной на катализаторе. Для ассоциации ЕА2, иммобилизованной на керамзите, изменение концентрации тиосульфат-ионов на 24 сут культивирования относительно начальных суток составило 877,3 мг/дм³. При использовании в качестве носителя микробных клеток катализатора КС отмечено полное

Л.Ф. Мубаракшина,

старший специалист 1 разряда отдела охраны атмосферного воздуха, Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан

окисление тиосульфат-ионов с образованием сульфатов (рис. 2).

В результате совместного биологического окисления серосодержащих компонентов питательной среды иммобилизованными и суспендированными клетками с учетом их каталитического сероокисления отмечено накопление сульфатов в культуральной жидкости в 3 раза большее по сравнению с использованием керамзита для иммобилизации микроорганизмов (рис. 2). Окисление соединений серы часто сопровождается образованием промежуточных продуктов, таких как политионаты, а затем уже окислением их в сульфаты. Кроме того, не всегда легко установить, какие именно соединения серы окисляются биологическим путем, так как многие из них неустойчивы при низком значении рН и могут также окисляться кислородом воздуха [5]. При использовании катализатора КС в системах иммобилизации отмечается интенсификация процесса окисления политионатов, продуцируемых микроорганизмами, в результате их химического каталитического превращения.

Микроскопические исследования образцов биопленки с поверхности носителей свидетельствуют о прикреплении клеток сероокисляющих микроорганизмов ЕА2 в процессе иммобилизации: В частности, были обнаружены грамтрицательные мелкие бактерии палочковидной формы (рис. 3).

На следующем этапе были проанализированы результаты процесса очистки сточных вод иммобилизованными культурами сероокисляющих микроорганизмов. Результаты изменения концентрации тиосульфат-ионов в процессе иммобилизации клеток ЕА2 на сточной воде представлены на рис. 4.

Изменение концентрации тиосульфат-ионов на 7 сут культивирования ассоциации ЕА2 относительно их начального содержания составило (мг/дм³) для керамзита 1422; для катализатора КС — 2026,8. Это свидетельствует о том, что микроорганизмы ассоциации ЕА2 на поверхности обоих носителей интенсивно окисляют тиосульфат натрия с образованием сульфатов. Более глубокое снижение концентрации тиосульфат-ионов в процессе развития семисуточной ассоциации ЕА2, иммобилизованной на носителях (керамзит и катализатор КС), по сравнению с системой химического окисления на катализаторе КС без внесения микроорганизмов (как контрольной для оценки

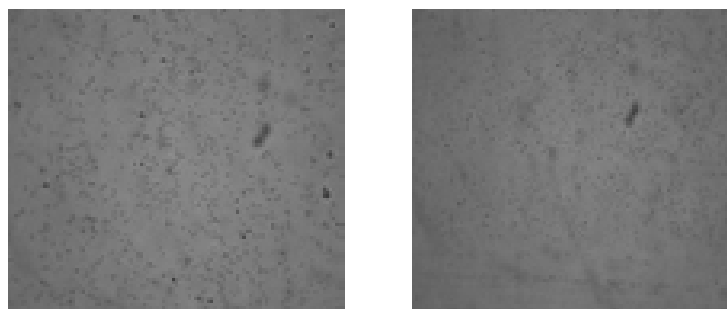


Рис. 3. (1) — микрофотография препарата фиксированных клеток ассоциации ЕА2, иммобилизованной на керамзите, окрашенных по Граму (общее увеличение $\times 400$); (2) — микрофотография препарата фиксированных клеток ассоциации ЕА2, иммобилизованной на катализаторе, окрашенных по Граму (общее увеличение $\times 400$).

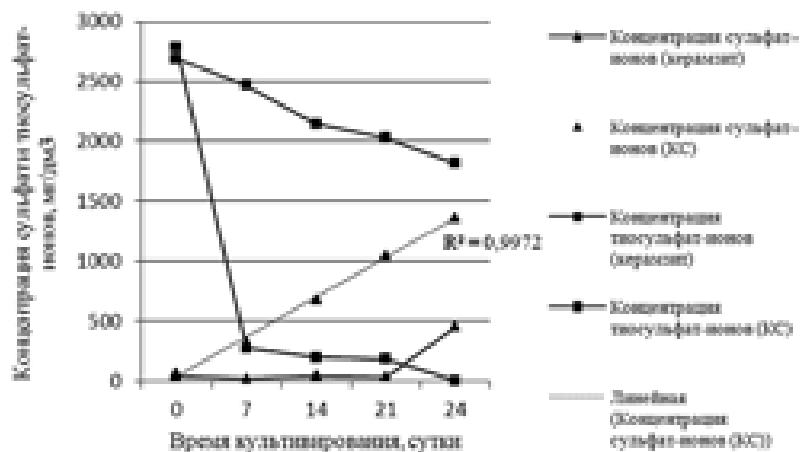


Рис. 4. Изменение концентрации тиосульфат-ионов в процессе биоокисления сточных вод иммобилизованными клетками сероокисляющих микроорганизмов на поверхности различных носителей.

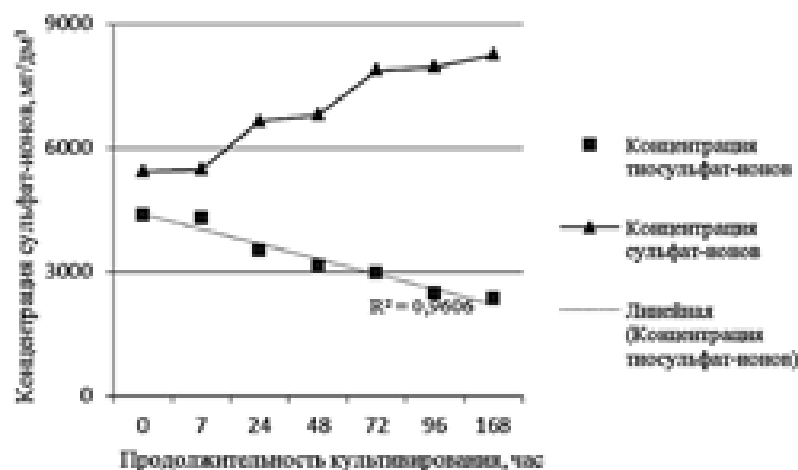


Рис. 5. Изменение концентрации сульфат и тиосульфат-ионов в процессе биоокисления серосодержащих соединений в составе сточных вод ассоциацией EA2, иммобилизованной на катализаторе КС.

вклада микроорганизмов в процесс окисления тиосульфата), явным образом связано с микробной активностью сероокисляющих микроорганизмов, потребляющих легкоокисляемый субстрат (тиосульфат натрия). Величина химического окисления тиосульфат-ионов на катализаторе КС составила 788,0 мг/дм³, а доля их биоокисления микроорганизмами на поверхности катализатора — более 60 %, в то время как на поверхности керамзите около 45 %.

Результаты накопления сульфат-ионов в процессах окисления сточных вод в исследованных системах биоокисления и химического окисления представлены в табл. 3.

Следует отметить, что сточная вода характеризуется высоким начальным содержанием сульфат-ионов.

При окислении СЩС серной кислотой тиосульфат натрия как компонент стоков трансформируется с образованием элементарной серы и диоксида серы, которые окисляются с образованием полиитионатов и сульфатов [1]. Таким образом, исследуемые нами сточные воды первоначально содержат значительное количество сульфатов, при разбавлении в 20 раз их содержание составляет около 5500 мг/дм³.

Результаты анализа изменения концентрации сульфатов и тиосульфатов в процессе биоокисления серосодержащих соединений сточных вод ассоциацией EA2, иммобилизованной на катализаторе КС, представлены на рис. 5.

Известно, что микроорганизмы, закрепляясь на твердом носителе, продолжают свою жизнедеятельность в обездвиженном состоянии, осуществляя при этом различные биохимические процессы. Анализируя данные, представленные на рис. 4 и 5, а также в табл. 3, следует отметить, что микробные клетки, иммобилизованные на поверхности катализатора КС, активно окисляют тиосульфат-ионы, дополняя их химическое каталитическое окисление до сульфат-ионов.

При этом следует отметить, что в первые 7 ч эксперимента не было отмечено значительных изменений в содержании сульфатов и тиосульфатов в среде, что связано с адаптацией микроорганизмов к субстратам сточной воды и токсичным соединениям в ее составе (рис. 5).

Важным обстоятельством эффективного функционирования биокаталитической системы явилось то, что исследованный катализатор химического окисления не проявлял токсического воздействия на микроорганизмы.

Процесс очистки СЩС анализировали также по изменению значений ХПК (табл. 4).

Согласно полученным результатам, ассоциация EA2, иммобилизованная на катализаторе КС, в течение 7-суточного процесса очистки обеспечивает снижение значений ХПК сточной воды в 2,5 раза. При этом сам катализатор вносит значительный вклад в снижение ХПК — отмечено двукратное снижение в системе с катализатором КС.

Ассоциация EA2, иммобилизованная на керамзите, обеспечила снижение ХПК сточной воды примерно в 1,5 раза.

Таблица 3

Концентрация сульфат-ионов в процессах окисления серосодержащих соединений в сточных водах, мг/дм³

Системы сероокисления	Продолжительность процесса, ч							ΔSO_4^{2-}
	0	7	24	48	72	96	168	
ЕА2 на керамзите	5479,5	5781,0	7469,0	7710,1	7921,3	8178,1	8274,0	2794,5
ЕА2 на катализаторе КС	5432,0	5470,4	6640,1	6800,0	7875,2	7956,0	8248,5	2816,5
Катализатор КС	5456,5	6059,0	6132,3	6344,1	7606,5	7617,0	8016,0	2559,5

Таблица 4

Изменение ХПК в процессах окисления СЩС, мгО₂/дм³

Системы сероокисления	Продолжительность процесса, ч						Изменение ХПК
	0	7	24	48	72	168	
ЕА2 на керамзите	840	840	600	840	720	600	240
ЕА2 на катализаторе КС	900	900	780	780	480	360	540
Катализатор КС	960	960	840	800	800	480	480

Таблица 5

Показатели прироста биомассы ассоциации ЕА2, иммобилизованной на керамзите и катализаторе КС в процессе биоокисления серосодержащих соединений сточных вод

Ассоциация сероокисляющих микроорганизмов	Масса сухого носителя, г	Масса носителя с закрепленными клетками, г	АСВ, г
ЕА2 (керамзит)	205,40	205,49	0,09
ЕА2 (катализатор КС)	210,10	210,33	0,23

Таблица 6

Эффективность очистки разбавленной сточной воды по ХПК с учетом количества биомассы в опытных системах

Опытная система	УСО, мг ХПК/мг АСВ
ЕА2 (керамзит)	2,7
ЕА2 (катализатор КС)	2,35

Следует отметить, что в ходе очистки сточных вод в некоторых случаях отмечалось увеличение ХПК, что может быть связано с образованием промежуточных продуктов, отличающихся большими значениями ХПК, чем исходные (табл. 4). Известны факты накопления при биодegradации серосодержащих соединений в составе сточных вод зачастую более токсичных, чем исходные [6]. Поэтому как исходные, так и образующиеся компоненты могут оказывать токсическое действие на жизнедеятельность микроорганизмов, ингибируя их.

С другой стороны, зная характер промежуточных продуктов, можно создать в очистных сооружениях условия, благоприятствующие более полному разложению загрязняющих веществ [7].

Для оценки эффективности развития иммобилизованных микроорганизмов проанализирован прирост биомассы закрепленных клеток с использованием показателя абсолютно сухого вещества (АСВ) (табл. 5).

Основываясь на некоторых литературных данных [1], можно предположить, что одной из важнейших причин активного прироста микроорганизмов на поверхности химических катализаторов в процессах совместного биоокисления является доступность кислорода для клеточного дыхания прикрепленных микроорганизмов, что поддерживает их рост, размножение и, таким образом, накопление на поверхности.

Полученные экспериментальные данные позволили в дальнейшем определить удельную степень очистки (УСО) (табл. 6).

Очевидно, что природа носителя, свойства его поверхности, форма и размер частиц определяют эффективность процесса иммобилизации и активность иммобилизованных микроорганизмов. Согласно полученным результатам, на поверхности катализатора КС отмечено большее накопление микробной биомассы по сравнению с поверхностью керамзита (табл. 5). При этом микробные клетки на поверхностях катали-

затора КС и керамзита обнаруживали практически равные величины биоокислительной активности по ХПК (табл. 6).

Таким образом, не было отмечено токсического действия катализатора КС на сероокисляющие микроорганизмы, а вклад химического каталитического окисления в процесс совместного окисления органических веществ по ХПК представляется очевидным и оценивается как весьма значительный.

Заключение

В процессе иммобилизации ассоциации сероокисляющих микроорганизмов на композиционном катализаторе КС гетерогенного окисления соединений серы выявлено глубокое окисление тиосульфат-ионов в питательной среде с накоплением сульфат-ионов в 3 раза большим по сравнению с системой иммобилизации на керамзите. Показано, что поверхность катализатора КС, представлявшая собой гранулы полиэтилена с диспергированным в нем фталоцианином кобальта, отличалась высоким сродством к микроорганизмам исследованной ассоциации, обеспечив в процессе очистки серосодержащих сточных вод накопление биомассы по абсолютно сухому веществу более чем в 2,5 раза большее по сравнению с накоплением биомассы на поверхности керамзита. Экспериментально показано, что система очистки сточных вод с микроорганизмами, иммобилизованными на поверхности катализатора КС, обеспечила более глубокое окисление серосодержащих соеди-

Ключевые слова: биологическая очистка, сернисто-щелочные сточные воды, сероокисляющие микроорганизмы, иммобилизация микробных клеток, биокаталитическое окисление

нений и органических веществ по ХПК в составе сточных вод. При этом выявлено, что сам катализатор вносит значительный вклад в протекание указанных процессов, не оказывая токсического воздействия на микробные клетки на его поверхности.

Литература

1. Кочетков А.Ю. Опыт применения катализаторов в системах биологической очистки / А.Ю. Кочетков, Н.А. Коваленко, Р.П. Кочеткова, И.А. Неверова // Экология и промышленность России. 2007. №12. С. 20–23.
2. Шагинурова Г.И. Биообезвреживание концентрированных серосодержащих сточных вод химического производства / Г.И. Шагинурова, М.А. Гиниятуллин, Е.В. Перушкина, А.С. Сироткин // Химическая промышленность сегодня. 2006. №12. С. 46–54.
3. Ахмадуллина А.Г. Изготовление и поставка катализаторов сероочистки / А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин Р.М. // AkhmadullinS: наука в технологиях: электронный ресурс: <http://ahmadullins.com/index.php/servicesproducts/13-kso>.
4. Досон Р. Справочник биохимика: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 544 с.
5. Кондратьева Е.Н. Серобактерии и тионовые бактерии. М.: Химия, 2004. 140 с.
6. Шагинурова Г.И. Биодegradация серосодержащего полимера в процессе очистки сточных вод химических производств / Г.И. Шагинурова, Е.В. Перушкина, А.С. Сироткин, Ю.В. Васюнина, А.З. Миндубаев, С.Т. Минзанова // Химическая промышленность сегодня. 2008. №7. С. 42–49.
7. Хенце М. Очистка сточных вод: Пер. с англ. / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. М.: Мир, 2004. 480 с.

E.V. Perushkina, Z.O. Sadykova, A.S. Sirotkin, L.F. Mubarakshina

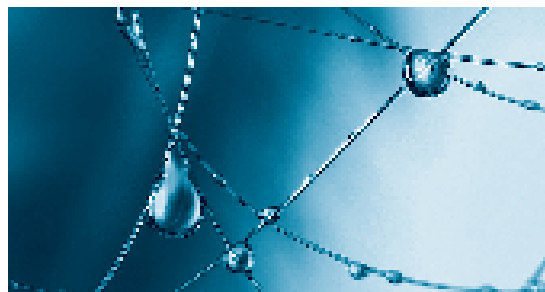
TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM REDUCED SULFUR COMPOUNDS USING IMMOBILIZED MICROBIAL CULTURES

Treatment process of sulfur-alkaline effluents by enrichment culture of sulfur-oxidizing microorganisms was analyzed based on data of physical-chemical composition of water samples and microscopic findings. The microbial culture was immobilized on expanded clay surface and heterogeneous catalyst (cobalt phthalocyanine on polymer matrix).

Key words: biological treatment, sulfur-calinous wastewater, sulfur-oxidizing microorganisms, immobilization of microbial cells, biocatalytic oxidation

Анализ **МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ** к ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Проанализированы основные методологические подходы к оценке состояния поверхностных вод. Рассмотрены рекомендации Водной Рамочной Директивы ЕС относительно определения «экологического статуса» водных объектов. Обоснована необходимость разработки не только верхних, но и нижних границ показателей в экологических классификациях поверхностных вод.



Введение

Проблема оценки качественного состояния поверхностных вод, в силу их многокомпонентности, динамичности, многообразия внутрисистемных процессов и многочисленности взаимосвязей между отдельными составляющими, относится к числу наиболее сложных и в то же время важных задач в области природопользования, т.к. от объективности информации о состоянии водных объектов во многом зависит эффективность водоохранной деятельности.

Методологической основой оценки качественного состояния поверхностных вод в настоящее время служат две основные концепции: предельно допустимых воздействий и допустимого уровня отклонений значений показателей исследуемых вод от величин, характерных для незагрязненных либо незначительно загрязненных вод. В первом случае в основе лежит рассмотрение внешнего воздействия на водную экосистему, а во втором — отклика экосистемы на это воздействие.

Результаты и их обсуждение

При использовании для оценки состояния водных объектов системы предельно допустимых воздействий, частным

А.Г. Васенко*,
кандидат биологических наук, заместитель директора, Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем

А.А. Верниченко,
кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем

Д.Ю. Верниченко-Цветков,
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем

случаем которой является система предельно допустимых концентраций (**ПДК**) загрязняющих веществ, поверхностные воды рассматриваются как природный ресурс, от качества которого зависит возможность его использования для различных хозяйственных нужд. На основе системы ПДК разработаны различные варианты комплексных оценок качества поверхностных вод: разнообразные индексы и классификации [1-3]. Возможности и ограничения оценки качества вод на основе системы ПДК достаточно подробно обсуждались в научной литературе [4-6], поэтому отметим лишь её основной недостаток: разработка ПДК загрязняющих веществ в лабораторных условиях на основе зависимости «доза-эффект» не учитывает всё многообразие факторов, которые влияют на ситуацию, складывающуюся в водном объекте. С целью преодоления недостатков системы ПДК в последние годы предлагаются различные её модификации, в частности, система региональных ПДК. Однако указанные нормы также не решают проблемы, т.к. они не ориентированы на соблюдение допустимого уровня изменений в функционировании водных экосистем при антропогенной нагрузке.

При оценке с экологических позиций качественного состояния поверхностных вод, последние рассматриваются как сложные, динамичные, открытые системы. Существуют два основных варианта экологической оценки качества вод.

*Адрес для корреспонденции: alexandr.vasenko@gmail.com

Таблица 1

Оценка экологического состояния водных объектов на основе экологического индекса качества вод [14]

Класс качества вод	Величина экологического индекса качества вод (<i>EQR</i>)	Характеристика экологического состояния поверхностных вод
1	1,00-0,83	отличное
2	0,82-0,62	хорошее
3	0,61-0,41	удовлетворительное
4	0,40-0,20	плохое
5	< 0,20	очень плохое

Первый вариант основывается на использовании экологических классификаций и разработанных на их основе индексов. В рамках данного способа оценки для каждой выделенной градации состояния вод задаются определённые диапазоны величин показателей, т.е. используется, как и в системе ПДК, достаточно жесткий критериальный подход. Примером подобных классификаций могут служить экологические классификации, предложенные в работах [7-10], а также экологическая классификация поверхностных вод, приведенная в межведомственном нормативном документе Украины [11]. К числу достоинств данного подхода следует отнести его направленность на достижение экологической безопасности, снижение риска нарушения условий воспроизводства водных ресурсов, а к недостаткам — определённую субъективность в определении границ отдельных классов, а также отсутствие четкой взаимосвязи между качественным состоянием вод и возможностью их хозяйственного использования.

Вторым вариантом является компаративный подход, основывающийся на сопоставлении показателей качества вод в исследуемом створе с аналогичными характеристиками референсного (эталонного) створа. При этом в качестве эталонного рассматривается водный объект или его участок, который не испытывает антропогенной нагрузки или она незначительна. Подобный подход признан приоритетным

в Водной Рамочной Директиве ЕС (**WFD 2000/60/EC**) [12]. В настоящее время он находит всё более широкое применение в водоохранной практике стран — членов ЕС, а также при анализе состояния трансграничных участков водных бассейнов в других европейских государствах [13]. Преимуществом компаративного подхода является отсутствие жесткого ограничения состава используемых показателей и их граничных значений, возможность учёта региональных и типологических особенностей функционирования водных экосистем, сезонной изменчивости параметров и др. аспектов, а недостатком — сложность установления эталонных объектов (или отдельных участков), отличающихся от исследуемых водных экосистем только уровнем антропогенной нагрузки. Согласно *WFD EC* пригодность поверхностных вод для различных видов хозяйственного использования зависит от их экологического статуса (компаративный подход) и химического статуса (критериальный подход). Определение химического статуса осуществляется на основе сопоставления содержания в исследуемых водах ряда наиболее опасных загрязняющих веществ с соответствующими допустимыми значениями. Таким образом, рекомендуется не заменять один подход другим, как это в ряде случаев предлагается отдельными исследователями, а использовать их с учётом целей осуществления оценки.

Согласно рекомендациям *WFD EC*, оценка качественного состояния поверхностных вод должна осуществляться на основе пятиуровневой экологической классификации, при этом первому классу соответствует отличное состояние, второму — хорошее, третьему — удовлетворительное, четвёртому — плохое и пятому — очень плохое. Для формализованной характеристики «экологического статуса» водных объектов рекомендуется использовать экологический индекс качества вод (*EQR*) [14]. Он рассчитывается на основе сопоставления значений показателя (или индекса) тестируемых вод (*It*) с аналогичным показателем (индексом) эталонного створа (*Irs*):

$$EQR = It/Irs. \quad (1)$$

Благодаря проведению ряда экспертных процедур, установлены следующие значения *EQR*, соответствующие определённому классу качества вод (табл. 1).

Следует отметить, что за период, прошедший после введения в действие *WFD EC*, разработан целый ряд методических руководств, конкретизирующих основные положения данного документа, а также выполнен комплекс работ по унификации применяемых методов и гармонизации способов оценивания качества вод, используемых в отдельных странах [14-17].

Своеобразным вариантом критериально-го подхода к оценке качества поверхностных вод можно считать систему экологических нормативов: границ экологического благополучия (**ГЭБ**) для биологических показателей и допустимых экологических уровней (**ЭДУ**) для физико-химических параметров. Методологической основой разработки экологических нормативов является биотическая концепция [18, 19]. ГЭБ и ЭДУ устанавливаются расчетным методом на основе анализа взаимосвязей между факторами среды и биологическими компонентами (биологическими индикаторами). Использование данного направления позволяет преодолеть основные недостатки подхода, основанного на системе ПДК, т.к. экологические нормативы устанавливаются на основе данных, полученных не *in vitro*, а *in situ* на конкретных водных объектах. Снимается также задача выбора эталонных створов, которая свойственна сравнительному подходу. Остается, однако, ряд сложных вопросов методического характера, связанных с необходимостью обоснования понятия «нормы», а также разработкой

Ключевые слова: оценка качества вод, классификации, индексы

критериев выбора биологических характеристик, принимаемых за биологические индикаторы состояния системы. Кроме того, в настоящее время в большинстве случаев отсутствует необходимое правовое, технико-экономическое и информационное обеспечение функционирования системы экологического нормирования [20, 21], что затрудняет использование экологических нормативов в водохозяйственной практике.

В какой-то мере близким подходом относительно метода установления экологических нормативов можно считать способ оценки качества поверхностных вод с помощью системы *RIVPACS* (River Invertebrate Prediction and Classification System), используемый в Англии [22]. Согласно указанному способу, оценка качества вод осуществляется на основе сопоставления фактического видового состава организмов контролируемого створа с ожидаемым составом (определяемым расчетным методом) при условии отсутствия загрязнения среды.

Таким образом, можно констатировать, что поиски наиболее оптимальных путей решения проблемы объективной оценки качества поверхностных вод ведутся достаточно интенсивно, однако многие аспекты всё ещё требуют дальнейших уточнений. Это касается, в частности, предлагаемых шкал оценки качества вод.

В настоящее время при разработке ПДК, а также установлении градаций показателей качества вод в экологических классификациях используется, как правило, выс-



шая граница. Двойная оценочная шкала с верхней и нижней границами применяется лишь для таких показателей, как насыщение воды кислородом, рН и индекс самоочищения / самозагрязнения [11].

Между тем, водные объекты, как сложные экологические системы, имеют определённую зону устойчивости «нормы», т.е. того состояния, которое можно считать благоприятным с экологических и водохозяйственных позиций. Границы данной зоны определяются как верхними, так и нижними значениями параметров.

В [6] предлагается рассматривать следующие варианты изменений водных экосистем под влиянием антропогенных факторов: метаболический прогресс (повышение интенсивности метаболизма сообщества) и метаболический регресс (снижение интенсивности метаболизма сообщества). При этом выделяются три направления метаболического прогресса: с усложнением структуры сообщества (экологический прогресс), с упрощением структуры (экологический регресс) и с перестройкой структуры (экологическая модуляция). В тех случаях, когда уровень воздействия приближается к границам адаптационных возможностей биоценоза, наблюдается снижение способности системы к саморегуляции.

О наличии определенной зоны толерантности водных экосистем к внешним воздействиям свидетельствует тот факт, что допустимые значения многих гидрохимических показателей (ЭДУ), рассчитанные по видовому разнообразию фитопланктона, имеют как нижние, так и верхние границы [19]. Например, верхняя допустимая граница содержания в воде р. Дон аммонийного азота составляет 2,1, а нижняя — 0,1 мг/дм³, для фосфатов, соответственно, 0,3 и 0,1 мг/дм³, для магния — 62,0 и 30,0 мг/дм³ и т.д.

Сопоставительный анализ чистых и загрязнённых вод показал, что экологическое благополучие водных экосистем наблюдается лишь в определённом диапазоне значений антиокислительной активности воды [23], показателя (Л), характеризующего соотношение численности лизоцимативных и антилизоцимативных организмов [24] и т.д.

Учитывая вышеизложенное, представляется целесообразным в экологических классификациях использовать двойную шкалу для большинства показателей. В качестве исключения следует рассматривать параметры, характеризующие содержание в экосистеме токсических веществ искусственного

происхождения, величину аккумуляции их в гидробионтах, а также численность условно патогенных и патогенных микроорганизмов. Для поиска значений верхних и нижних границ отдельных показателей качества вод можно использовать метод расчёта экологических норм [19].

Двойную шкалу целесообразно применять и для интерпретации значений экологического индекса качества вод, т.к. если не учитывать значения *EQR* выше 1, как это предлагается в [15], можно не обнаружить более слабые воздействия, которые при значительной продолжительности могут привести к неблагоприятным последствиям. Особенно актуальна проблема разработки двухуровневой шкалы для функциональных биологических показателей, таких, например, как ферментативная активность донных отложений [25], потенциальная способность вод к самоочищению [26], характеристики гомеостаза развития отдельных популяций гидробионтов [27] и др.

Использование нижней границы показателей в экологических классификациях целесообразно, прежде всего, для параметров, снижение значений которых свидетельствует об ухудшении экологической ситуации. Например, более высокие концентрации хлорофилла «а» в тестируемых водах, по сравнению с эталонным створом, свидетельствуют об эвтрофировании, а более низкие — об угнетении продукционных процессов и т.п.

Помимо уточнения шкал для отдельных показателей в экологических классификациях качества поверхностных вод, в перспективе необходимо разработать специальные шкалы для определения «экологического потенциала» искусственно созданных или существенно изменённых водных объектов. Целесообразно также дифференцировать системы экологических оценок не только для отдельных водных бассейнов, но и для разных типов водных объектов.

Заключение

В настоящее время используются два основных подхода к оценке качества поверхностных вод: критериальный и сравнительный. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее целесообразно, согласно Водной Рамочной Директиве ЕС, использовать оба указанных подхода. Новые перспективы в плане объ-

активной оценки экологического состояния поверхностных вод открывает использование метода расчета экологических норм для определения граничных значений показателей в системе экологических классификаций водных объектов. Анализ литературных источников и результаты собственных исследований авторов на разнотипных водных объектах Украины свидетельствуют о необходимости разработки в экологических классификациях двухуровневых оценочных шкал показателей качества вод, причем дифференцированно для разных параметров.

Литература

1. Комплексные оценки качества поверхностных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 144 с.
2. Никаноров А. М. Научные основы мониторинга качества вод. СПб.: Гидрометеиздат, 2005. 576 с.
3. Новиков Ю. В. Оценка качества воды по комплексным показателям / Ю. В. Новиков, С. И. Плитман, К. О. Ласточкина, Р. М. Хвастунов // Гигиена и санитария, 1984. № 11. С. 7–11.
4. Шитиков В. К. Количественная гидроэкология. Методы. Критерии. Решения. / В. К. Шитиков, Г. С. Розенберг, Т. Д. Зинченко. В 2 кн. М.: Наука, 2005. Кн. 1. 281 с.
5. Дмитриев В. В. Экологическое нормирование и устойчивость природных систем / В. В. Дмитриев, Г. Т. Фрумин. СПб.: Наука, 2004. 294 с.
6. Абакумов В. А. Цели и задачи гидробиологического мониторинга пресноводных экосистем // Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. С. 5–31.
7. Единые критерии качества вод. М.: СЭВ, 1982. 69 с.
8. Оксьюк О. П. Комплексная экологическая оценка качества поверхностных вод суши / О. П. Оксьюк, В. Н. Жукинський, Л. П. Брагинский и др. // Гидробиол. журн. 1993. Т. 29. № 4. С. 62–72.
9. Верниченко А. А. Экологическая классификация водотоков Украины / А. А. Верниченко, А. В. Поддашкин // Проблемы охраны вод. Харьков, 1993. С. 3–12.
10. Зинченко Т. Д. Комплексная оценка экологического состояния р. Чапаевка (по интегральному индексу) / Т. Д. Зинченко, Л. А. Выхрыстюк, В. К. Шитиков // Биоиндикация экологического состояния равнинных рек / Под ред. О. В. Бухарина, Г. С. Розенберга. М.: Наука, 2007. С. 348–356.
11. Романенко В. Д. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / В. Д. Романенко, В. М. Жукинський, О. П. Оксьюк та ін. К.: Символ-Т, 1998. 28 с.
12. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy // Official Journal of the European Communities, 22.12.2000. L 327/1. 118 p.
13. Управление трансграничным бассейном Днестра: суббассейн реки Припяти / Под ред. А. Г. Ободовского, А. П. Станкевича и С. А. Афанасьева. Киев: «Кафедра», 2012. 448 с.
14. European Communities WFD CIS Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) / Guidance document № 10 River and lakes: typology, reference conditions and classification systems. Luxembourg, 2003. 87 p.
15. BERNET CATCH Theme Report: How to define, assess and monitor the ecological status of rivers, lakes and coastal waters. Regional interpretation of EU Water Framework Directive in the Baltic Sea Catchment, 2006. 257 p.
16. European Communities WFD CIS Common Implementation Strategy for Water Framework Directive (2000/60/EC) / Guidance document № 5 Transitional and Coastal Water: typology, reference conditions and classification systems. Luxembourg, 2003. 107 p.
17. European Communities WFD CIS Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) / Guidance document № 23 Guidance document on eutrophication assessment in the context of the European water policies. Luxembourg, 2009. 136 p.
18. Булгаков Н. Г. Региональный экологический контроль на основе биотических и абиотических данных мониторинга / Н. Г. Булгаков, А. П. Левич, В. Н. Максимов // Экологический мониторинг: учеб. пособие. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 2003. С. 93–259.
19. Левич А. П. *In situ* — технология установления локальных экологических норм / А. П. Левич, Н. Г. Булгаков, В. Н. Максимов, Д. В. Рисник // Вопросы экологического нормирования и разработка системы оценки состояния водоемов. М.: Тов. науч. изд. КМК, 2011. С. 32–57.
20. Верниченко А. А. Концептуальные основы экологического нормирования / А. А. Верниченко, А. Г. Васенко // Проблемы охраны окружающей природной среды: Сб. науч. тр. УкрНЦОВ. Харьков: УкрНЦОВ, 1996. С. 39–53.
21. Васенко А. Г. Концепция экологического нормирования и ее реализация при решении природоохранных проблем бассейна реки Днепр // Сб. тр. междунаучно-практ. конф. «Состояние и перспективы развития экологической обстановки в бассейне реки Днепр и великих рек Центральной части России». Смоленск: Смядынь, 2001. С. 58–61.

22. Warn A.E. Assessing the performance of nation in improving river water quality: planning action for the future// Integrated Approach to Environmental Data Management Systems. Academic Publishers Printed in Netherland, 1997. P. 379-387.
23. Эрнестова Л. С. Самоочищающая способность природной воды как показатель экологического состояния водного объекта / Л. С. Эрнестова, И. В. Семёнова // Водные ресурсы 1994. Т. 21. № 2. С. 161-165.
24. Бухарин О. В. Микробиологические подходы к биоиндикации экологического состояния водных объектов / О. В. Бухарин, Н. В. Немцева, А. О. Плотников, Т. Н. Яценко-Степанова // Биоиндикация экологического состояния равнинных рек. / Под ред. О. В. Бухарина, Г. С. Розенберга. М.: Наука, 2007. С. 33-62.
25. Верниченко-Цветков Д. Ю. Фосфатазная активность донных отложений Северского Донца (в пределах Харьковской обл.) // Гидробиол. журн. 2008. Т. 44. № 5. С. 69-77.
26. Верниченко-Цветков Д. Ю. Потенциальная способность поверхностных вод к самоочищению // Естественные и технические науки. 2006, № 1 (21). С. 106-108.
27. Захаров В. М. Здоровье среды: методика оценки / В. М. Захаров, А. С. Баранов, В. И. Борисов и др. М.: Центр экологической политики России, 2000. 68 с.

A.G. Vasenko, A.A. Vernichenko, D.Yu. Vernichenko-Tsvetkov

ANALYSIS OF METHODOLOGICAL APPROACHES TO WATER QUALITY ASSESSMENT OF SURFACE WATER

Basic methodological approaches to water quality assessment of surface water were analyzed. Recommendations of EU Water Framework Directive were reviewed for «ecological status» determination for water objects. Necessity of development of lower as well as upper indexes limits of ecological classifications of surface water was demonstrated.

Key words: water quality assessment, classification, indexes

ВЛИЯНИЕ **АКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ** на СОСТАВ и СТРУКТУРУ ПЛАНКТОННЫХ СООБЩЕСТВ МАЛЫХ РЕК БАССЕЙНА ПСКОВСКО-ЧУДСКОГО ОЗЕРА

Изучены состав и структура фито- и зоопланктона некоторых малых рек бассейна Псковско-Чудского озера на участках с активным загрязнением недоочищенными сточными водами предприятий или населенных пунктов. Выявлено, что одним из основных факторов, определяющих состав и структуру планктонных сообществ, является органическое загрязнение, приводящее к повышению уровня трофии водотока.

Введение

Одной из важнейших практических задач современной экологии является контроль состояния водных объектов. Особенно чувствительны к антропогенной нагрузке малые речные бассейны, отвечающие на эту нагрузку негативными изменениями, которые ухудшают или ограничивают водопользование. Одним из наиболее важных последствий антропогенного пресса является нарушение природного биоразнообразия водных сообществ, в результате которого снижается их устойчивость и способность водных экосистем к самоочищению [1].

Реки Псковской области используются для водозабора и водосброса, т.е. служат природными коллекторами. Основными источниками загрязненных сточных вод, сбрасываемых в реки, являются предприятия жилищно-коммунального хозяйства и агропромышленного комплекса.

Д.Н. Судницына*, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии растений, ФГБОУ ВПО Псковский государственный университет

А.В. Черевичко, кандидат биологических наук, научный сотрудник, Псковское отделение Государственного научно-исследовательского института озерного и речного рыбного хозяйства

Материалы и методы исследования

Материалом для работы служили пробы фито- и зоопланктона, собранные в 2010-2012 г на участках рек с активным загрязнением. Под «активным» понимается загрязнение недоочищенными сточными водами предприятий или населенных пунктов [2]. Всего нами обследовано 10 малых рек, которые относятся к Псковско-Чудско-Нарвскому озёрно-речному водосборному бассейну. Из них реки Гдовка, Пимжа, Старцева непосредственно впадают в Псковско-Чудское озеро, реки Утроя, Синяя и Крупия — в р. Великую, а остальные реки (Дубина, Лудонка, Пачковка и Кебца) — в ее притоки (рис. 1).

Все исследованные реки равнинного типа, с невысокими, иногда заболоченными берегами, с сильно меандрирующим руслом. Длина их варьирует от 13 до 195 км, глубина от 0,5 до 2,0 м, скорость течения 0,1–0,2 м/с. Самыми крупными реками являются Синяя, Пимжа и Утроя. Питание рек смешанное с преобладанием снегового, наиболее высокие температуры воды отмечаются в июле. В маловодные годы некоторые реки (Кебца, Лудонка) на отдельных участках пересыхают. По ионному составу воды реки относятся к водам гидрокарбонатного класса, группе кальция, степень минерализации, удельная электропроводность воды варьируют в широких пределах (табл. 1).

К сильно минерализованным относятся реки Лудонка, Синяя, Утроя, что связано с особенностями геологического строения их водосборов, близким залеганием и выходами на поверхность верхнедевонских известняков [3].

*Адрес для корреспонденции: acherevichko@mail.ru

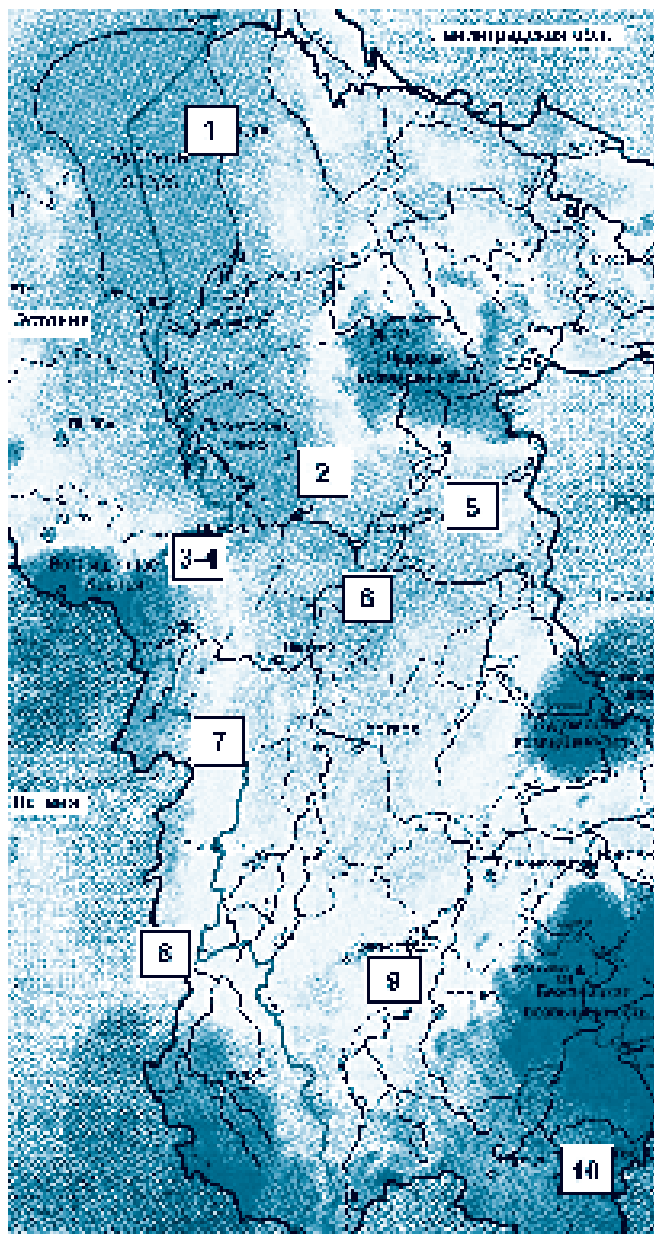


Рис. 1. Схема расположения исследованных участков рек.
Реки: 1 — Гдовка, 2 — Старцева, 3 — Пимжа (Пиуза),
4 — Пачковка, 5 — Кебца, 6 — Дубина, 7 — Лудонка, 8 —
Утроя (Ритупе), 9 — Синяя, 10 — Крупная.

Сбор гидробиологического материала проводился на 3 станциях, расположенных в прибрежной части водотоков на расстоянии 300–500 м одна от другой: станция №2 — в районе сброса сточных вод в реку, станция №1 (условно фоновый участок) — выше по течению и станция №3 — ниже по течению реки.

При выборе методов исследования руководствовались нормативными документами в области контроля качества воды, в которых гидробионты используются как один из показателей: ГОСТ 17.1.3.07-82 [4, 5].

Отбор проб фитопланктона осуществляли с поверхности воды (объем 0,5 л) и фиксировали 40 %-ным формалином. После концентрации осадочным методом пробы просчитывали в камере Нахотта объемом 0,01 мл. Биомассу определяли общепринятым счетно-объемным методом [6]. Определение видов проводили с использованием определителей пресноводных водорослей [7-12]. Названия видов даны с учетом современных номенклатурных ревизий.

Отбор проб зоопланктона проводили фильтрованием 50 л воды через сеть Джеди (газ №64). Пробы фиксировали 40 %-ным формалином и обрабатывали в лаборатории стандартными гидробиологическими методами [13]. Количество организмов зоопланктона подсчитывали в камере Богорова, индивидуальную массу организмов определяли по средней длине, согласно уравнениям [14; 15]. Определяли видовой состав зоопланктона [16-18], число видов, численность (N), биомассу (B); индекс Шеннона (HN).

Для оценки степени загрязнения и определения качества воды проведен сапробиологический анализ сообществ — оценка состояния исследованных участков рек по методу Пантле и Букка в модификации Сладечека [19].

Результаты и их обсуждение

В фитопланктоне исследованных участков рек выявлено 172 таксона водорослей рангом ниже рода, принадлежащих 6 отделам. Распределение по отделам следующее: *Cyanoprokaryota* — 24 (13,9 %), *Euglenophyta* — 13 (7,6 %), *Dinophyta* — 1 (0,6 %), *Chrysophyta* — 3 (1,7 %), *Bacillariophyta* — 98 (57,0 %), *Chlorophyta* — 33 (19,2 %). Основу фитопланктона составляют 4 отдела: диатомовые, зелёные, сине-зелёные и эвгленовые, что характерно для равнинных рек [20].

Видов, общих для всех рек, не обнаружено. Встречаемость более 70 % имеют *Cocconeis placentula* Ehr., *Aulacoseira granulata* (Ehr.) Sim., *Ulnaria ulna* (Nitzsch) Compère in Jahn et al. — из диатомовых (*Bacillariophyta*), *Trachelomonas volvocina* Ehr. — из эвгленовых (*Euglenophyta*) и *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb. — из зелёных (*Chlorophyta*).

В зоопланктоне исследованных участков рек было выявлено 65 видов организмов: 20 из них коловратки (*Rotatoria*), 14 веслоногие (*Copepoda*) и 31 ветвистоусые

Таблица 1

Некоторые гидрологические и гидрохимические (средние данные на фоновых станциях) показатели исследованных рек

Река	Длина, км	Площадь водосбора, км ²	Σ мг/л	σ , мкСм/см	HCO_3^- , мг/л
Гдовка	23	150	174,1	289	117,2
Старцева	13	56	313,3	373	229,4
Пимжа	93	776	325,8	390	219,6
Пачковка	19	82	441,1	498	319,9
Кебца	36	155	441,1	498	319,9
Дубина	41	176	405,9	431	268,1
Лудонка	23	150	521,1	665	314,2
Утря	176	3000	405,9	431	268,1
Синяя	195	2040	445,8	358	212,3
Крупия	28	238	284,0	353	183,6

(*Cladocera*) ракообразные. Видовой состав зоопланктона исследованных участков рек вполне типичен для равнинных рек Северо-Запада России. Наиболее широко распространены кладоцеры семейства *Chydoridae*, а также *Ceriodaphnia quadrangula* (O.F. Müller), *Bosmina longirostris* (O.F. Müller). Обычными по встречаемости были коловратки родов *Euchlanis* и *Keratella* и прибрежно-зарослевые виды копепоид: *Eucyclops serrulatus* (Fischer), *Thermocyclops crassus* (Fischer), *Megacyclops viridis* (Jurine).

Максимальное число видов планктонных водорослей отмечено в реках Гдовке (65) и Пимже (56), минимальное — в р. Старцеве (22 вида). Зоопланктон наиболее разнообразен в Гдовке и Крупии, минималь-

ное число видов планктонных животных отмечено в р. Пачковке (табл. 2).

Различие видового богатства планктонных сообществ во многом объясняется гидрологическими особенностями рек и степенью антропогенного влияния. Наибольшее число видов обнаружено на участках небольших по протяженности рек (20–30 км), расположенных на урбанизированных территориях: р. Гдовка (г. Гдов), р. Крупия (г. Пустошка), где дополнительное поступление органических веществ, очевидно, стимулирует развитие планктонных сообществ. Минимальное число видов фитопланктона и довольно низкое — зоопланктона отмечено на небольшой р. Старцеве (длина 13 км), расположенной вдали от крупных населённых пунктов. Для более крупных рек Утря, Пимжа, Дубина характерны средние показатели видового богатства фито- и зоопланктона.

В распределении видов по станциям выявлены следующие особенности: на участках, где сточные воды смешиваются с природными (ст. №2), как правило, число видов планктонных гидробионтов минимальное. Только в некоторых реках активное загрязнение привело к увеличению числа видов: Гдовка, Крупия, Лудонка (только фитопланктон), Дубина (только зоопланктон).

На загрязняемых участках рек Синяя и Пачковка отмечена высокая антропогенная нагрузка, о чем свидетельствуют высокие величины БПК₅ (5 мгО/л и выше), здесь в период летней межени организмы зоопланктона полностью отсутствовали.

Таблица 2

Общее число видов фито- и зоопланктона исследованных участков рек и распределение их по станциям (средние данные за вегетационный сезон)

Река	Фитопланктон				Зоопланктон			
	всего видов	ст. №1	ст. №2	ст. №3	всего видов	ст. №1	ст. №2	ст. №3
Гдовка	65	13	16	10	23	16	18	13
Старцева	22	4	3	5	13	8	6	9
Пимжа	56	8	6	10	14	7	6	9
Пачковка	28	7	8	9	8	3	4	4
Кебца	46	10	8	11	15	7	5	6
Дубина	39	14	7	7	19	10	14	18
Лудонка	34	8	10	5	15	10	7	8
Утря	30	12	9	11	19	11	9	11
Синяя	40	9	8	10	7	7	4	4
Крупия	46	8	19	11	20	10	12	10

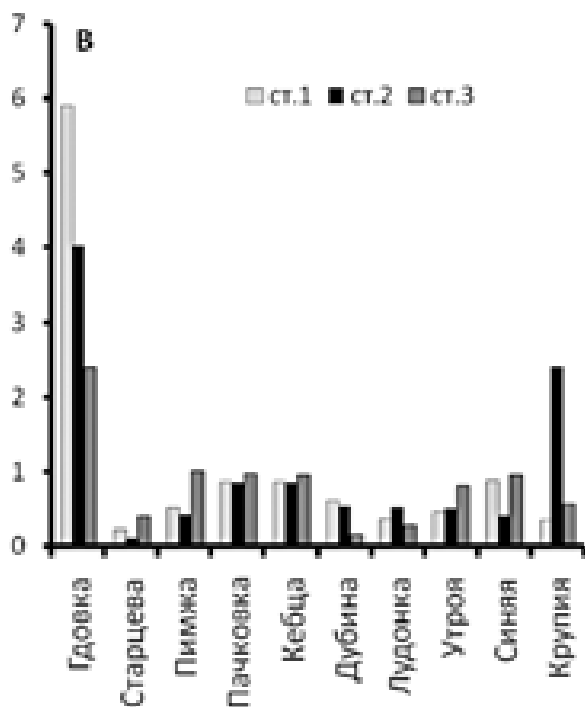


Рис. 2. Среднесезонная биомасса (г/м³) фитопланктона исследованных участков рек.

Количественные показатели планктонных сообществ исследованных участков рек колебались в широких пределах. Максимальные среднесезонные численность и биомасса фитопланктона (782,3 тыс. кл./л и 4,1 г/м³) и зоопланктона (36,1 тыс. экз./м³ и 0,5 г/м³) отмечены в р. Гдовке, минимальное количество водорослей (201,8 тыс. кл./л и 0,18 г/м³) характерно для р. Старцевы, планктонных беспозвоночных для р. Синей (0,14 тыс. экз./м³ и 0,001 г/м³).

Биомасса фитопланктона загрязняемого (ст. №2) участка реки, как правило, ниже условно фоновой (ст. №1), что свидетельствует о снижении интенсивности фотосинтеза, исключение составляют реки Крупия и Лудонка (рис. 2).

По показателям биомассы фитопланктона на фоновой станции большинство исследованных участков рек относятся к олиготрофной категории, за исключением рек Гдовка, Пачковка, Синяя. Сброс недоочищенных сточных вод повышает уровень трофии, что выражено в повышении биомассы водорослей на ст. №3 (ниже источника загрязнения).

Показатели биомассы зоопланктона исследованных участков рек не однозначны.

В ряде случаев для рек: Старцева, Пачковка, Дубина, Лудонка отмечено заметное развитие сообщества (увеличение биомассы) на станции сброса сточных вод (ст. №2), что может соответствовать стадии стимуляции — массовым развитием зоопланктона-фильтраторов в ответ на повышение трофности среды. В некоторых реках (Кебца, Крупия и Гдовка) отмечено снижение биомассы зоопланктона на загрязняемом участке, что может соответствовать стадии угнетения в результате избыточного содержания в воде органики антропогенного происхождения (рис. 3).

В целом изменения количества фито- и зоопланктона на загрязняемой станции по сравнению с фоновой более выражены в маленьких речках и менее заметны в более крупных водотоках (Утроя, Пимжа, Синяя).

Сапробиологический анализ планктонных сообществ позволяет отнести исследованные участки рек к умеренно загрязненным органическим веществом («удовлетворительной чистоты» по комплексной классификации). Индексы сапробности соответствуют III классу качества, бетамезосапробной зоне самоочищения (табл. 3). Величина индекса по фитопланктону, как правило, выше, чем по зоопланктону.

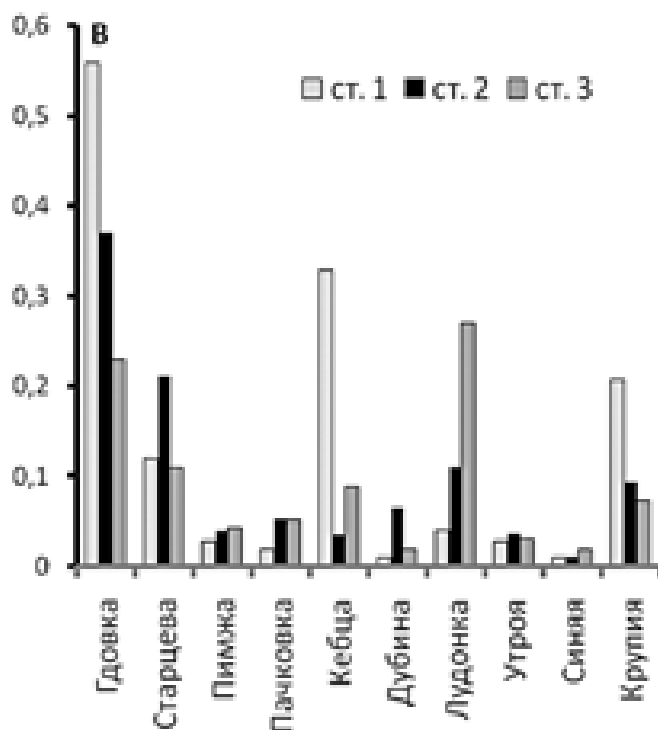


Рис. 3. Среднесезонная биомасса (г/м³) зоопланктона исследованных участков рек.

Таблица 3

Среднесезонные (min-max) индексы сапробности исследованных рек

Река	Индексы сапробности	
	по фитопланктону	по зоопланктону
Гдовка	2,36 (2,31–2,40)	1,59 (1,30–2,02)
Старцева	2,20 (2,10–2,26)	1,64 (1,46–1,78)
Пимжа	2,08 (1,90–2,40)	1,57 (1,55–1,65)
Пачковка	2,22 (2,00–2,60)	2,40 (1,85–2,65)
Кебца	2,01 (1,90–2,12)	2,23 (1,68–2,55)
Дубина	2,50 (2,19–2,48)	1,66 (1,50–1,83)
Лудонка	2,28 (2,12–2,40)	1,52 (1,42–1,58)
Утроя	2,13 (1,96–2,26)	1,67 (1,51–1,98)
Синяя	2,23 (1,98–2,62)	-
Крупия	2,32 (2,01–2,50)	1,68 (1,55–1,95)

Примечание: «-» недостаточное число видов для расчета индекса

Заключение

Таким образом, по структурным показателям фито- и зоопланктона наиболее загрязнёнными реками следует считать Гдовку, Крупию и Синюю. Известно, что структурные особенности планктонных сообществ в реках, определяются, прежде всего, морфометрией и гидрологическими факторами [21]. Как показывают наши данные, на участках рек с активным загрязнением одним из основных факторов, определяющих структуру сообществ, является органическое загрязнение, приводящее к повышению уровня трофии водотока.

В ряде исследований показано, что процесс эвтрофирования рек чаще всего идет гетеротрофным путем [22]. В местах сброса сточных вод происходит снижение интенсивности фотосинтеза фитопланктона, но здесь же отмечается увеличение показателей численности и биомассы животных при снижении их видового богатства и разнообразия. Такая закономерность прослеживается и для большинства исследованных рек Псковско-Чудско-Нарвского бассейна на участках активного загрязнения. Изменения структуры планктонных сообществ исследованных участков наиболее выражены в очень малых реках (длина до 30 км) и наименее заметны в водотоках длиной около 100 км и более.

С позиций концепции экологических модификаций [23] исследованные акватории рек по гидробиологическим показателям находятся в состоянии антропогенного на-

Ключевые слова: малые реки, фитопланктон, зоопланктон, структурные показатели, органическое загрязнение.

пряжения с элементами экологического регресса.

Литература

1. Трифонова И. С. Биоиндикация в лимнологическом мониторинге // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем. СПб.: Ин-т озеровед. РАН, 2007. С. 23-28.
2. Андрушайтис Г. П. О применении экспресс-методов в мониторинге поверхностных вод / Г. П. Андрушайтис, А. Г. Мельберга, В. И. Родионов, П. А. Цимдень // Проблема фоновоего мониторинга состояния природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1984. Вып. 2. С. 103-106.
3. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 2. Карелия и Северо-Запад. Ч. 1. Л.: Гидрометеиздат, 1972. 527 с.
4. ГОСТ 17.1.3.07-82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков.
5. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / Под ред. В. А. Абакумов и др. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 220 с.
6. Водоросли, вызывающие «цветение» водоемов Северо-Запада России. М.: Товарищество науч. изд. КМК, 2006. 367 с.
7. Водоросли. Справочник / Вассер С. П., Кондратьева Н. В., Масюк Н. П. и др. Киев: Наук. думка, 1989. 608 с.
8. Барина С. С. Биоразнообразие водорослей — индикаторов окружающей среды / С. С. Барина, Л. А. Медведева, О. В. Анисимова. Тель-Авив: PiliesStudio, 2006. 498 с.
9. Голлербах М. М. Синезелёные водоросли — Cyanophyta (Определитель пресноводных водорослей СССР; Вып. 2) / М. М. Голлербах, Е. К. Косинская, В. И. Полянский. М.: Наука, 1953. 652 с.
10. Забелина М. М. Диатомовые водоросли (Определитель пресноводных водорослей СССР; Вып. 4) / М. М. Забелина, И. А. Киселёв, А. И. Прошкина-Лавренко, В. С. Шешукова. М.: Наука, 1951. 619 с.
11. Матвиенко А. М. Золотистые водоросли (Определитель пресноводных водорослей СССР; Вып. 3). М.: Наука, 1954. 188 с.
12. Флора водорослей України. Т. I. Синьозелені водорості. Вип. I. Порядок хроококальні / О. В. Коваленко. Киев: ИБ НАН України 2009. 397 с.
13. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция. Л.: Изд-во ГосНИОРХ, 1984. 33 с.

14. Балушкина Е. В. Зависимость между длиной и массой тела планктонных ракообразных / Е. В. Балушкина, Г. Г. Винберг // Экспериментальные и полевые исследования биологических основ продуктивности озер. Л.: ЗИН АН СССР, 1979. С. 58-72.
15. Ruttner-Kolisko A. Suggestions for biomass calculation of plankton rotifers // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 1977. № 8. P. 71-76.
16. Определитель пресноводных беспозвоночных Европейской части СССР. Под ред. Кутиковой Л. А., Старобогатова Я. И. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 510 с.
17. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий / под ред. С. Я. Цалолихина. Т. 1. Низшие беспозвоночные. СПб.: ЗИН РАН, 1994. 395 с.
18. Определитель пресноводных беспозвоночных России. / Под ред. Цалолихина. С. Я. Том 2. Ракообразные. СПб.: ЗИН РАН, 1996. 350 с.
19. Sladeček V. System of water quality from biological point of view // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 1973. Bd. 7. S. 1-218.
20. Охапкин А. Г. История и основные проблемы изучения речного фитопланктона // Бот. журн. 2000. Т. 85. № 10. С. 1-14.
21. Оценка экологического состояния рек бассейна Ладожского озера по гидрохимическим показателям и структуре гидробиоценозов / Под ред. Трифионовой И. С. СПб.: Ин-т озероведения РАН, 2006. 129 с.
22. Алимов А. Ф. Элементы функционирования водных экосистем. СПб. Наука, 2001. 147 с.
23. Абакумов В. А. Основные направления изменения водных биоценозов в условиях загрязнения окружающей среды // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеиздат, 1979. Т. 2. С. 37-48.

D.N. Sudnitsyna, A.V. Cherevichko

INFLUENCE OF ACTIVE POLLUTION ON COMPOSITION AND STRUCTURE OF PLANKTON COMMUNITIES IN SMALL RIVERS OF PSKOVSKO-CHUDSKOE LAKE BASIN

Composition and structure of phyto- and zooplankton of some small rivers in the Pskovsko-Chudskoe (Peipis) Lake basin were studied in areas with active pollution by unrectified wastewater of plants or settlements. It was revealed that one of the main factors determining composition and structure of plankton communities is organic pollution, leading to increased levels of trophic status of a water source.

Key words: small rivers, phytoplankton, zooplankton, structural indicators, organic pollution

ВЛИЯНИЕ **МЕДИ** на ИОННЫЙ ОБМЕН у ОКУНЯ *Perca fluviatilis* L. при ПОРОГОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КАТИОНОВ в ПРЕСНОЙ ВОДЕ

Показано, что минимальные концентрации натрия, калия, кальция, магния в воде, необходимые для поддержания ионного баланса между организмом окуня и средой, составляют 0,0045-0,0051, 0,0128-0,0147, 0,0006-0,0007, 0,0004-0,0005 ммоль/л, соответственно. Добавка раствора меди в экспериментальную среду при пороговых концентрациях ионов усилила в 5 раз потери натрия из организма рыб, не влияя при этом на обмен кальция и магния. Полученные результаты не подтверждают высказываемую в литературе гипотезу о конкуренции ионов меди и кальция за кальциевые насосы в жаберном эпителии гидробионтов.

Введение

Основными источниками поступления ионов меди в природные водоемы являются промышленные комплексы, связанные с добычей и производством цветных металлов. Кроме того, сульфат меди используется как альгицид в борьбе с водорослями, а в аквакультуре с заболеваниями рыб, вызванными простейшими микроорганизмами. В небольших количествах медь является необходимым элементом для нормального протекания многих биохимических процессов в организме животных [1, 2] и растений [3]. Однако при определенных концентрациях ионов меди в водной среде они становятся токсичными для организмов [1, 4, 5]. В природных водоемах концентрация меди колеблется от 0,001 до 0,98 мг/л [6].

В.И. Мартеньянов*,

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

А.С. Маврин, научный сотрудник, ФГБУН Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

Полагают, что тяжелые металлы [7-10], включая ионы меди [11-13], нарушают ионный баланс между организмом и средой, вызывая снижение устойчивости гидробионтов. Анализируя применяемые в этих работах методики было показано [14], что манипуляционные процедуры с объектом в ходе проведения экспериментов вызывали изменения, перекрывающие эффекты изучаемого фактора. В связи с этим, невозможно отделить реакции, обусловленные изучаемым фактором от таковых, которые вызваны манипуляциями с объектом в ходе проведения экспериментов. Механизм влияния тяжелых металлов на организм гидробионтов остается неясным. Нами [14] было дано обоснование простого способа, позволяющего оценить эффект изучаемого фактора, не тревожа животных.

Показано, что токсический эффект неблагоприятных факторов усиливается при снижении минерализации воды [13, 15]. В связи с этим, наибольший повреждающий ущерб наносится водным экосистемам северных широт, имеющих низкую минерализацию воды и наличие промышленных комплексов по добыче цветных металлов. До сих пор остается неясным, какие концентрации меди в воде являются необходимыми для жизнедеятельности гидробионтов, а с каких начинает проявляться токсический эффект. Мы полагаем, что для решения данных проблем повреждающий эффект меди необходимо оценивать у гидробионтов при минимальной минерализации пресной воды.

Цель исследования — изучить влияние ионов меди на ионный баланс между организмом окуня *Perca fluviatilis* и средой при пороговых концентрациях ионов натрия, калия, кальция, магния в пресной воде.

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

Таблица 1

Концентрация катионов в плазме крови окуня и речной воде (р. Ильдь)

Показатель	Плазма, ммоль/л	Содержание катионов в речной воде, ммоль/л	Градиент плазма/среда
Натрий	150,8±0,8	0,3	503
Калий	4,5±0,5	0,05	90
Кальций	3,5±0,09	1,2	3
Магний	0,47±0,08	0.48	1

Материалы и методы исследования

Работа выполнена на окуне *Perca fluviatilis* L. отловленного 03.03.2011 г. в р. Ильдь.

Пробы крови на анализ брали сразу после поимки удочкой, когда исследуемые показатели еще не успевают существенно измениться из-за стресса, вызванного отловом [16]. При взятии проб рыб каудэктомировали, кровь собирали в пробирки и помещали в поролоновый штатив, находящийся в термосе с водой, смешанной со льдом. В лаборатории кровь центрифугировали при 6000 об./мин в течение 15 мин. После этого пипеткой отбирали 0,05 мл плазмы и разводили её в 5 мл бидистиллированной воды.

Другая часть улова доставлялась в лабораторию. Рыбы массой 5-7 г помещались в аквариумы и в течение 10 сут акклиматизировались к лабораторным условиям. После акклиматизации рыб отлавливали, промывали в дистиллированной воде и помещали по 1 особи в отдельные аквариумы, в количестве 10 штук, наполненные по 10 л дистиллированной воды. Свежая дистиллированная вода имела кислую реакцию. Снятие кислотности осуществляли за счет пропускания через воду воздуха в течение 2-3 сут до посадки рыб. Подачу воздуха продолжали в ходе всего эксперимента. Сразу после помещения рыб в индивидуальные емкости из них с суточными интервалами времени отбирали пробы воды для анализа в ней содержания натрия, калия, кальция, магния методом пламенной спектрофотометрии. Спустя 12 сут от начала эксперимента, когда содержание ионов в экспериментальной воде установилось на стабильных уровнях, в каждый аквариум добавили раствор хлористой меди до конечной концентрации 0,16 мг/л. Такая концентрация ионов меди в воде была выбрана для того чтобы получить повреждающий эффект ее действия на организм. После добавки меди через каждый час из аквариумов отбирали про-

бы воды на анализ катионов. Температура воды в аквариумах в ходе эксперимента медленно колебалась между 14 и 15 °С.

Концентрацию натрия и калия в пробах определяли в воздушно-пропановом пламени на спектрофотометре Flaplo-4 («Carl Zeiss», Германия). Содержание кальция и магния определяли в воздушно-ацетиленовом пламени на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-1 («Carl Zeiss», Германия). Концентрация катионов в плазме крови и в пробах воды выражена в ммоль/л. Скорость обмена ионов между организмом рыб и средой рассчитывали по ранее предложенной формуле [14].

Данные обрабатывали статистически. В табл. 1 и на рис. 1 результаты представлены средними значениями и их стандартными отклонениями.

Результаты и их обсуждение

Содержание катионов в речной воде и плазме крови окуня, отловленного в природных условиях, представлены в табл. 1. Наиболее существенные различия между внутренней и внешней средой наблюдались в концентрации ионов натрия и калия.

После помещения рыб в дистиллированную воду в течение первых 5-8 сут наблюдалось постепенное повышение концентрации различных ионов в воде (рис. 1), свидетельствуя об их утечке из организма. Потеря ионов из организма окуней совершалась с начальными скоростями 0,1±0,01, 0,02±0,01, 0,004±0,0006, 0,0011±0,0001 ммоль/100 г сырой массы за 1 ч, соответственно, для натрия, калия, кальция и магния. Наиболее высокие потери наблюдались для натрия, которые были больше в 5, 25 и 91 раз, соответственно, по отношению к калию, кальцию и магнию. Уровень магния начал повышаться в воде на 4 сут и достиг стабильных пороговых значений на 10 сут эксперимента. При этом магний терялся из организма окуня с более низкой скоростью по отношению к другим ионам. Просматривается закономерность — чем выше градиент какого-либо иона между организмом и средой, тем больше скорость потерь.

На 6-10 сут эксперимента содержание натрия, кальция, магния в дистиллированной воде стабилизировалось в узкой зоне концентраций 0,0045-0,0051, 0,0006-0,0007, 0,0004-0,0005 ммоль/л, соответственно (на рис. 1 ограничены сплошными линиями от-

носителю оси абсцисс), указывая на достижение ионного баланса между организмом и средой. Концентрация калия в экспериментальной среде повышалась в течение 12 сут, не достигнув стабильного порогового значения. Пороговые концентрации для ионов кальция и магния близки между собой, но на порядок ниже по сравнению с таковыми для натрия. Хуже всего окунь способен извлекать из воды ионы калия. Требуется более высокие концентрации этого элемента в воде по сравнению с магнием, кальцием и натрием. Минимальные концентрации катионов в воде, при которых достигается ионный баланс между организмом и средой, являются предельными для выживания окуня. При содержании электролитов в воде ниже пороговых, рыбы погибают вследствие обезсоливания организма.

При пороговых концентрациях ионов в воде системы ионной регуляции организма функционируют в предельном режиме. При таких условиях на 12 сут эксперимента в каждый аквариум добавили раствор хлористой меди до конечной концентрации ионов меди в воде 0,16 мг/л (на *рис. 1* отмече-

Ключевые слова: окунь, пороговые концентрации катионов, натрий, калий, кальций, магний, медь

но стрелкой) и затем с интервалами в 1 ч из аквариумов отбирали пробы воды на анализ содержания катионов. Спустя 4 ч погибла 1 особь, а через 6 ч остальные 9 рыб в пределах 20-30 мин.

Ионы меди вызвали резкое усиление утечки натрия из организма окуня с начальной скоростью $0,51 \pm 0,08$ ммоль/100 г час, приводя к повышению концентрации этого элемента в экспериментальной воде (*рис. 1*). Скорость потерь ионов натрия из организма в ответ на действие меди в 5 раз больше по сравнению с таковой, полученной в начале эксперимента при помещении рыб в дистиллированную воду. Эти результаты указывают на то, что растворенные в воде ионы меди вызывают, главным образом, повышение проницаемости жаберного эпителия для натрия, в результате чего усиливается его утечка из организма. Если бы ионы меди ингибировали только натриевые насосы, не оказывая влияния на проницаемость, то скорость утечки натрия из организма была бы равной таковой, полученной при помещении рыб в дистиллированную воду. Отмечается, что ионы меди ингибируют также активный

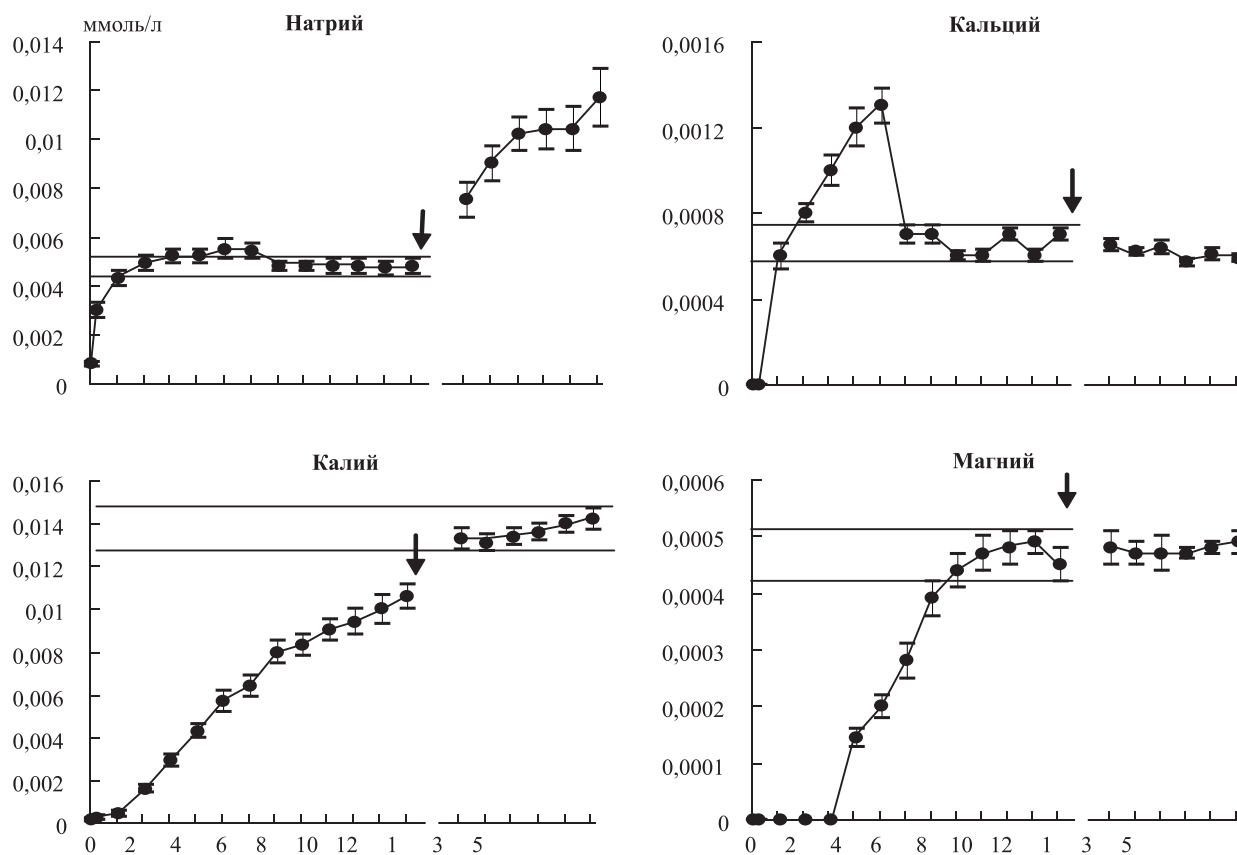


Рис. 1. Динамика обмена ионов между организмом окуня и средой в ответ на помещение рыб в дистиллированную воду и при действии меди. По оси абсцисс — время; ординат — концентрация ионов в среде.

транспорт натрия в жаберном эпителии рыб [12]. Следует отметить, что через 3 ч от начала воздействия защитные системы организма пытались предотвратить утечку натрия. Однако вскоре адаптивные механизмы были истощены, в результате чего наблюдалось дальнейшее усиление выхода натрия из организма перед его гибелью.

Преобладание утечки натрия из организма рыб во внешнюю среду в ответ на действие меди приводит к обессоливанию плазмы крови и тканей. На микижи *Oncorhynchus mykiss* Walbaum было показано, что при концентрации меди в воде 0,55 мкмоль наблюдалось снижение натрия и хлора в плазме крови и тканях рыб [5].

В течение первого часа действия меди утечка калия из организма резко возросла до $0,42 \pm 0,1$ ммоль/100 г час, превышая начальную скорость в дистиллированной воде в 21 раз. В последующий период уровень калия в воде стабилизировался в узкой зоне концентраций 0,013-0,015 ммоль/л, отражая поддержание баланса этого иона между организмом и средой вплоть до гибели животных. Данные свидетельствуют о том, что медь, повысив проницаемость жаберного эпителия для калия, ускорила достижение пороговых значений для этого иона. Остается не ясным, проявился бы эффект меди на обмен калия при его пороговых концентрациях в воде.

После добавки раствора меди в экспериментальную среду содержание кальция и магния в воде оставалось стабильным в ходе опыта, указывая на отсутствие влияния меди на обмен этих двухвалентных ионов между организмом и средой (рис. 1). Получено, что при концентрации меди более 20 мкг/л снижалось поступление кальция в организм семги *Salmo salar* L. [11]. Предположили, что это обусловлено конкуренцией между ионами меди и кальция за кальциевые насосы в жаберном эпителии рыб. Если это имеет место, то должно наблюдаться преобладание утечки кальция из организма над его транспортом вследствие отсутствия захвата определенной части ионов кальция кальциевыми насосами из-за связывания их с медью. В таком случае в воде должна бы повышаться концентрация кальция. Наши данные показывают, что уровень кальция в воде остается стабильным после добавки раствора меди в среду. Это доказывает, что кальциевые насосы полностью компенсируют потери кальция и, следовательно, не принимают

участия в транспорте ионов меди, т.е. ионы меди не конкурируют с ионами кальция за кальциевые насосы.

Другие авторы [17] в ответ на действие меди зарегистрировали усиление потерь ионов кальция из организма кумжи *Salmo trutta* L. Отрицательный баланс ионов кальция между организмом рыб и средой [11, 17], как было показано [14], может вызываться манипуляционными процедурами с объектом во время измерения показателя, а не действием изучаемого фактора. Наши данные, полученные без применения манипуляций с объектом во время взятия проб воды, свидетельствуют об отсутствии какого-либо влияния меди на обмен ионов кальция и магния между организмом рыб и средой.

Таким образом, ионы меди существенно (до 5 раз) увеличивают проницаемость жаберного эпителия к натрию, вызывая его утечку из плазмы крови рыб. В этом случае отходящая от жабр кровь имеет пониженную концентрацию солей. В результате создается осмотический перепад между кровью и внутриклеточной жидкостью, который способствует перемещению воды в ткани, вызывая их разбухание. Можно предполагать, что такие нарушения в конечном итоге могут привести к гибели организма. Возможно также, что ионы меди, проникая через поверхность жаберного эпителия в кровь, оказывают повреждающее действие на биохимические процессы внутри организма. Для выяснения этого необходимо проведение дополнительных исследований.

Заключение

Содержание натрия, калия, кальция, магния в плазме крови окуня, отловленного в природных условиях, поддерживалось на уровнях $150,8 \pm 0,8$, $4,5 \pm 0,5$, $3,5 \pm 0,09$, $0,47 \pm 0,08$ ммоль/л, соответственно. Показано, что минимальные концентрации натрия, калия, кальция, магния в воде, необходимые для поддержания ионного баланса между организмом окуня и средой, составляют 0,0045-0,0051, 0,0128-0,0147, 0,0006-0,0007, 0,0004-0,0005 ммоль/л, соответственно. Добавка раствора меди в экспериментальную среду при пороговых концентрациях ионов вызвала усиление потери натрия из организма рыб, не влияя при этом на обмен кальция и магния. Предложенный метод, исключая манипуляции с гидробионтами, позволяет оценивать эффекты только изучаемых факторов.

1. Алабастр Д. Критерии качества воды для пресноводных рыб / Д. Алабастр, Р. Ллойд. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 344 с.
2. Watanabe T. Trace minerals in fish nutrition / T. Watanabe, V. Viron, S. Satoh // *Aquaculture*. 1997. V. 151. P. 185-207.
3. Островская Л.К. Физиологическая роль меди и основы применения медных удобрений. Киев: УАСХИ, 1961. 285 с.
4. Murai T. Effects of dietary copper on channel catfish / T. Murai, J.W. Andrew, R.G. Smith // *Aquaculture*. 1981. V. 22. P. 353-357.
5. Kamunde C.N. Interaction of dietary sodium chloride and waterborne copper in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): copper toxicity and sodium and chloride homeostasis / C.N. Kamunde, S. Niyogi, C.M. Wood // *Can. J. Fish. Aquatic Sci.* 2005. V. 62. P. 390-399.
6. Руднева Н.А. Тяжелые металлы и микроэлементы в гидробионтах Байкальского региона. Улан-Уде: Мир, 2001. 135 с.
7. Hogstrand C. Effects of zinc on the kinetics of branchial calcium uptake in freshwater rainbow trout during adaptation to waterborne zinc / C. Hogstrand, R.W. Wilson, D. Polgar, C.M. Wood // *J. Exp. Biol.* 1994. V. 186. P. 55-73.
8. Reader J.P. Effects of aluminum and pH on calcium fluxes, and effects of cadmium and manganese on calcium and sodium fluxes in brown trout (*Salmo trutta* L.) / J.P. Reader, R. Morris // *Comp. Biochem. Physiol. C*. 1988. V. 91. № 2. P. 449-457.
9. Rogers J.T. Mechanisms behind Pb-induced disruption of Na⁺ and Cl⁻ balance in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) / J.T. Rogers, M. Patel, K.M. Gilmour, C.M. Wood // *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* 2005. V. 289. R463-R472.
10. Spry D.J. Ion flux rates, acid-base status, and blood gases in rainbow trout, *Salmo gairdneri*, exposed to toxic zinc in natural soft water / D.J. Spry, C.M. Wood // *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 1985. V. 42. № 8. P. 1332-1341.
11. Виноградов Г.А. Обмен кальция и натрия у рыб при вариации концентраций ионов алюминия, меди, кадмия, магния и водорода // *Биол. внутр. вод: Информ. бюл.* 1992. № 91. С. 60-68.
12. Lauren D.J. Effects of copper on branchial ionoregulation in the rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson. Modulation by water hardness and pH / D.J. Lauren, D.G. McDonald // *J. Comp. Physiol. B*. 1985. V. 155. P. 635-644.
13. Sawyer M.D.J. The effect of calcium concentration on the toxicity of copper, lead and zinc to yolk-sac fry of brown trout, *Salmo trutta* L. in soft, acid water / M.D.J. Sawyer, J.P. Reader, R. Morris // *J. Fish Biol.* 1989. V. 35. P. 323-332.
14. Мартемьянов В.И. Методы оценки воздействия неблагоприятных факторов среды на гидробионты по показателям ионного обмена // *Вода: химия и экология*. 2013. № 3. С. 52-63.
15. Виноградов Г.А. Процессы ионной регуляции у пресноводных рыб и беспозвоночных. М.: Наука, 2000. 216 с.
16. Мартемьянов В.И. Стресс как источник ошибок при эколого-физиологических и биохимических исследованиях рыб // *Оценка погрешностей методов гидробиологических и ихтиологических исследований* / Под ред. А.В. Монакова, А.Г. Поддубного. Рыбинск: ИБВВ АН СССР. 1982. С. 124-134.
17. Sayer M.D.J. Effect of six trace metals on calcium fluxes in brown trout (*Salmo trutta* L.) in soft water / M.D.J. Sayer, J.P. Reader, R. Morris // *J. Comp. Physiol. [B]*. 1991. V. 161. P. 537-542.

V.I. Martemyanov, A.S. Mavrin

CUPRUM INFLUENCE ON ION EXCHANGE OF PERCH *Perca fluviatilis* L. UNDER THRESHOLD CONCENTRATIONS OF CATIONS IN FRESH WATER

It was shown that in water minimal concentrations of sodium, potassium, calcium, magnesium required for support of ion exchange between perch organism and environment are 0.0045-0.0051, 0.0128-0.0147, 0.0006-0.0007, 0.0004-0.0005 mmol/L, respectively. Addition of cuprum solution to experimental medium with threshold ions concentrations increased sodium losses from fish organism but did not affect on calcium and magnesium exchange. Obtained results do not prove given in literature hypothesis on cuprum and calcium competition for calcium pumps in branchial epithelia of hydrobionts.

Key words: perch, threshold concentrations of cations, sodium, potassium, calcium, magnesium, cuprum

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗМЕНЧИВОСТИ ВОД ЗАЛИВА АНИВА по СОДЕРЖАНИЮ ПИГМЕНТОВ ФИТОПЛАНКТОНА

На основе данных 2003–2012 гг. о составе и содержании пигментов фитопланктона (хлорофиллов *a*, *b*, *c*, феофитина *a* и каротиноидов) в воде зал. Анива изучена их пространственно–временная изменчивость и дана оценка современного экологического состояния залива.

Введение

Залив Анива — важный рыбопромысловый район о. Сахалин, являющийся местом нагула и нереста промысловых видов рыб и беспозвоночных. В связи с реализацией проектов по освоению морских нефтегазовых месторождений в последнее десятилетие существует опасность негативного воздействия на состояние экосистемы залива и необходимость оценки ее современного состояния. Чувствительность к загрязнению и высокая скорость воспроизводства позволяют использовать фитопланктон в качестве инструмента для своевременного выявления признаков нарушения экологического равновесия и предотвращения негативных последствий. Сходство и одновременное участие пигментов фитопланктона и органических веществ в продукционно–деструкционных процессах свидетельствует о синхронности гидрологических и биологических процессов и придает фитопигментам значение интегральных экосистемных показателей [1–4].

Комплексные исследования вод зал. Анива, включающие определение концентрации хлорофилла *a* (**Хл *a***), основного пигмента фитопланктона, впервые были проведены

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

Е.М. Латковская,
кандидат биологических наук,
заведующий Отделом исследований среды и мониторинга антропогенного воздействия,
ФГУП Сахалинский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии

в 2001–2002 гг. [5, 6]. Хл *a* — один из важнейших и широко используемых в практике морских исследований показатель биомассы и продуктивности фитопланктона. Сведения о других фотосинтетических пигментах ограничиваются кратким сообщением о диапазоне величин, сезонном ходе и вкладе каждого пигмента в их суммарное содержание [7]. Между тем, пигментные характеристики (содержание каротиноидов (**К**), хлорофиллов *b* и *c* (**Хл *b*** и **Хл *c***), феофитин *a* (**Ф *a***), соотношение основного и вспомогательных фитопигментов) также обладают значительной информативностью. Продукты деградации хлорофиллов могут быть показателями выедания планктона, формирования детрита и функционирования бактериального сообщества, поступления растительных остатков с водосборной территории и из донных отложений [8, 9]. Соотношения пигментов дают представление о таксономическом составе и физиологическом состоянии сообщества водорослей [10–12].

С началом дноуглубительных работ в районе сооружения причальных устройств и строительства завода по сжижению природного газа (**СПГ**) в северо–восточной прибрежной части залива в 2003 г. и по настоящее время, наряду с Хл *a*, в водах залива определяли содержание комплекса фитопигментов (Хл *b*, Хл *c*, **К**, **Ф *a***).

Цель работы — обобщить полученные в разные годы данные по содержанию пигментов фитопланктона, изучить их пространственно–временную изменчивость и оценить современное экологическое состояние вод залива Анива.

*Адрес для корреспонденции: koreneva@sakhniro.ru

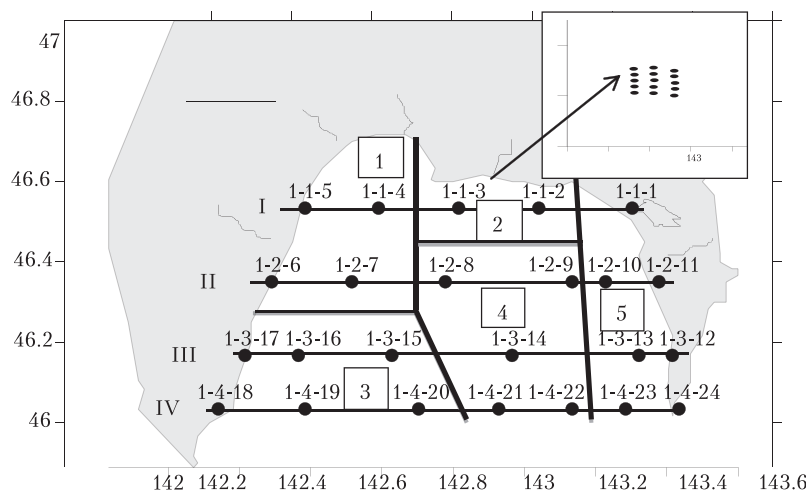


Рис. 1. Схема станций отбора проб в заливе Анива в 2003 г. (в правом верхнем углу) и 2005–2012 гг.

Материалы и методы исследования

Материалом для работы послужили результаты сезонных исследований содержания пигментов фитопланктона в воде зал. Анива на 24 станциях 4-х стандартных океанологических разрезов, а также в прибрежной его части в районе строительства завода СПГ, полученные на НИС «Дмитрий Песков» в период с 2003 по 2012 гг.

В данной работе воспользовались районированием акватории залива по характерным особенностям океанологических условий и годового хода температуры воды на стандартных станциях, а также с учетом сезонного характера распределения планктонных организмов [13]. В связи с невозможностью работы судна

Таблица 1

Основные сведения об экспедиционных исследованиях

Год	Дата проведения	Месяц	Число станций	Число проб	Определяемые пигменты
2003	15–22	IV	15	44	Хл <i>a</i> , Хл <i>b</i> , Хл <i>c</i> , К, Ф
	10–18	VI	15	36	
	2–19	VIII	15	15	
	25–27	X	15	36	
	25–27	XI	15	36	
2005	25–26	V	16	31	
2007	18–20	VII	21	41	
2009	24–29	IV	24	94	
	5–7	VI	24	82	
	3–7	VII	24	83	
	29–01	VIII–IX	23	46	
	10–13	X	24	67	
2012	4–10	V	21	61	
	3–7	VII	24	86	

в мелководном северо–западном районе залива участки 1 и 2 были объединены в один — участок 1, а с целью более детального изучения вод вблизи завода СПГ участок 4 разбит на участки 4 и 2. Схема станций отбора с расположением стандартных разрезов и выделенных участков, с проведенными между ними условными границами, представлена на *рис. 1*. Сведения об экспедиционных исследованиях приведены в *табл. 1*.

Отбор проб осуществляли с помощью батометров. Подготовку для анализа и содержание пигментов определяли согласно ГОСТ 17.1.04.02–90 [14]. Пробы воды объемом 2 л фильтровали через стекловолоконные фильтры типа GF/F. В работе использовали данные, охватывающие фотическую зону, границу которой рассчитывали, исходя из утроенной глубины прозрачности по диску Секки [15]. Относительная прозрачность изменялась от 8–10 м на мелководных станциях северных прибрежных участков в октябре до 15–18 м на глубоководных станциях центрального и юго–восточного участков в апреле.

Изменение структуры вод оценивали по акватории, в сезонном и межгодовом аспекте по изменениям коэффициентов корреляции между рядами данных содержания и состава пигментов водорослей. Анализ проводили для пигментных характеристик отдельных станций и осредненных значений в пределах выделенных участков за каждый срок наблюдения. Исходные данные включали абсолютные концентрации фитопигментов (Хл *a*, Хл *b*, Хл *c*, их сумму — Хл (*a+b+c*), продукт деградации Хл *a* — Ф *a*, чистый хлорофилл без продуктов его деградации — Хл *a_с*, сумму феофигментов с чистым Хл (Хл *a_с*+Ф *a*), К), и относительные пигментные характе-

ристики (процентный вклад Хл *a*, *b* и *c* в их сумме (Хл *a*, %, Хл *b*, %, Хл *c*, %), процентный вклад феопигментов в сумме с чистым Хл (*Ф a*, %), отношение *K* и Хл в виде пигментного индекса (**ПИ**) E_{480}/E_{664}). Оценку степени сопряженности между варьирующими признаками проводили по [16].

Результаты и их обсуждение

Количественные показатели полученных значений Хл *a* значительно варьировались в периоды исследований (табл. 2), но согласовывались с полученными ранее данными [5, 6].

Сезонная динамика Хл *a* характеризовалась выраженным максимумом концентраций в апреле, который находился в пределах отмеченных ранее величин и составлял в среднем 3,81 и 4,62 мкг/дм³ в 2003 и 2009 гг., соответственно (табл. 2, рис. 2). Для периода с июня по октябрь 2009 г. был характерен относительно низкий уровень пигмента и незначительная его временная изменчивость, тогда как в аналогичный период 2003 г. в районе завода СПГ наблюдался заметный рост концентрации Хл *a* в октябре. Это свидетельствует о некотором отличии в развитии фитопланктона между глубоководной и мелководной частями залива, что связано с наибольшим влиянием речных вод на его прибрежную часть [13].

Результаты исследований показывают, что Хл *a* во все периоды составлял основную часть суммарной концентрации пигментов. Так, в апреле во время активной вегетации водорослей доля его от суммы Хл в большинстве случаев изменялась в диапазоне 60–90 % (рис. 3). Относительное содержание Хл *b*, индикатора зеленых и некоторых эвгленовых водорослей, было невысоко (0–10 %). Вклад Хл *c*, индикатора диатомовых и золотистых водорослей, был высоким и преимущественно находился в интервале 20–40 % от суммы Хл. Высокая доля Хл *a* и Хл *c* в этот период была обусловлена составом фитопланктона до 99% состоящего из диатомовых водорослей [7]. Содержание продукта деградации составляло 20–40 % от суммарного содержания с Хл *a* (рис. 3). Значения ПИ (2,75–3,0 и ниже) свидетельствовали об активном росте фитопланктона и его хорошей обеспеченности минеральным питанием (рис. 4) [17, 18].

В период сезонного минимума июнь–август активности фитопланктона доля Хл *a* и Хл *c* уменьшалась до 50–80 и 10–30 %, соответственно.

Таблица 2

Содержание Хл *a* в фотической зоне зал. Анива в 2003–2012 гг., мкг/дм³

Год, месяц	Пределы изменения	Среднее с ошибкой
2003, IV	0,06–12,14	3,81±0,42
2003, VI	0,08–10,65	1,75±0,37
2003, VIII	0,01–3,08	0,57±0,10
2003, IX	0,02–4,29	1,30±0,13
2003, XI	0,28–1,12	0,57±0,04
2005, V	0,18–1,87	0,59±0,07
2007, VII	0,09–2,55	0,74±0,07
2009, IV	0,31–27,32	4,62±0,51
2009, VI	0,21–2,96	0,72±0,07
2009, VII	0,24–2,24	1,08±0,06
2009, VIII–IX	0,29–3,40	1,03±0,09
2009, X	0,06–4,33	0,83±0,08
2012, V	0,37–12,65	2,69±0,35
2012, VII	0,21–3,68	1,05±0,09

соответственно. Количество Хл *a* увеличилось и составляло, в основном, 10–30 %, достигая в 2003 г. в прибрежном районе 40 %. Содержание *Ф a* изменялось в широком диапазоне 20–80 %, указывая на его заметное влияние, особенно в прибрежье (рис. 3). Значения ПИ (в основном более 2,75–3,0) свидетельствовали об угнетенном состоянии водорослей (рис. 4) [17, 18].

С августа наблюдался рост доли Хл *a* и в октябре его вклад составлял 60–90 % и выше от суммы Хл (рис. 3). Вклад Хл *b* и Хл *c* уменьшался до 0–20 %, доля *Ф a* в большинстве случаев составляла 30–40 %, хотя в мелководном районе в 2003 г. влияние его было гораздо значительнее. В прибрежье доля Хл *b* осенью также была несколько выше, очевидно, за счет поступления пигмента в залив с органическими веществами с водосборной территории и из донных отложений. Значения ПИ свидетельствовали о некотором повышении активности водорослей осенью в глубоковод-

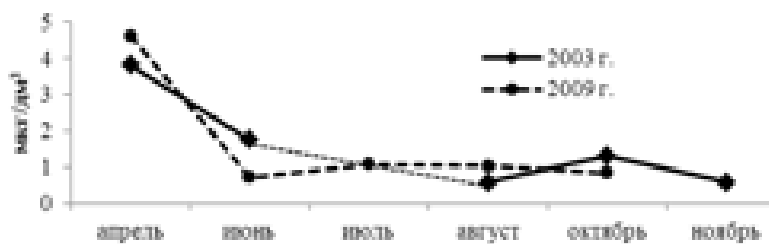


Рис. 2. Сезонный ход Хл *a* в водах зал. Анива в 2003 и 2009 гг.

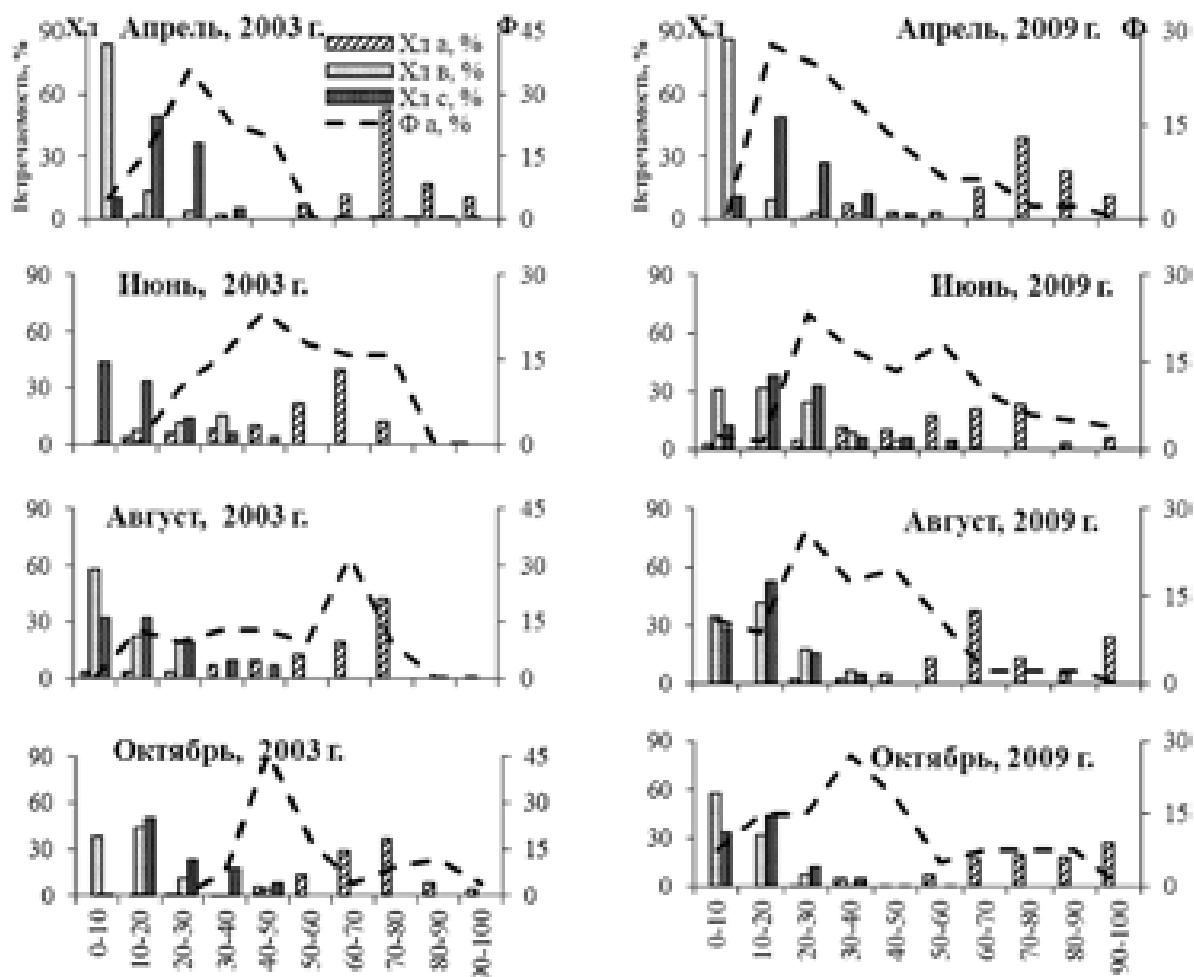


Рис. 3. Гистограммы сезонного распределения некоторых относительных пигментных характеристик по интервалам величин в 2003 и 2009 гг. (Хл *a*, Хл *b*, Хл *c* и Ф *a*).

ной части залива (около 30 % случаев в диапазоне 2,5–2,75) и в прибрежье (рис. 4) (45 % случаев в диапазоне 2,5–3,0).

Для выявления синхронности пространственно-временной изменчивости сгруппированные по отдельным периодам данные абсолютного и относительного содержания пигментов для всех станций были проанализированы на наличие связи между ними. Наличие значимой положительной корреляционной связи между рядами абсолютных содержаний пигментов (Хл *a*, Хл *c*, Хл *a_c*, Ф *a*, К, Хл (*a*+*b*+*c*), Хл *a_c*+Ф) наблюдалось для всех исследованных периодов ($r = 0,35–0,99$ при $p < 0,05$). Наиболее сильная связь между всеми характеристиками отмечена для апреля 2009 г. ($r = 0,83–0,99$ при $p < 0,05$, $n = 94$) и мая 2012 г. ($r = 0,91–0,98$ при $p < 0,05$, $n = 61$), а для связи между Хл *a* и Хл *c* коэффициент корреляции достигал максимальных величин ($r = 0,95–0,99$). Заметное снижение всех связей абсолютных характеристик наблюдалось в июле–августе ($r = 0,43–0,96$). Тесная отрицательная корреляция ($r = -0,64–-0,92$ при $p < 0,05$) отмечена во все периоды и для соотношений пигментов (Хл *a*, %, Хл *b*, %, Хл *c*, %, Ф, %). Практически всегда, кроме

единичных периодов (апрель 2003 и 2009 гг. и май 2012 гг.), отсутствовала связь между Хл *b* и абсолютными значениями остальных пигментных характеристик, а связь между Хл *b*, % и другими относительными характеристиками была наиболее слабой. Невысокая вариабельность показателей в корреляционном анализе свидетельствует о постоянстве состава исследуемого комплекса фитопигментов в заливе. Наиболее тесная корреляционная связь абсолютных и относительных значений Хл *a* и Хл *c* в апреле–мае может свидетельствовать о едином источнике их поступления в залив, которым, по всей видимости, являются диатомовые водоросли, всесезонно доминирующие в составе фитопланктона [7, 19]. Именно поэтому при снижении биомассы диатомовых и возрастании доли других отделов водорослей в июле–августе наблюдается ослабление корреляционной зависимости между Хл *a* и Хл *c*, а также усиление связи между Хл *b*, % и остальными пигментными характеристиками.

Пространственные различия, отмеченные ранее для Хл *a* [5, 6], прослеживаются и в данной работе, особенно ярко проявляясь весной. Так, наибольшие

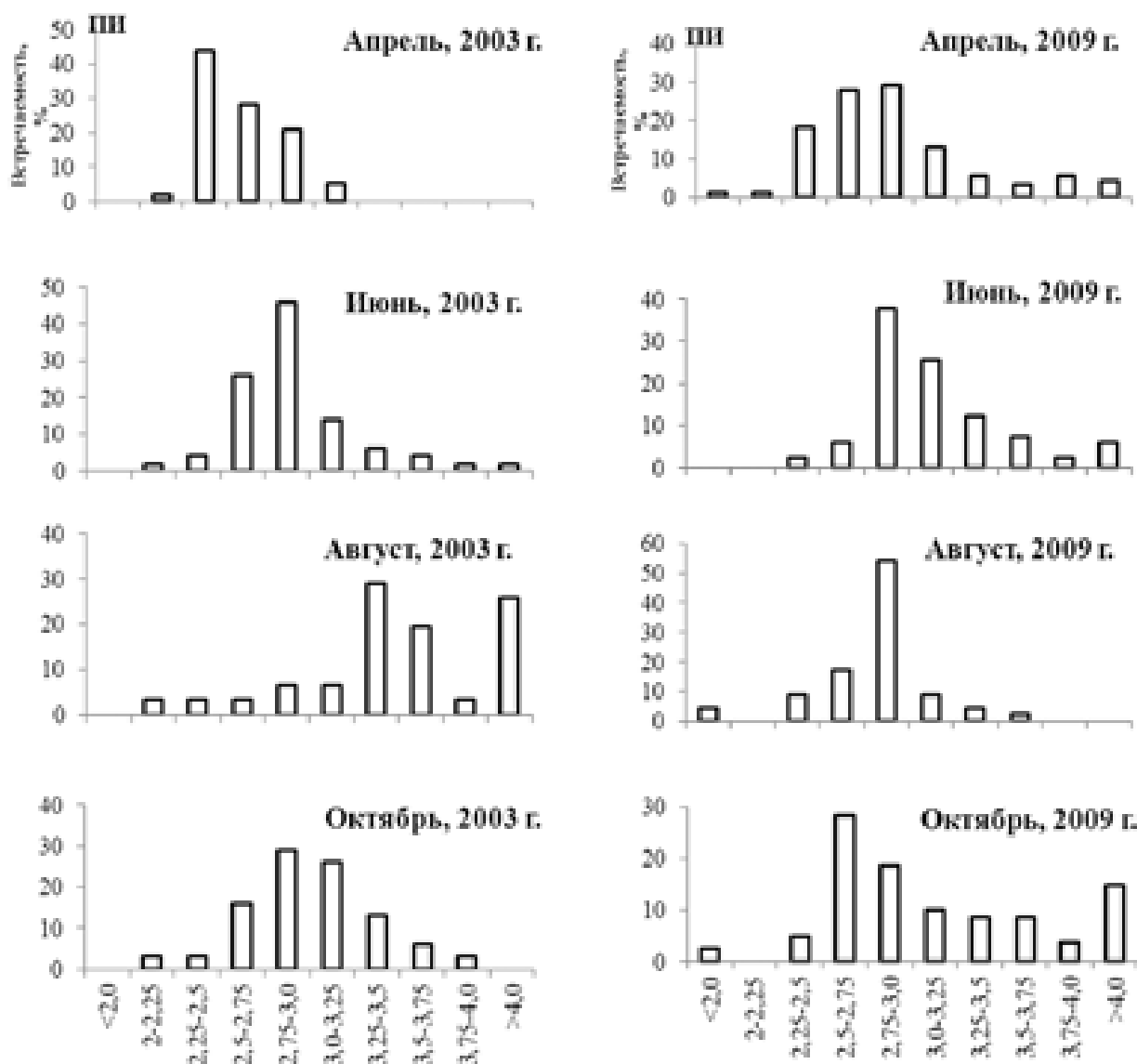


Рис. 4. Гистограммы сезонного распределения величины ПИ (E_{480}/E_{664}) по интервалам величин в 2003 и 2009 гг.

концентрации основного пигмента в апреле 2009 г. и в мае 2005 г. в среднем наблюдались в юго-западной части залива (участок 3) и в его центральной наиболее глубоководной части (участок 4) (табл. 3). В мае 2012 г., характеризующемся аномально высокой температурой и соленостью воды [20] и, очевидно, поэтому значительно отличающегося от аналогичного периода 2005 г., повышенные концентрации Хл *a* в среднем отмечались в северо-восточной части залива (участок 2) и вдоль западного его побережья (участок 5). В июне–августе изменчивость концентрации по акватории была незначительной. В октябре при общем невысоком уровне фитопигментов отличия вновь становились существенными — среднее значение концентрации для юго-западной части залива (участок 3) значительно (в 4,6 раза) превосходило таковое для прибрежной части (участок 2) (табл. 3).

Для выявления пространственно-временной изменчивости пигментного комплекса проведен корреляционный анализ исходных данных, осредненных в пределах выделенных участков. Наиболее высокие коэффициенты корреляции получены между рядами, состоящими из показателей абсолютного содержания пигментов. Из табл. 4 видно, что значимое отличие характерно только для вод 1 и 4 участков в апреле 2009 г. и июле 2012 г. Индивидуальность водных масс гораздо заметнее при сравнении связи соотношения пигментных характеристик. Наиболее низкие коэффициенты корреляции ($r = 0,48–0,80$) между участками были отмечены в апреле–мае, что свидетельствует о наибольших различиях водных масс в весенний период (табл. 5). Так, более других различались воды 1 и 2 участков от остальной водной массы залива в апреле 2009 г. и мае 2005 г., соответственно.

Таблица 3

Содержание Хл *a* в водах зал. Анива по участкам, мкг/дм³ (в числителе — пределы изменения, в знаменателе — среднее)

Год, месяц	1 участок	2 участок	3 участок	4 участок	5 участок
2005, V	0,23–0,85 0,52	0,21–0,55 0,31	0,18–1,87 1,09	0,20–0,88 0,60	0,20–0,78 0,39
2007, VII	0,29–1,61 0,84	0,28–1,53 0,74	0,09–1,99 0,76	0,15–1,81 0,66	0,18–2,55 0,73
2009, IV	0,31–4,01 1,14	0,95–10,54 3,33	0,44–17,31 6,83	1,48–27,32 7,45	0,40–19,37 4,37
2009, VI	0,33–2,23 0,84	0,36–1,14 0,69	0,21–2,96 0,64	0,26–1,89 0,69	0,25–2,79 0,72
2009, VII	0,84–2,24 1,45	0,24–1,62 0,94	0,49–2,00 1,11	0,39–1,97 0,95	0,18–1,78 0,94
2009, VIII–IX	0,74–2,97 1,33	0,42–1,25 0,76	0,29–3,40 0,94	0,33–2,01 0,92	0,30–2,56 1,18
2009, X	0,08–2,51 0,90	0,06–0,70 0,31	0,24–4,33 1,42	0,17–1,32 0,83	0,20–2,03 0,92
2012, V	1,11–3,15 2,14	1,47–5,64 3,20	0,82–2,70 1,75	0,77–3,16 1,97	0,37–12,65 4,41
2012, VII	0,30–3,68 1,13	0,39–2,22 1,12	0,28–2,22 0,96	0,21–3,31 0,93	0,31–3,47 1,08

Таблица 4

Коэффициенты корреляции между абсолютными содержаниями фитопигментов для различных районов залива в отдельные периоды наблюдений при $n = 31-94$

Сравниваемые участки	2005 г.	2007 г.	2009 г.					2012 г.	
	V	VII	IV	VI	VII	VIII–IX	X	V	VII
1 и 2	1,00*	1,00	0,82	0,99	1,00	0,99	1,00	0,92	0,94
1 и 3	1,00	0,90	0,79	0,97	1,00	1,00	1,00	0,99	0,91
1 и 4	1,00	0,96	0,74	0,98	1,00	0,92	1,00	1,00	0,76
1 и 5	1,00	0,95	0,84	0,99	1,00	0,93	1,00	0,97	0,92
2 и 3	1,00	0,92	1,00	0,95	1,00	0,99	1,00	0,95	0,98
2 и 4	1,00	0,98	1,00	0,96	1,00	0,92	1,00	0,93	0,81
2 и 5	1,00	0,97	1,00	0,98	1,00	0,99	1,00	0,90	1,00
3 и 4	1,00	0,98	1,00	0,99	1,00	0,94	1,00	1,00	0,91
3 и 5	1,00	0,97	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,93	0,99
4 и 5	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	0,94	1,00	0,95	0,86

Примечание: *выделенные корреляции значимы на уровне $p < 0,05$.

Существенные отличия этих участков по пигментам, очевидно, связаны с особенностями океанологических условий и состава фитопланктона, формирующимися за счет наибольшей мелководности и влияния речных вод. Высокие коэффициенты корреляции в июне–октябре свидетельствуют об относительной однородности сравниваемых водных масс в этот период.

Для изучения пространственной изменчивости вод был проведен корреляционный анализ между рядами отдельных пигментных характеристик для выделенных участков на примере данных 2009 г., наи-

более полно охватывающих вегетационный период. Наибольшая синхронность в изменчивости большинства пигментных характеристик отмечена между данными, характеризующими 3 и 5, а также 4 и 5 участки ($r = 0,89-1,00$) (табл. 6), что свидетельствует о том, что воды этих участков более или менее однородны по многим параметрам. В большинстве вариантов сравнения данных, относящихся к 1 участку, коэффициенты корреляции были незначимы (табл. 6), что свидетельствует о своеобразии участка и значительном его отличии от сравниваемых. Особенно низкие коэффициенты получены для соотношений

Таблица 5

Коэффициенты корреляции между относительными содержаниями фитопигментов для различных районов залива в отдельные периоды наблюдений при $n = 31-94$

Сравниваемые участки	2005 г.	2007 г.	2009 г.					2012 г.	
	V	VII	IV	VI	VII	VIII-IX	X	V	VII
1 и 2	0,80	1,00*	0,61	0,99	0,99	0,99	0,97	0,99	1,00
1 и 3	0,88	0,96	0,55	0,89	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99
1 и 4	0,84	0,99	0,54	0,97	0,95	0,92	0,99	1,00	0,88
1 и 5	0,91	0,96	0,68	0,97	0,94	0,99	0,99	1,00	0,99
2 и 3	0,48	0,97	0,98	0,87	0,98	0,99	0,94	1,00	0,99
2 и 4	0,51	1,00	0,99	0,96	0,97	0,92	0,95	0,99	0,87
2 и 5	0,63	0,96	1,00	0,95	0,96	0,99	0,97	0,99	0,99
3 и 4	0,97	0,98	1,00	0,97	0,97	0,94	1,00	1,00	0,94
3 и 5	0,96	1,00	0,98	0,97	0,97	1,00	0,99	0,99	1,00
4 и 5	0,98	0,97	0,98	1,00	1,00	0,94	0,99	1,00	0,92

Примечание: *выделенные корреляции значимы на уровне $p < 0,05$.

пигментов. Так как показатели относительного содержания пигментов обусловлены таксономической принадлежностью и физиологическим состоянием водорослей [12], то очевидно, что все участки в той или иной степени отличаются друг от друга по видовому составу планктона.

Глубина фотического слоя в разные периоды исследований была неодинакова на выделенных нами участках. Так, в апреле в глубоководной части залива (участки 3–5) продукционные процессы (до 110 % нас. кислородом) наблюдались до нижней границы фотической зоны (50 м) и были приурочены

к высоким уровням Хл *a* (до 14,80 мкг/дм³). Ниже, вплоть до 60–70 м, также обнаруживались высокие концентрации Хл *a* (до 2,0 мкг/дм³), что можно объяснить заносом клеток фитопланктона в глубинные слои в результате микроциркуляций. В остальные периоды глубина деятельного слоя не превышала 30 м. С целью нахождения связи между пространственным распределением пигментных характеристик и глубиной, была проанализирована изменчивость средних значений отдельных пигментных характеристик в общем для всех периодов слое (0–30 м). Выяснилось, что различия между участками

Таблица 6

Коэффициенты корреляции между рядами пигментных характеристик для различных районов зал. Анива в 2009 г. в фотическом слое ($n = 372$)

Сравниваемые участки	Хл <i>a</i>	Хл <i>b</i>	Хл <i>c</i>	Хл (<i>a+b+c</i>)	Хл <i>a</i> _ч	Ф	К	Хл <i>a</i> _ч +Ф	Хл <i>a</i>	Хл <i>b</i>	Хл <i>c</i>	Ф	ПИ
	мкг/дм³								%				
1 и 2	0,24	0,99*	0,60	0,11	-0,27	0,97	0,12	0,49	0,02	0,46	0,67	0,34	0,71
1 и 3	0,15	0,19	0,51	-0,19	-0,36	0,97	-0,15	0,40	0,07	0,27	0,25	-0,27	0,01
1 и 4	0,14	0,71	0,53	-0,15	-0,37	0,94	-0,13	0,41	0,02	0,48	0,02	-0,57	0,41
1 и 5	0,19	0,11	0,51	-0,16	-0,31	0,95	-0,10	0,43	0,18	0,39	0,35	-0,18	0,26
2 и 3	0,98	0,32	0,98	0,93	0,96	1,00	0,88	0,97	0,45	0,72	-0,50	-0,04	0,05
2 и 4	0,99	0,80	0,99	0,95	0,98	0,99	0,92	0,99	0,83	0,98	-0,69	-0,22	0,64
2 и 5	0,99	0,22	0,99	0,94	0,97	0,99	0,91	0,98	0,77	0,93	-0,46	-0,06	0,18
3 и 4	1,00	0,81	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00	0,81	0,83	0,76	0,89	0,68
3 и 5	1,00	0,93	1,00	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00	0,87	0,80	0,94	0,90	0,89
4 и 5	1,00	0,70	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	0,98	0,96	0,81	0,91	0,52

Примечание: *выделенные корреляции значимы на уровне $p < 0,05$.

Таблица 7

Коэффициенты корреляции между рядами пигментных характеристик для различных районов зал. Анива в слое 0–30 м в апреле 2009 г. (n = 94)

Сравниваемые участки	Хл <i>a</i>	Хл <i>b</i>	Хл <i>c</i>	Хл (<i>a+b+c</i>)	Хл <i>a</i> _ч	Φ	К	Хл <i>a</i> _ч +Φ	Хл <i>a</i>	Хл <i>b</i>	Хл <i>c</i>	Φ	ПИ
	мкг/дм³								%				
1 и 2	1,00*	0,77	0,80	0,79	0,79	1,0	0,91	0,95	0,92	0,92	0,80	0,85	0,56
1 и 3	1,00	0,99	0,97	0,96	0,95	0,10	0,90	0,84	0,88	-0,57	0,97	1,00	0,91
1 и 4	1,00	0,77	0,75	0,90	0,92	0,94	0,97	0,98	0,71	0,19	0,75	0,83	-0,56
1 и 5	1,00	0,65	0,68	0,72	0,84	0,92	0,91	0,93	0,92	0,50	0,68	0,98	0,55
2 и 3	1,00	0,66	0,61	0,66	0,67	0,16	0,63	0,63	0,82	-0,63	0,61	0,87	0,60
2 и 4	1,00	0,66	0,91	0,95	0,95	0,91	0,97	0,98	0,44	0,43	0,91	0,67	-0,23
2 и 5	1,00	0,98	0,93	0,96	0,95	0,92	0,95	0,96	0,72	0,77	0,93	0,93	0,56
3 и 4	1,00	0,71	0,61	0,85	0,87	-0,24	0,78	0,77	0,39	-0,65	0,61	0,78	-0,17
3 и 5	1,00	0,52	0,52	0,75	0,81	-0,09	0,70	0,71	0,92	-0,21	0,52	0,98	0,85
4 и 5	1,00	0,59	0,99	0,98	0,98	-0,90	0,98	0,98	0,70	0,33	0,99	0,95	0,36

Примечание: *выделенные корреляции значимы на уровне $p < 0,05$.

в этом слое, хотя и менее заметны по сравнению с фотическим слоем, тем не менее, хорошо прослеживаются. Наименьшей связью с остальной акваторией характеризовался 3-й участок, наибольшее сходство (практически по всем характеристикам) отмечалось для участков 1 и 2 (табл. 7). Принимая во внимание максимальный вклад одного фактора (73 % от суммарной дисперсии), влияющего на изменчивость фитопигментов, становится очевидным, что этим фактором является глубина с оптимальным набором условий (освещенность, температура, концентрация биогенных элементов и пр.) для развития фитопланктона. Именно поэтому глубины расположения максимумов концентрации фитопигментов различаются по периодам исследований и по участкам залива. Отличие 3 участка (ст. 15) от остальных участков в апреле обусловлено заглублением до 50 м максимальных концентраций пигментных характеристик (рис. 5, а–в). В период сезонного минимума в условиях сформированного почти на всей акватории слоя температурного скачка с верхней границей в слое 6–15 м [21], препятствующего поступлению минеральных солей из глубинных слоев, максимум содержания пигментов смещался на глубину, преимущественно, 10 м (рис. 5, г–е). Осенью верхняя граница термоклина находилась в слое 10–40 м, максимальные концентрации пигментов смещались на глубину 10–30 м (рис. 5, ж–к).

Для изучения временной изменчивости вод был проведен анализ между рядами отдельных пигментных характеристик для раз-

Ключевые слова: залив Анива, фотосинтетические пигменты, фитопланктон

личных периодов вегетации фитопланктона, а также для лет, различающихся по гидрометеорологическим условиям. Исходные данные были сгруппированы по участкам и по периодам исследований. В большинстве сравниваемых вариантов коэффициенты корреляции были незначимы, что свидетельствует о значительной изменчивости картины пространственного распределения в разные сроки, а также может быть признаком своеобразия акватории залива в конкретный период времени. Только между данными, полученными в апреле и июне 2009 г., отмечена значимая отрицательная связь для абсолютных содержаний Хл *a*, Хл (*a+b+c*), Хл *a_ч* и К, а также для относительного содержания Хл *b* (-0,88 – -0,96 при $p < 0,05$ и $n = 48$). Отрицательные значения величин связи свидетельствуют о том, что повышенным уровням перечисленных пигментных характеристик на акватории залива в апреле соответствует синхронный спад значений в июне, связанный со значительным ослаблением процессов фотосинтеза в этот период.

Заключение

Впервые изучено содержание, сезонный ход и пространственное распределение Хл *b*, Хл *c*, Ф *a* и К на акватории зал. Анива.

По результатам исследований 2003–2012 гг. для сезонного хода абсолютных концентраций пигментов характерен весенний пик в апреле, низкий уровень и незначительная

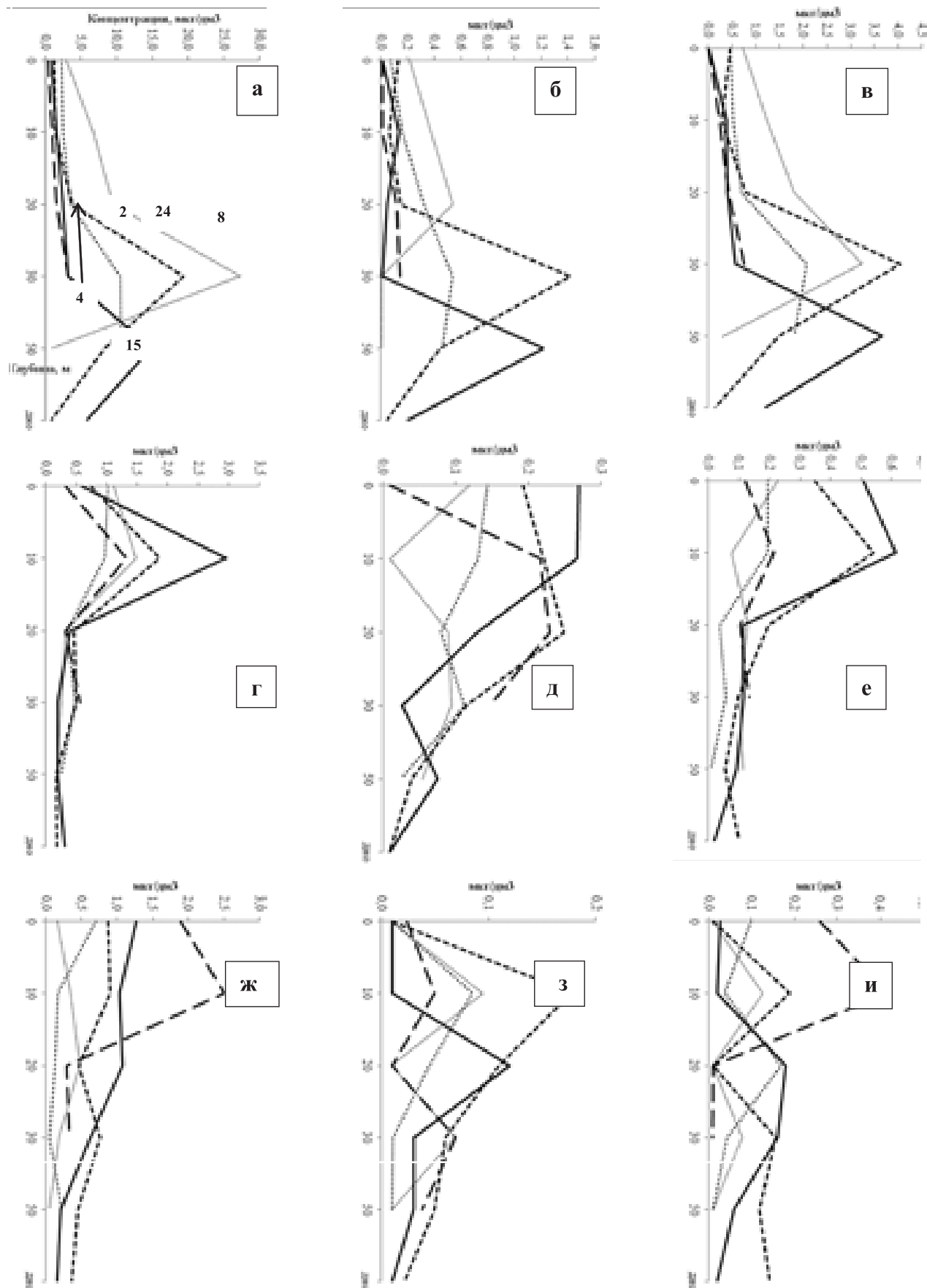


Рис. 5. Вертикальная изменчивость концентрации Хл *a* (а, г, ж), Хл *b* (б, д, з) и Хл *c* (в, е, и) в водах зал. Анива на отдельных станциях (апрель, июнь и октябрь 2009 г., соответственно).

изменчивость в период с мая по октябрь. Некоторый подъем их количества осенью в прибрежной части залива связан со своеобразием участка, подверженного наибольшему влиянию речных вод.

Содержание Хл *a* изменялось в пределах от 0,01 до 27,32 мкг/дм³. Среднее значение концентрации в период активной вегетации фитопланктона в целом для акватории залива было несколько выше (4,62 мкг/дм³) по сравнению с таковым для прибрежной его части (3,81 мкг/дм³) и сопоставимо с полученными в более ранних исследованиях величинами.

В период максимума сезонного развития фитопланктона доля Хл *a* составляла 60–90 % от суммарного количества пигментов, Хл *b* — 0–10 %, Хл *c* — 20–40 %. Содержание Ф *a* не превышало 20–40 %. В период минимума сезонной активности водорослей доля Хл *a* и Хл *c* уменьшалась до 40–80 % и 20–30 %, соответственно, Хл *b* увеличивалась до 10–30 %, содержание Ф *a* достигало 20–60 %.

Исследуемый комплекс фитопигментов не претерпел значительных изменений по содержанию и составу в период 2003–2012 гг.

Картина пространственного распределения значительно меняется в разные сроки, что является признаком своеобразия акватории залива в конкретный период времени. Наибольшая неравномерность пространственного распределения пигментов характерна для весеннего периода, наименьшая — летом и осенью. Более других по уровню и составу хлорофиллов отличались воды 1 и 2 участков от остальной водной массы залива.

Интенсивность развития фитопланктона изменялась в соответствии с определенным набором оптимальных условий. В период активной вегетации водорослей максимальные количества пигментов заглублялись до 50 м, в период сезонного минимума были отмечены в слое 0–10 м.

Трофический статус зал. Анива, оцениваемый на основе шкал трофности по концентрации Хл *a* [22], соответствует уровню мезотрофных водоемов весной и олиготрофных в летне–осенний период.

Качество воды в соответствии с комплексной экологической классификацией качества поверхностных вод суши [23] соответствует классу качества II, разряду 2а «очень чистая». Снижение качества воды до класса II, разряда 2б «вполне чистая» и в единичных случаях до класса III, разряда 3а «достаточно чистая» может происходить локально

в период максимального развития фитопланктона.

Таким образом, на основе неизменности состава и содержания комплекса пигментных характеристик фитопланктона в период 2003–2012 гг. современное экологическое состояние зал. Анива можно оценить как благополучное. Однако необходимы дальнейшие исследования с целью формирования базы данных пигментных характеристик для выявления изменений структуры фитопланктонных сообществ и оценки продукционного потенциала акватории залива.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории исследований среды и мониторинга антропогенного воздействия вед. инженерам Л.Ю. Гавриной и И.Кен Хи, ст. инженеру И.А. Митракович, к.б.н. М.А. Ретиной за участие в отборе и анализе проб.

Литература

1. Кропотов С. И. Хлорофилл *a* и продукты его распада в водах Черного моря: сезонная и межгодовая изменчивость / С. И. Кропотов, О. В. Кривенко // Журнал общей биологии. 1999. Т. 60. № 5. С. 556–570.
2. Сигарева Л. Е. Пигментные критерии оценки экологического состояния водоемов // Биологические основы экологического нормирования. М.: Наука. 1993. С. 64–69.
3. Сигарева Л. Е. Значимость пигментных характеристик фитопланктона при оценке качества воды / Л. Е. Сигарева, О. А. Ляшенко // Водные ресурсы. 2004. № 4. С. 475–480.
4. Кириллова Т. В. Растительные пигменты как показатели экологического состояния Новосибирского водохранилища // Мир науки, культуры и образования. 2009. № 1 (13). С. 26–30.
5. Пропп Л. Н. Сезонные вариации соединений биогенных элементов и продукционных характеристик в водах залива Анива по результатам экспедиционных исследований 2001–2002 гг. / Л. Н. Пропп, Л. Ю. Гаврина // Труды СахНИРО. 2005. Т. 7. С. 111–155.
6. Гаврина Л. Ю. Сезонная изменчивость концентрации хлорофилл *a* в проливе Лаперуза по спутниковым и судовым измерениям / Л. Ю. Гаврина, Ж. Р. Цхай, Г. В. Шевченко // Труды СахНИРО. 2005. Т. 7. С. 156–178.
7. Коренева Т. Г. Пигменты фитопланктона в водах залива Анива / Т. Г. Коренева, Е. М. Латковская, Т. А. Могильникова // Морские прибрежные экосистемы. Водоросли, беспозвоночные и продукты

их переработки. Тезисы докладов четвертой международной научно-практической конференции. Южно-Сахалинск: СахНИРО, 2011. С. 44-45.

8. Садчиков А. П. Трансформация органического вещества бактериальным сообществом в водоемах разной трофности // Гибриобиол. журнал. 2001. Т. 37, № 3. С. 87-92.

9. Сигарева Л. Е. Изучение связи содержания растительных пигментов в донных отложениях с показателями трофического состояния Горьковского водохранилища / Л. Е. Сигарева, Н. А. Тимофеева // Водные ресурсы. 2001. Т. 28. № 6. С. 742-751.

10. Ляшенко О. А. Пигментные характеристики фитопланктона Угличского водохранилища // Биология внутренних вод. 2001. № 2. С. 77-84.

11. Минеева Н. М. Содержание фотосинтетических пигментов в водохранилищах Верхней Волги (1994–2007 гг.) // Биология внутренних вод. 2006. № 1. С. 31-40.

12. Сигарева Л. Е. Растительные пигменты как показатели трансформации вод в каскаде Верхневолжских водохранилищ / Л. Е. Сигарева, И. Л. Пырина // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 4. С. 475-483.

13. Леонов А. В. Биотрансформация органогенных веществ в водах зал. Анива: оценка с помощью математического моделирования / А. В. Леонов, В. М. Пищальник // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 4. С. 1–17.

14. ГОСТ 17.1.04.02-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 14 с.

15. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеиздат, 1983. С. 92-97.

16. Лакин Г. Ф. Биометрия. М.: Высшая школа. 1973. С. 173-174.

17. Одум Ю. Основы экологии. М: Мир. 1975. С. 84-84.

18. Margalef R. Correspondence between the classic types of lakes and the structural and dynamic properties of their population // Verh. Int. Ver. theor. und angew. Limnol. 1964. V. 15. Pt. 1. P. 169-175.

19. Кантаков Г. А. Адвекция, вертикальная устойчивость вод и особенности пространственно-временного распределения фитопланктона в заливе Анива Охотского моря в 2001–2003 гг. / Г. А. Кантаков, И. В. Стоник, М. С. Селина, Т. Ю. Орлова // Труды СахНИРО. 2007. Т. 9. С. 295-324.

20. Отчет о результатах научных исследований на НИС «Дмитрий Песков» и у юго-западного побережья о. Сахалин в мае 2012 г. / СахНИРО; Отв. исполн. А. А. Крутченко. Ю-Сах., 2012. 59 с. Арх. № 11615.

21. Особенности океанографических условий залива Анива в 2009 году: Материалы научно-исследовательской работы / СахНИРО; отв. исп. О. В. Кусайло. Ю-Сах., 2009. 106 с. Арх. № 11124.

22. Бульон В. В. Первичная продукция и трофическая классификация водоемов / Методические вопросы изучения первичной продукции планктона внутренних водоемов. СПб.: Гидрометеоиздат. 1993. С. 147-157.

23. Оксийок О. П. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши / О. П. Оксийок, В. Н. Жукинский и др. // Гидробиологический журнал. 1993. Т. 29. Вып. 4. С. 62-67.

T.G. Koreneva, E.M. Latkovskaya

CHARACTERISTICS OF WATER VARIABILITY IN THE ANIVA BAY IN CONTENT OF PHYTOPLANKTON PIGMENTS

Spatial-temporal variability of composition and content of phytoplankton pigments such as a, b, c chlorophylls, a pheophytin and carotenoids was studied based on data of 2003-2012 years for water of the Aniva Bay. Assessment of current state of the Bay was given.

Key words: the Aniva Bay, photosynthetic pigments, phytoplankton

Марганцевые **РУДЫ** как ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ для УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА из ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Исследована возможность использования марганцевых руд для удаления соединений мышьяка в состоянии окисления +3 из подземных вод. Показана высокая сорбционная эффективность руды по отношению к токсиканту. Изучены основные физико-химические факторы, влияющие на сорбционные показатели руды в статических условиях.

Введение

Подземные воды часто характеризуются высоким содержанием мышьяка (As), обладающего токсичным и канцерогенным действием на организм человека. Присутствие As в подземных водах связано, в основном, с природными геологическими процессами. Значительное увеличение концентрации As может быть обусловлено антропогенными источниками (сельское хозяйство, кожевенная промышленность, электроника, производство красителей, добыча и переработка мышьяксодержащих руд и др.) [1]. Соединения As в подземных водах встречаются в широком диапазоне концентраций ($< 0,0005\text{--}5\text{ мг/дм}^3$), соответствующим природным условиям [2]. При этом по рекомендациям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) предельная концентрация As в питьевой воде должна составлять не более $0,01\text{ мг/дм}^3$.

В природных водах мышьяк присутствует преимущественно в форме неорганических соединений. Преобладающей формой в подземных водах являются соединения As^{+3} , которые являются более токсичными, чем соединения As^{+5} . У большинства природных вод значения pH находятся в пределах 6,5–8,5. При таких зна-

чениях pH As^{+3} представлен электрически нейтральной частицей (H_3AsO_3^0), As^{+5} при pH 2,2–6,9 преобладает в форме H_2AsO_4^- , при pH 6,9–11,5 — в форме HAsO_4^{2-} [2]. Протонированные формы As удаляются гораздо эффективнее, поэтому для глубокой очистки водных сред от соединений мышьяка необходимо включать этап предварительного окисления As^{+3} до As^{+5} .

Одним из перспективных решением данной проблемы, является использование оксида марганца(IV), который обладает не только окислительными, но и сорбционными свойствами по отношению ко многим загрязняющим веществам. Известны различные материалы, получаемые путем нанесения MnO_2 на поверхность песка, глины, цеолитов, обладающие сорбционными и окислительными свойствами [3]. Их главные недостатки — высокая стоимость и необходимость возобновления активного слоя. Альтернативным сырьем для удаления соединений мышьяка ($+3$) из водных сред может служить MnO_2 природного происхождения. Цель настоящей работы — исследовать возможность использования марганцевых руд, содержащих MnO_2 , в различных минеральных формах для удаления соединений мышьяка ($+3$) из подземных вод.

К.А. Коваленко*,

младший научный сотрудник, ФГБУН Институт горного дела им.

Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук

Г.Р. Бочкарев,

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Ин-

ститут горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения

Российской академии наук

Г.И. Пушкарева,

старший научный сотрудник, ФГБУН Институт горного дела им.

Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук

Материалы и методы исследований

В работе исследовали образцы марганцевой руды Селезеньского месторождения, расположенного на границе Кемеровской области и Республики Алтай. Куски породы дробили до крупности 0,5–3 мм на щековой дробилке, полученные фракции отмывали водой от глинистой составляющей и высушивали при комнатной температуре. Доизмельчение до 10–50 мкм проводили на центробежном ис-

*Адрес для корреспонденции: kovalenko-ksusha@mail.ru

Таблица 1

Элементный состав марганцевой
руды Селезеньского месторождения

Руда	Элементный состав, %							
	Fe	Mn	Si	Al	Ba	K	Mg	P
Природная	23,23	21,25	15,36	1,25	1,36	0,57	0,24	0,10
Обогащенная	21,8	26,71	13,04	1,20	1,52	0,64	0,23	0,11

тирателе. С целью увеличения в руде содержания марганца использовали магнитную сепарацию. Определение элементного состава природной и обогащенной руды проводили методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа определяли фазовый состав образцов руды. Изучение сорбционных свойств образцов руды проводили в статических условиях по стандартной методике [4]. Модельные растворы, приготовленные на водопроводной воде с добавлением As^{+3} в форме арсенита, помещали в колбы, вносили навески марганцевых руд и перемешивали на магнитных мешалках до достижения сорбционного равновесия. Затем сорбент отделяли фильтрованием, в фильтрате определяли остаточную концентрацию мышьяка. По полученным значениям рассчитывали сорбционную емкость руды по отношению к соединениям мышьяка и степень извлечения токсиканта. Измерение концентрации элементов в рас-

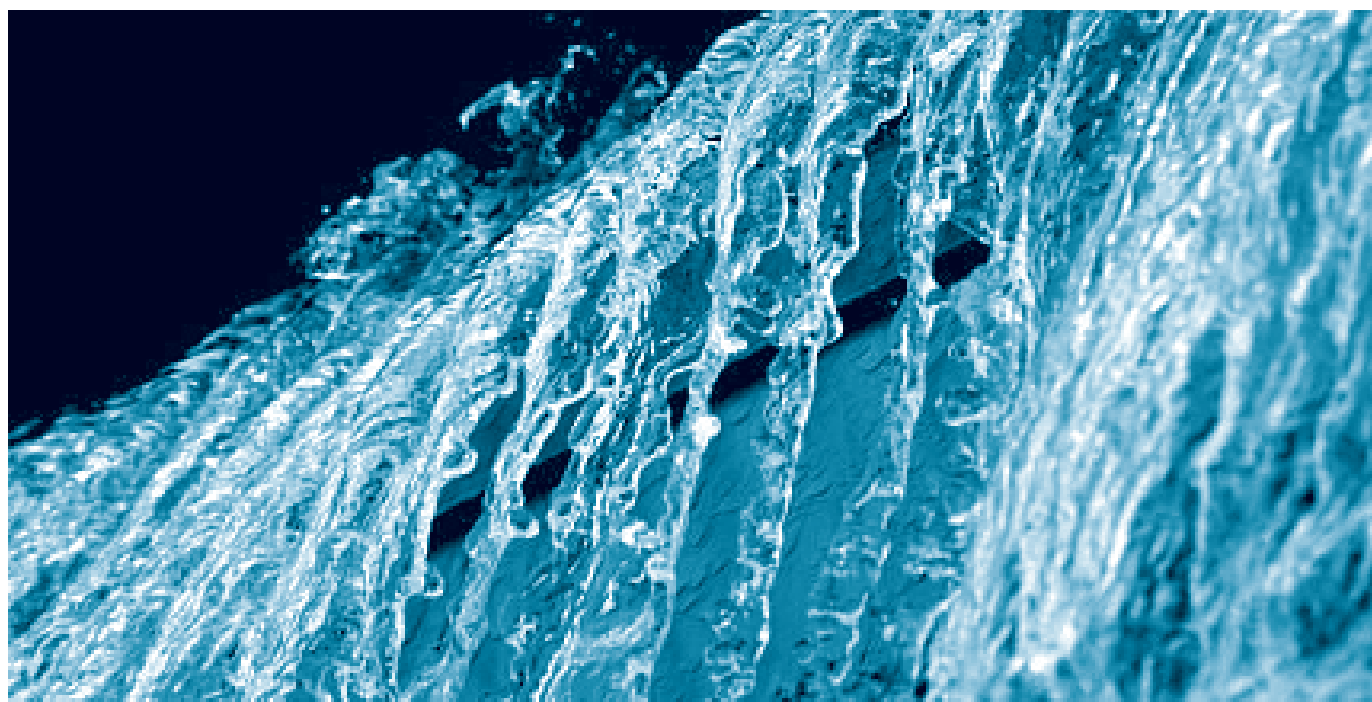
Ключевые слова: марганцевые руды, оксид марганца(IV), сорбция, соединения мышьяка

творах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Кинетические свойства сорбента определяли статическим методом, основанном на определении количества поглощенного элемента сорбентом за различные промежутки времени при перемешивании. Изотермы сорбции As^{+3} на природной и обогащенной руде строили методом переменных концентраций. Содержание мышьяка в модельных растворах составляло от 0,1 до 1 мг/дм³.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в руде преобладают криптомелан и гетит. Криptomелан, возможно, находится в ассоциации с псиломеланом. Присутствует кварц, гематит. В табл. 1 представлены результаты элементного анализа исходной и обработанной руды. Видно, что в результате магнитной сепарации концентрация марганца увеличилась с 21,25 до 26,71 %.

Построены изотермы сорбции As^{+3} на природной и обогащенной руде (рис. 1). Заметного увеличения сорбционной емкости руды Селезеньского месторождения после магнитной сепарации не происходит. Максимальная сорбционная емкость в условиях эксперимента составляет 0,64 мг/г для образцов обеих руд, что позволяет ис-



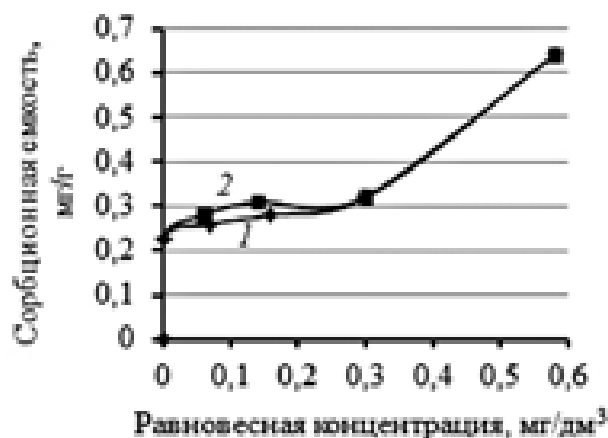


Рис. 1. Изотермы сорбции мышьяка на марганцевой руде:
1 – природной; 2 – обогащенной.

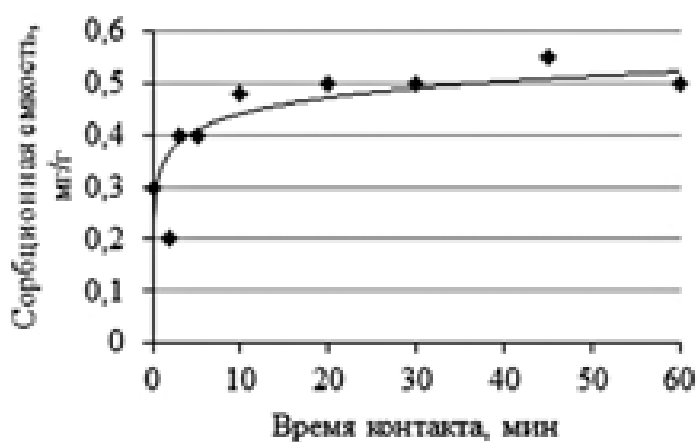


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции мышьяка на марганцевой руде.

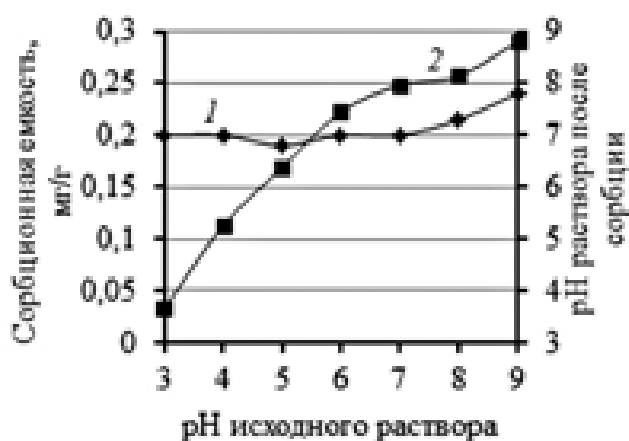


Рис. 3. Влияние pH на сорбционную емкость марганцевой руды по отношению к As^{+3} : 1 – изменение сорбционной емкости руды; 2 – изменение pH растворов после сорбции

пользовать ее без дополнительной обработки. Все дальнейшие исследования проводились на природной руде.

Теоретический анализ изотерм сорбции позволяет сделать некоторые предположения о механизме сорбции. Начальный участок изотермы пересекает ось ординат, т.е. мы имеем дело с изотермой Н-класса (высокое сродство), которая наблюдается в тех случаях, когда сорбция сопровождается образованием химических соединений (хемосорбция). Перегибы на изотермах могут быть связаны с многослойной сорбцией мышьяка или с одновременным протеканием нескольких видов сорбции (химической, физической, ионообменной). Столь сложный механизм возникает из-за состава руды, куда входят различные минеральные формы марганца и железа, которые обладают различными физическими и химическими свойствами.

На *рис. 2* представлена зависимость сорбционной емкости от времени контакта руд с раствором. Анализ полученных данных показал, что сорбционное равновесие устанавливается за 30 мин. Крутой подъем кинетической кривой в начальной области подтверждает предположение о том, что руда обладает высоким сродством к As.

При изучении влияния pH среды на сорбционные свойства руды по отношению к As^{+3} установлено, что мышьяк удаляется в широком интервале значений pH (*рис. 3*). В процессе сорбции мышьяка марганцевой рудой происходит изменение pH среды, что может быть связано с переходом гидроксид-ионов, находящихся на поверхности различных минеральных форм марганца, в раствор или поглощением протонов.

Известно [5], что выделение протонов или OH-групп происходит в результате образования мостиковых ол-связей между сорбентом и сорбируемым компонентом. Рассматривая поверхность марганцевой руды как оксигидратный коллектор, можно предположить, что сорбция мышьяка осуществляется посредством образования соединений типа арсената марганца при возможной диффузии мышьяка в объеме сорбента.

На *рис. 4* показана зависимость степени извлечения As от расхода руды. Полное извлечение арсенитов (100 %) из растворов с концентрацией $0,2 \text{ мг/дм}^3$ достигается при расходе сорбента 1 г/дм^3 . Сорбционная емкость при этом составляет $0,2 \text{ мг/г}$.

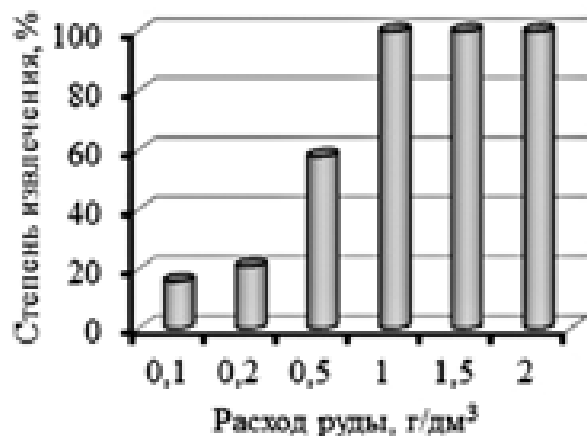


Рис. 4. Влияние расхода марганцевой руды на степень извлечения мышьяка.



Рис. 5. Степень извлечения мышьяка на марганцевой руде из растворов: 1 – без добавления анионов; при добавлении: 2 – CO_3^{2-} ; 3 – PO_4^{2-} ; 4 – Cl^- ; 5 – SO_4^{2-} ; 6 – NO_3^- .

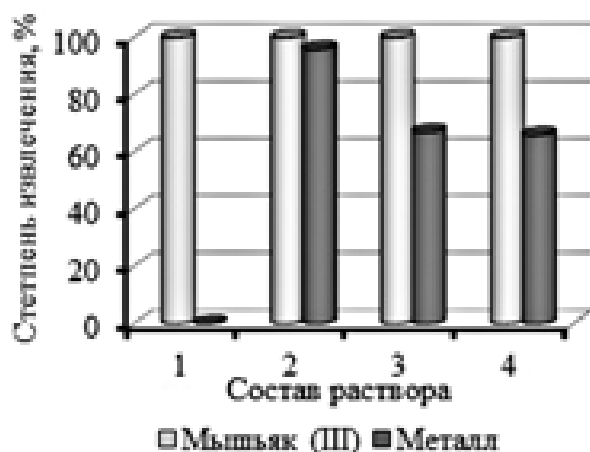


Рис. 6. Степень извлечения мышьяка на марганцевой руде: из растворов: 1 – без добавления катионов металлов; при добавлении: 2 – Cu^{2+} ; 3 – Mn^{2+} ; 4 – Zn^{2+} .

Подземные воды — это многокомпонентные системы. При сорбции из растворов, содержащих два или более веществ, между ними наблюдается конкуренция. Поскольку мышьяк в воде находится в анионной форме, то в первую очередь следует ожидать конкурирующего влияния анионов на степень его удаления марганцевой рудой. В отдельные порции раствора, содержащего $0,13 \text{ мг/дм}^3 \text{As}^{+3}$, добавляли хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты, фосфаты (концентрация каждого 50 мг/дм^3). Расход руды $0,5 \text{ г/дм}^3$, время перемешивания 30 мин. Исследования показали (рис. 5), что присутствие хлоридов и сульфатов не влияет на эффективность удаления мышьяка. Наибольшее влияние оказывает наличие в воде фосфатов. Это может быть связано с тем, что при окислении арсенитов образуются арсенаты, которые, как и фосфаты, имеют сильное химическое сродство с оксидом марганца, наблюдается конкуренция за сорбционные центры. Присутствие карбонатов и нитратов тоже ослабляет сорбцию токсиканта на руде, степень извлечения As составляет 54 %. Полученные данные являются предварительными, необходимо изучить влияние pH среды, концентрации As в исходном растворе на процессы окисления и сорбции на марганцевой руде в присутствии анионов.

Изучено влияние некоторых катионов металлов на степень извлечения As марганцевой рудой. В отдельные порции модельного раствора, содержащего арсениды, добавляли медь ($1,9 \text{ мг/дм}^3$), цинк ($2,2 \text{ мг/дм}^3$) или марганец ($0,5 \text{ мг/дм}^3$). Данные концентрации металлов являются наиболее характерными для подземных вод. В фильтратах определяли содержание мышьяка, металлов и рассчитывали их степени извлечения. Исследования показали (рис. 6), что присутствие данных металлов в водных растворах не оказывает заметного влияния на эффективность извлечения As. Но следует отметить, что марганцевая руда проявила сорбционные свойства по отношению к металлам. Медь удаляется практически полностью (96 %), цинк и марганец извлекаются до 66 и 67 %, соответственно. Исследование механизма сорбции металлов и определение оптимальных технологических параметров являются предметом дальнейшего исследования.

Заключение

Показана высокая эффективность сорбционной очистки водных сред от соединений мышьяка ($+3$) с использованием марганцевой руды Селезеньского месторождения. В статических условиях определено, что сорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро (30 мин), что говорит о высоком химическом сродстве мышьяка к поверхности руды. Анализ изотерм сорбции показал, что механизм сорбции As на руде достаточно сложный и требует дальнейшего более детального изучения. Установлено, что мышьяк удаляется в широком интервале значений pH раствора. Следует отметить, что арсенат марганца относится к труднорастворимым соединениям мышьяка и поэтому полученные осадки можно утилизировать посредством их захоронения на спецполигонах [6]. Результаты сорбции из многокомпонентных растворов, показали, что руда проявляет сорбционную активность по отношению к присутствующим металлам (меди, марганцу и цинку).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что марганцевые руды могут являться перспективным природным материалом для удаления из подземных вод не только соединений As^{+3} , но и ионов цветных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №12-05-31354, №13-05-00319).

Литература

1. Гамаюрова В. С. Мышьяк в экологии и биологии. М.: Наука, 1993. 208 с.
2. Smedley P.L. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters / P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh // Appl. Geochem. 2002. V. 17. № 5. P. 517-568.
3. Беликов С. Е. Водоподготовка. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
4. Методические рекомендации № 15. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов / Разраб. И. А. Клименко и др. М.: ВИМС, 1981. 35 с.
5. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 217 с.
6. Набойченко С. С. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2004. 238 с.

K.A. Kovalenko, G.R. Bochkarev, G.I. Pushkareva

MANGANESE ORES AS PERSPECTIVE SORBENT FOR ARSENIC COMPOUND REMOVAL FROM UNDERGROUND WATERS

The possibility of using of manganese ores for the removal arsenic compounds at $+3$ oxidation state from underground waters was studied. High sorption performance of the ore to the toxicant was demonstrated. Main physicochemical factors influencing on sorption indicators of the ore are studied under static conditions.

Key words: manganese ores, manganese dioxide, sorption, arsenic compounds

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО ЖЕЛЕЗА с ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕРРОЗИНА в ПРЕСНОВОДНЫХ ОЗЕРАХ

Оптимизирована методика определения форм растворенного реакционноспособного железа с использованием феррозина в воде пресноводных озер: опробованы устройства и процедура отбора проб воды по горизонтам водной толщи; определены условия и сроки хранения отобранных проб; выявлены факторы, влияющие на установление концентраций железа. Методика апробирована при анализе натуральных образцов поверхностных и иловых вод.



Введение

Определение концентрации растворенного железа в водной среде является распространенной аналитической процедурой, направленной на достижение разных целей. В данной работе интерес лежит в области изучения геохимического поведения железа и его активного участия в окислительно-восстановительных процессах.

Для количественного определения железа используются разнообразные вещества, образующие с ним окрашенные комплексы. Выбор феррозина в качестве реагента обусловлен, в первую очередь, его высокой чувствительностью, а также возможностью сравнения получаемых данных по содержанию растворенного железа в различных водах. В рассмотренных нами источниках описано применение феррозина для определения железа для чисто морских и связанных с ними вод [1-4], где его использование,

К.В. Титова*, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук
Н.М. Кокрятская, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук

прежде всего, обусловлено тем, что соленость проб не влияет на развитие окраски комплекса железа с реагентом. Мешающее влияние неорганических компонентов и некоторые другие факторы описаны в теоретических обзорах по характеристике самого реагента и его применению [5, 6]. Целью настоящей работы являлась оптимизация существующей методики, включая отбор проб с учетом возможности определения в образце обеих форм железа, и ее адаптация для определения растворенного железа в пресноводных озерах, являющихся объектами нашего изучения.

Материалы и методы исследования

В основу применяемого нами способа определения растворенного железа в поверхностной и иловой воде легла методика, разработанная и используемая для анализа морских вод в Институте океанологии им. П.П. Ширшова РАН [4], которая заключается в следующем: в мерные колбы объемом 25 мл последовательно вносят 1-8

*Адрес для корреспонденции: ksyu_sev@mail.ru

мл пробы (разбавленной иловой воды), 0,5 мл ацетатного буфера, 0,5 мл аскорбиновой кислоты (только при определении суммарного железа), 0,5 мл феррозина, доводят до 25 мл деионизированной водой и перемешивают. Растворы нагревают на кипящей водяной бане 30 мин (для более полного развития окраски комплекса). После остывания растворов до комнатной температуры измеряют оптическую плотность при 562 нм в кювете толщиной 1 или 5 см в зависимости от интенсивности окраски относительно деионизированной воды. Фоновый раствор готовят аналогичным образом, исключая введение железа с пробой.

Результаты и их обсуждение

Авторов взятой за основу методики определения железа с феррозином не стояла проблема длительного сохранения образцов воды, поскольку анализ проводился на борту судна незамедлительно после отбора. Перед нами, напротив, первым возник вопрос о процедуре пробоотбора и определении условий сохранения проб до момента выполнения анализа.

В данной работе мы рассмотрели некоторые факторы, влияющие на определение растворенного железа в воде, информация о которых вообще отсутствует или дана не в полном объеме в доступных литературных источниках.

Исходя из свойств самого элемента и, как отмечено у ряда авторов [1, 3], контакт анализируемой воды с кислородом во время отбора и фильтрации может вызвать быстрое осаждение гидроксидов железа (III)

и снижение концентрации растворенного железа (II). Железо (II) достаточно устойчиво в водном растворе только в сильноокислой среде [7]. Но при этом хранение проб в кислой среде может привести к растворению гидроксидов железа (III) и, следовательно, к увеличению концентрации общего растворенного железа [1]. Ввиду того, что в полевых условиях нет возможности непосредственного определения форм железа сразу после отбора проб воды, было решено предотвращать окисление железа (II) подкислением пробы. Возможное растворение коллоидов железа (III) при этом, с точки зрения проводимых нами исследований, не очень значимо, т.к. размер этих соединений меньше диаметра пор фильтрующих мембран [1] и, следовательно, они входят в состав именно растворенных, а не взвешенных форм железа.

Для оптимизации процедуры пробоотбора произведен параллельный отбор проб пресной воды двумя способами. По первой процедуре образцы воды сначала были отфильтрованы (операция заняла менее минуты, контакт с атмосферой был незначителен), а затем подкислены и герметично закрыты; по второй – они сразу были подкислены и закрыты, а отфильтрованы непосредственно перед анализом. Содержание восстановленной формы железа в пробах воды, обработанных по первой процедуре, составляло 402 ± 20 , по второй – 670 ± 34 мкг/л. Полученные результаты показывают, что даже незначительное время контакта образцов с кислородом привело к снижению концентрации восстановленного железа почти в 2 раза, что вносит большую погрешность в определение соотношений форм железа, чем возможное растворение коллоидов железа, количество которых в исследуемых водах невелико.

Таким образом, отдавая предпочтение установлению точных концентраций восстановленной формы железа, процедура пробоотбора выглядит следующим образом. Поднятая батометром с нужного горизонта вода после отбора проб на определение содержания растворенных газов незамедлительно отбирается для анализа на содержание растворенного железа в пластиковую емкость с предварительно добавленной кислотой, имеющую герметичную крышку. Далее транспортируется в лабораторию для выполнения анализа, который должен проводиться, как рекомендовано в [7], не позднее суток после отбора.

Таблица 1

Вклад регентов в значение оптической плотности холостой пробы

Смеси и компоненты	D
Буфер + феррозин + аскорбиновая кислота	0,007
Буфер + феррозин	0,006
Буфер + аскорбиновая кислота	0,001
Буфер	0,000
Феррозин	0,004
Аскорбиновая кислота	0,003

Затем мы проверили, действительно ли срок хранения пробы сказывается на изменении концентраций общего железа. Нефильтрованные и неподкисленные пробы воды хранились в течение месяца в пластиковых центрифужных пробирках (общее количество более 30). В некоторых пробирках, особенно с водой придонных горизонтов, было заметно ее осветление и образование мелкодисперсной взвеси коричневого цвета. После подкисления пробы произошло лишь частичное уменьшение ее количества. Концентрации измеренного в данных пробах суммарного растворенного железа в целом были меньше на 60 % и более по сравнению со свежееотобранными водами. Предположив органическую природу образовавшейся взвеси, пробы подвергли УФ облучению в течение часа, как рекомендовано в [4], причем часть проб оставалась нефильтрованной, а другие параллельные им пробы (с того же горизонта водной толщи) были профильтрованы перед проведением этой операции. Затем воду в обоих случаях отфильтровали и провели определение общего растворенного железа. Для первоначально нефильтрованных проб концентрации железа были на порядок больше, чем в профильтрованных перед облучением. Это свидетельствует о том, что железо было связано в комплексы с органическими лигандами. При воздействии УФ органические вещества разрушились, высвободив при этом связанные с ними катионы.

Кроме того, нами были проанализированы отобранные пробы воды, отфильтрованные, подкисленные и герметично закрытые сразу после отбора проб (в течение суток после отбора), после недельного и двухнедельного хранения образцов. Отмечено занижение результатов долгохранящихся проб по сравнению с проанализированными в первые сутки, хотя явно выраженного и визуально замеченного образования взвеси не было обнаружено.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что для получения достоверных результатов определение всех форм железа необходимо проводить как можно скорее после отбора пробы воды, сохраняя пробу до этого момента подкисленной.

Далее были изучены факторы, касающиеся хода анализа по определению содержания железа. При определении всех форм растворенного железа для образцов, содержащих его в количествах порядка десятков

Ключевые слова: растворенное железо, пресноводные озера, фотометрическое определение, феррозин

мкг/л, получили значения оптических плотностей растворов ниже, чем для холостых проб. Причем при добавлении первых порций анализируемой воды (аликвота 1 мл) наблюдалось явно выраженное появление окраски смеси (т.е. образование комплекса), при дальнейшем добавлении анализируемой воды происходило обесцвечивание раствора, что подтверждалось измеренными значениями оптических плотностей, хотя по логике добавление пробы должно было бы приводить к усилению окраски из-за внесения большего количества определяемого компонента. Мы предположили, что причиной этого является снижение pH смеси до такого значения (менее 3), при котором атомы в молекуле феррозина, отвечающие за образование связей с металлом, протонируются и образование комплекса железа с реагентом становится невозможным [4]. Снижение pH обуславливается внесением анализируемой воды, которая при отборе была подкислена до значений pH менее 2. При добавлении первых порций воды феррозин, по-видимому, еще активен и образует комплекс (pH смеси реагентов до внесения пробы 5–6).

Для проверки этого предположения была выполнена следующая аналитическая операция. В пробирки были внесены все необходимые для определения железа реагенты, при этом значение pH смеси составляло 5–6 (по универсальной индикаторной бумаге). При добавлении к смеси 5 мл профильтрованной подкисленной пробы воды значение pH снизилось до 1–2, окраска смеси не развивалась. После этого мы стали приливать пробу воды к смеси реактивов постепенно, начиная с 1 мл. При внесении этой порции пробы значение pH не достигло сильноокислой области, оставаясь в нужном нам интервале. Прибавление второго миллилитра пробы воды снизило pH до 2. В обоих случаях смесь окрасилась и были получены сравнимые результаты.

Таким образом, объем отобранной пробы для анализа не должен превышать 2 мл. Для полной уверенности, что мы не выйдем при внесении пробы за пределы подходящего для определения железа интервала pH, мы решили непосредственно перед добавлением пробы прилить в цилиндр к смеси реактивов деионизированную воду, доводя общий объем до 5 мл, таким образом слегка разбавив кислую анализируемую воду.

Железо (III), присутствующее в растворе, может реагировать с феррозином

[1], тем самым вмешиваясь в окраску комплекса железа (II). Однако оказалось, что вклад этой формы на порядки меньше значения для железа (II) при равных концентрациях.

После этого был оценен вклад в значение оптической плотности холостой пробы как индивидуальных реагентов, так и в смесях различных комбинаций (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что определяют значимый вклад в значение оптической плотности холостой пробы феррозин и аскорбиновая кислота. Причем в смеси с ацетатным буфером вклад аскорбиновой кислоты снижается, а феррозина увеличивается по сравнению с оптической плотностью растворов индивидуальных веществ.

Было определено также время, протекающее с момента взаимодействия железа с феррозином в стандартных образцах при построении калибровочной зависимости, когда значение оптической плотности не подвержено никаким флуктуационным изменениям. Оно составило 30 мин.

Установлено, что комплекс железа с реагентом постепенно разрушается после 8 ч с момента взаимодействия реагентов.

Учитывая выявленную специфику анализа пресных вод, в выбранную методику были внесены соответствующие допол-

нения и с ее помощью проведен анализ по установлению количеств форм растворенного железа на достаточно большом (более 300) количестве образцов.

Заключение

Выполнена оптимизация взятой за основу методики определения железа в морских водах для анализа пресных вод с учетом отсрочки анализа по времени до суток с момента отбора пробы. Опробована и применена в дальнейшем процедура пробоотбора с сохранением возможности определения в образце обеих форм железа, но прежде всего восстановленной формы; внесены дополнения в ход анализа взятой за основу методики и проверены факторы, влияющие на определение содержания железа (сроки хранения пробы, выбор объема аликвоты пробы для анализа, оценка вклада возможного взаимодействия железа (III) с феррозином и вклада реагентов в значение оптической плотности холостой пробы, установление времени начала разрушения образовавшегося комплекса железа с феррозином и др.). Адаптированная методика использована для определения растворенного железа в пресноводных озерах.



Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ-Север №11-05-98802; программы Президиума РАН №12-П-5-1021; Проекта УрО РАН №12-У-5-1014.

Литература

1. Viollier P.W. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters / Viollier, P.W. Inglett, K. Hunter, A.N. Roychoudhury, P. Van Cappellen // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 785–790.
2. Sarradin P.M. Fe analysis by the ferrozine method: Adaptation to FIA towards in situ analysis in hydrothermal environment / Sarradin P.M., Bris N., Gall C., Rodier P. // Talanta, 2005. V. 66. P. 1131–1138.
3. Hydes D.J. Methods for the shipboard determination of dissolved iron and manganese in samples of sediment interstitial water / Hydes D.J., Chapman E. // Institute of Oceanographic Sciences, 1986. Report №219. 36 p.
4. Кононец М.Ю. Определение растворенных форм железа в морской воде с помощью феррозина / М.Ю. Кононец, С.В. Пахомова, А.Г. Розанов, М.А. Проскурин // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57 №7. С. 704–708.
5. Stookey Lawrence L. Ferrozine-A New spectrophotometric reagent for iron // Anal. Chem. 1970. V. 42. №7. P. 779–781.
6. Gibbs C.R. Characterization and application of ferrozine iron reagent as a ferrous iron indicator // Anal. Chem. 1976. V. 48. №8. P. 1197–1201.
7. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. Введен 1974-01-01. М.: Изд-во стандартов СССР, 1972. 8 с.

K.V. Titova, N.M. Kokryatskaya

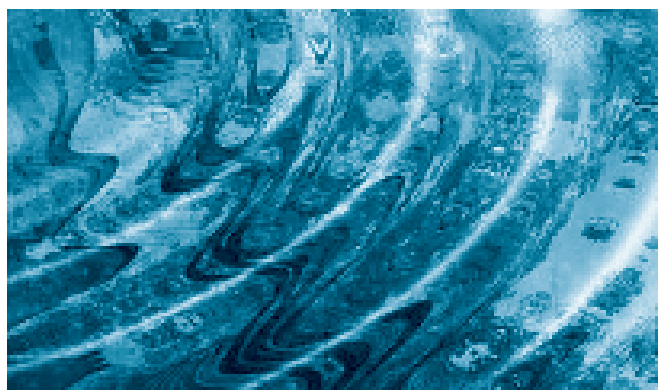
OPTIMIZATION OF METHOD OF DISSOLVED IRON DETERMINATION USING FERROZINE IN FRESHWATER LAKES

A method of determination of dissolved reactive iron forms using ferrozine in freshwater lakes was optimized: facilities and procedure of water sampling were tested; sample time and storage conditions were detected; and factors influencing on iron concentration determination were revealed. The method was evaluated for analysis of samples of surface and entrapped water.

Key words: dissolved iron, freshwater lake, photometric determination, ferrozine

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ деструкция ФЕНОЛА при СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ОЗОНА и ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исследованы процессы окислительной деструкции модельного раствора фенола в присутствии озона и пероксида водорода. Установлено, что введение в раствор микродобавок пероксида водорода способствует увеличению степеней (до 99,9 %) и скоростей окисления фенола. Показано, что в окислительной деструкции фенола принимают участие кислородсодержащие активные частицы, образующиеся в объёме раствора. Приведены спектры электронного поглощения фенола до и после окислительной деструкции.



Введение

Развитие промышленности и сельского хозяйства приводит к увеличению загрязнения окружающей среды (в частности, загрязнению гидросферы) различными токсичными веществами, приводя к превышению естественного уровня их концентрации. Множество токсичных соединений, попадая в водные ресурсы, вызывают ухудшение состояния акваторий, гибель их флоры и фауны, делают воду непригодной к использованию как для хозяйственно-питьевых, так и культурно-бытовых нужд.

К числу наиболее опасных загрязняющих воду веществ, наряду с ионами тяжёлых металлов, нефтепродуктами, поверхностно-активными веществами и полиароматическими соединениями, относится фенол и его производные, являющиеся трудноокисляемыми соединениями. Фенолсодержащие сточные воды образуются на предприятиях целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей, пищевой промышленности, кожевенных, химических, коксохимических, нефтехимических производств и др. При по-

Н.А. Иванцова*,
кандидат химических наук, доцент
кафедры промышленной экологии,
ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

М.С. Петрицева,
студентка, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

падании в водоём даже незначительного количества фенольных соединений происходит снижение самоочищающей способности водного объекта.

Проблема очистки сточных вод от фенола достаточно актуальна в связи с тем, что воды имеют разный химический состав, различные рН и температуру. В настоящее время ведётся поиск новых, эффективных методов очистки воды от фенола. Весьма перспективными способами решения проблемы очистки фенолсодержащих сточных вод являются окислительные методы, где в качестве окислителей применяются хлорсодержащие соединения, соединения марганца, озон, пероксид водорода, реактив Фентона и др. [1]. В настоящее время усиливается интерес к процессам глубокого окисления токсичных органических соединений, так называемым усовершенствованным окислительным методам (Advanced Oxidation Methods — AOMs), в основе которых лежат реакции окислительной деструкции, инициированные гидроксильными радикалами [2, 3]. Термин AOMs ввёл William F. Glase ещё в 1987 г. [4]. К подобным методам относятся совместное использование озона и пероксида водорода (O_3/H_2O_2), а также озона и УФ-излучения ($O_3/УФ$), пероксида водорода в присутствии

*Адрес для корреспонденции: ivantsova.natalya@gmail.com

ионов металлов переменной валентности (Фентон-процесс) и др. В их основе лежат реакции окислительной деструкции, инициированные гидроксильными радикалами, взаимодействие которых с органическими соединениями характеризуется достаточно высокими константами скоростей 10^7 – 10^{10} $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ [5]. Кроме того, главной особенностью таких окислительных методов является то, что они основаны на двух последовательных стадиях — генерировании активных частиц и их взаимодействии с загрязняющими веществами, растворенными в воде. Однако целостного представления об эффективности использования усовершенствованных окислительных методов в целях деструкции фенолпроизводных соединений нет. Кроме того, реализация таких методов невозможна без знания механизмов деструкции, позволяющих смоделировать их поведение в процессе воздействия на них различного рода окислителей.

Целью работы являлось исследование процессов окислительной деструкции модельных водных растворов фенола под воздействием озона и комбинации $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Задачами работы являлось:

- установление влияния соотношения реагентов на окислительную деструкцию фенола;
- определение степеней и скоростей окислительной деструкции фенола как при индивидуальном озонировании (O_3), так и при комбинации $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

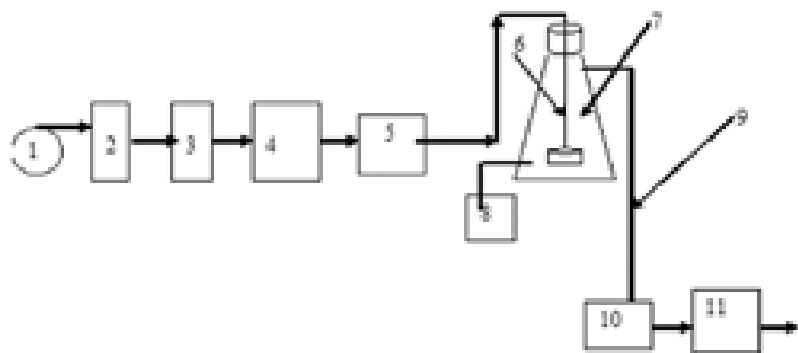


Рис. 1. Схема лабораторной установки по озонированию фенола.

- 1 — компрессор, 2 — кислородный концентратор,
- 3 — ротаметр, 4 — генератор озона, 5 — озонометр,
- 6 — распределитель озона, 7 — реактор, 8 — колба для отбора проб, 9 — отвод остаточного озона, 10 — сосуд с гопкалитом для разложения озона, 11 — водоструйный насос.

Ключевые слова: фенол, окисление, деструкция, озон, пероксид водорода

Материалы и методы исследования

Исходную концентрацию модельного раствора фенола ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$) варьировали в диапазоне от 0,5 до 60 мг/л (pH 6,4). Содержания фенола в исследуемой воде определяли фотометрическим методом, основанным на образовании соединений фенола, его производных и гомологов с 4-аминоантипирином (1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон) в присутствии гексацианоферрата калия $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при pH 10 [6]. Спектры электронного поглощения фенолов получены на оборудовании (спектрофотометр GBC Cintra 303) центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Окисление модельных растворов фенола объемом 150 мл проводили на лабораторной установке (рис. 1), где в качестве источника озона использовали генератор ОБ-30 с номинальной производительностью 30 г/ч и концентрацией озона в газовой фазе от 1 до 100 г/м^3 . К озонатору был подключен концентратор кислорода, концентрирующий в газо-воздушной смеси кислород, далее отправляющийся на синтез озона (по типу барьерного разряда). Для стабильной работы озонатора необходимо поддерживать постоянную температуру, в связи с чем к системе был подключён охлаждающий водоток. Производительность озонатора держится около значения $5 \pm 0,5$ $\text{гO}_3/\text{ч}$. В экспериментах концентрация озона на входе в реактор ($[\text{O}_3]$) варьировали от 5 до 45 г/м^3 , расход газа (q) от 0,5 до 3,5 л/мин (что соответствовало расходу от 0,1 до 0,2 $\text{гO}_3/\text{л}\cdot\text{мин}$). Для интенсификации процесса озонирования в обрабатываемые растворы фенола добавляли пероксид водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) с различными концентрациями в пробе от 0,005 до 0,1 г/л .

Результаты и их обсуждение

Концентрация озона на входе в реактор играет важную роль в окислительной деструкции водного раствора фенола. На рис. 2 представлены экспериментальные результаты по степеням окисления (α , %) фенола (с начальными концентрациями $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ 10 мг/л и $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ 25 мг/л) при различных дозах озона (г/м^3), вводимых в реактор. Определено, что при увеличении концентрации озона на входе в реактор от 5 до 45 г/м^3 степень окисления возрастает от

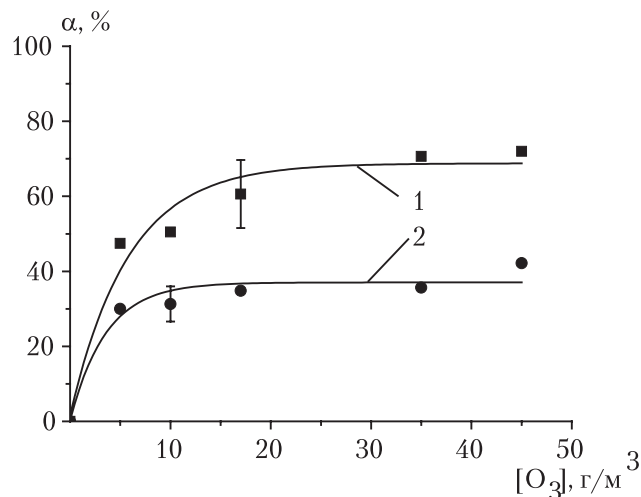


Рис. 2. Зависимость степени окисления фенола при озонировании от концентрации озона на входе в реактор ($[O_3]$, г/м³) при времени обработки 30 с. 1 — $[C_6H_5OH] = 10$ мг/л; 2 — $[C_6H_5OH] = 25$ мг/л.

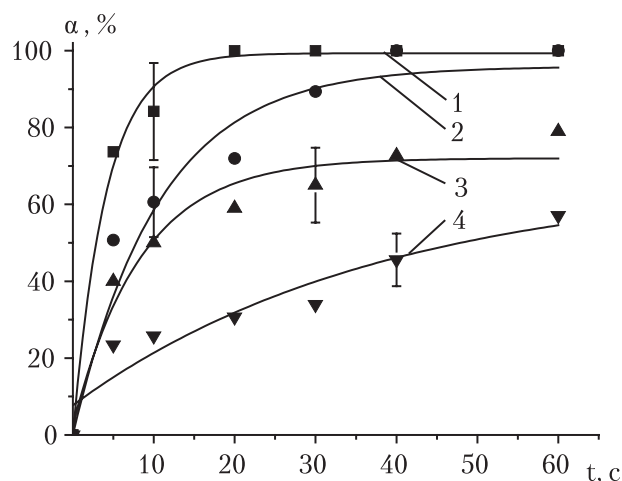


Рис. 3. Зависимость степени окисления фенола от времени озонирования, $[O_3] = 35$ г/м³. 1 — $[C_6H_5OH] = 2$ мг/л; 2 — $[C_6H_5OH] = 5$ мг/л; 3 — $[C_6H_5OH] = 10$ мг/л; 4 — $[C_6H_5OH] = 30$ мг/л.

30 до 42 % при $[C_6H_5OH] = 25$ мг/л и от 47 до 76 % при $[C_6H_5OH] = 10$ мг/л. Выявлено, что для окисления фенола оптимальная концентрация озона составляет 30-35 г/м³ и последующие результаты получены при данном значении.

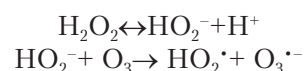
Обнаружено (рис. 3), что увеличение времени озонирования (t , с) водного раствора фенола оказывает существенное влияние на степень окисления. Установлено, что при увеличении времени контакта раствора фенола с озono-кислородной смесью степень окислительной деструкции экспоненциально возрастает независимо от исходной концентрации фенола. Данный факт, вероятно, связан не только с увеличением физическо-

го времени озонирования, но и увеличением количества образующихся в растворе кислородсодержащих окислительных агентов, способствующих разрушению молекулы фенола. Кроме того, установлено (рис. 3), что чем выше исходная концентрация фенола в воде, тем труднее окислить эту молекулу (т.е. степень окисления ниже). Так, например, при исходной концентрации фенола $[C_6H_5OH] = 5$ мг/л и времени озонирования 30 с степень окисления (α , %) составляет 85 %, а уже при $[C_6H_5OH] = 30$ мг/л — $\alpha = 34$ %.

Известно [7], что озон быстрее реагирует с определенными типами ароматических соединений, например, содержащими электронодонорные заместители, такие, как гидроксильная группа в феноле. Прямой путь реакции фенола с озоном в воде можно представить в виде схемы 1.

По большому счету, прямое озонирование имеет место, если радикальные реакции ингибированы озоном в воде. Это означает, что вода либо не содержит соединений, которые инициируют цепную реакцию (инициаторов), либо содержит много соединений, которые очень быстро обрывают цепную реакцию (поглотителей). С увеличением концентрации поглотителей механизм окисления стремится к прямому пути. Поэтому наличие в обрабатываемой озоном воде как неорганических, так и органических соединений играет важную роль.

Для интенсификации процесса озонирования возможно введение в систему различных окислителей — например, пероксида водорода, который реагирует с озоном, когда он находится в виде анионов HO_2^- . Скорость реакции системы O_3/H_2O_2 зависит от исходной концентрации обоих окислителей [7]:



Взаимодействие озона с недиссоциированным пероксидом водорода незначительно. Реакция продолжается по косвенному пути, описанному выше, в результате чего образуются ОН-радикалы.

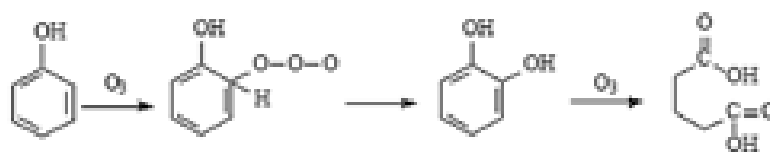


Схема 1. Прямой путь реакции фенола с озоном в воде.

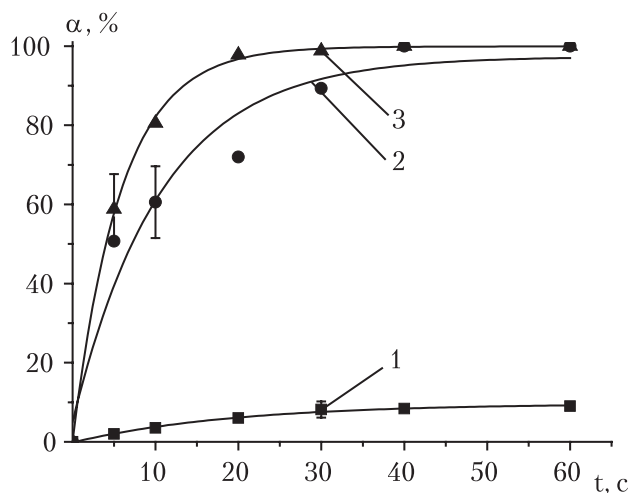
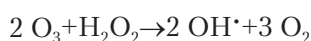


Рис. 4. Зависимость степени окисления фенола ($C_n = 5$ мг/л) от времени обработки.

1 — окисление только пероксидом водорода ($[H_2O_2] = 0,01$ г/л); 2 — окисление только озоном ($[O_3] = 35$ г/м³); 3 — окисление O_3/H_2O_2 ($[H_2O_2] = 0,01$ г/л, $[O_3] = 35$ г/м³).

В итоге из двух молекул озона образуются два ОН-радикала:



Гидроксил радикалы, в свою очередь, способствуют окислению органических соединений, которые образуются в процессе деструкции фенола. ОН-радикалы имеют значительно больший окислительный потенциал (2,80 В) по сравнению с другими кислородсодержащими окислителями. Например, окислительный потенциал для озона составляет 2,07 В; для пероксида водорода — 1,77 В; для атомарного кислорода — 2,42 В; для кислорода — 1,23 В.

Таблица 1

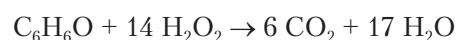
Скорости окислительной деструкции фенола (v , мкмоль/(л·с))

Метод окислительной деструкции	Скорость, мкмоль/(л·с)
Окисление только пероксидом водорода ($[H_2O_2] = 0,01$ г/л)	0,12
Окисление только озоном ($[O_3] = 35$ г/м ³ ; $[C_6H_5OH] = 2$ мг/л)	7,1
Окисление только озоном ($[O_3] = 35$ г/м ³ ; $[C_6H_5OH] = 5$ мг/л)	5,6
Окисление только озоном ($[O_3] = 35$ г/м ³ ; $[C_6H_5OH] = 10$ мг/л)	3,7
Окисление только озоном ($[O_3] = 35$ г/м ³ ; $[C_6H_5OH] = 30$ мг/л)	1,9
Окисление O_3/H_2O_2 ($[H_2O_2] = 0,01$ г/л; $[O_3] = 35$ г/м ³ ; $[C_6H_5OH] = 5$ мг/л)	9,1

Как только ОН-радикалы образуются в воде, они немедленно реагируют практически со всеми веществами, способными окисляться. Такая высокая эффективность и максимальная скорость реакции являются основой для устранения большого количества стойких загрязняющих веществ.

Для определения оптимальных доз реагентов для процесса окисления были проведены эксперименты по озонированию фенола с добавлением различных концентраций пероксида водорода ($0,005 < [H_2O_2] < 0,1$ г/л).

Согласно реакции концентрация пероксида водорода, необходимая для окисления фенола с концентрацией 2 мг/л, равна 0,014 г/л. Однако в реальных условиях такая концентрация окислителя оказалась недостаточной и степень окисления не превышала 10 %.



Экспериментально найдено, что для достижения высоких степеней окислительной деструкции (до 99,9 %) необходима концентрация пероксида водорода, равная 4 г/л (при времени обработки 60 мин), что почти в 300 раз превышает рассчитанную по стехиометрии.

Доказано, что введение микродобавок пероксида водорода позволяет увеличить степень окисления, независимо от исходной концентрации фенола в растворе, по сравнению с применением только озонирования. Кроме того, установлено, что с увеличением дозы пероксида водорода в 20 раз (с 0,005 до 0,1 г/л) концентрация фенола в обрабатываемом растворе при прочих равных условиях проведения эксперимента снижается в 1,5 раза.

Согласно рис. 4, при совместном действии озона (O_3) и пероксида водорода (H_2O_2) очистка происходит лучше (до 99,9 %), чем при использовании индивидуальных окислителей, что доказывает присутствие в обрабатываемом растворе кислородсодержащих окислительных агентов, способствующих ускорению реакции деструкции фенола.

Важным параметром в очистке воды от любых загрязняющих соединений является скорость окисления (v , мкмоль/(л·с)). Для нахождения скоростей деструкции фенола проводилась обработка кинетических кривых разложения исходных соединений с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0 (табл. 1). Установлено, что, во-первых, исходная концентрация фенола оказывает существенное влияние на ско-

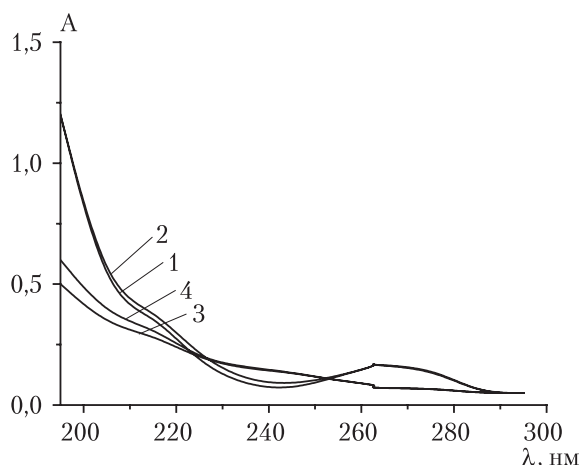


Рис. 5. Электронные спектры поглощения фенола ($C_{\text{ф}} = 5$ мг/л). 1 — исходный раствор фенола ($C_{\text{ф}} = 5$ мг/л); 2 — окисление только пероксидом водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01$ г/л); 3 — окисление только озоном ($[\text{O}_3] = 35$ г/м³); 4 — окисление $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01$ г/л, $[\text{O}_3] = 35$ г/м³).

рость окисления; во-вторых, скорость окисления при совместном воздействии озона и пероксида водорода выше в 1,6 раза, чем при окислении только озоном при одинаковых условиях обработки.

На качественном уровне с использованием спектрофотометра GBC Cintra 3 были получены электронные спектры поглощения водных растворов фенола в ультрафиолетовой области спектра (рис. 5). Эксперименты осуществляли в условиях, обеспечивающих максимальную деструкцию фенола с исходной концентрацией 5 мг/л. Совместное воздействие озона и пероксида водорода приводит к более глубокому разложению фенола (линия 4). Применение только пероксида водорода при окислении фенола не приводит к деструкции, о чём свидетельствует неизмен-

ность ярко выраженных полос поглощения на электронных спектрах с максимумом при 260 нм, отвечающим бензольной группировки.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что комбинированное воздействие озона и пероксида водорода ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) позволяет получать высокие степени (до 99,9 %) и скорости окисления фенола. Установлено, что исходные концентрации реагентов в системе оказывают существенное влияние на окислительную деструкцию фенола. Теоретически предположено, что в окислении фенола участвуют не только непосредственно озон и пероксид водорода, но и образующиеся в объёме раствора кислородсодержащие активные частицы (в частности, O_3 , H_2O_2 , $\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, $-\text{O}-\text{O}-$). На качественном уровне проведена оценка полноты деструкции фенола озоном, пероксидом водорода и совместным воздействием озона и пероксида водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-08-31059 мол_а.

Литература

1. Ветошкин А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды. М.: Изд-во Высшая школа, 2008. 397 с.
2. Poyatos J.M. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art / J.M. Poyatos, M.M. Munio, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio // Water Air Soil Poll. 2010. №205. P. 187-204.



3. Желовицкая А.В. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами / А.В. Желовицкая, Е.А. Ермолаева, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. 2008. №6. С. 211-229.
4. Glase W.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet // Ozone Sci Eng. 1987. №9. V. 4. P. 335-352.
5. Высоцкая Н.А. Реакционная способность радикалов $\cdot\text{OH}$, $\text{O}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$ и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений // Успехи химии. 1973. Т. 42. Вып. 10. С. 1843-1853.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
7. Gottschalk C. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications / C. Gottschalk, J.A. Libra, A. Saupe. Wiley-VCH, Weinheim, 2010. 378 p.

N.A. Ivantsova, M.S. Petrishcheva

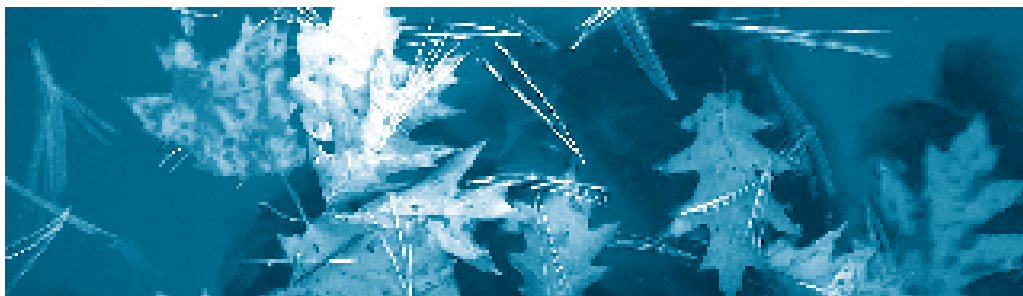
OXIDATIVE PHENOL DEGRADATION UNDER COMBINED ACTION OF OZONE AND HYDROGEN PEROXIDE

Processes of oxidative degradation of phenol model solution in the presence of ozone and hydrogen peroxide were studied. It was found that addition of micro-quantity of hydrogen peroxide increases phenol oxidation rate and level (up to 99.9%). It was shown that oxygen-containing active particles forming in solution are involved in the oxidative phenol degradation. Spectra of phenol electronic absorption before and after oxidative degradation are shown.

Key words: phenol, oxidation, degradation, ozone, hydrogen peroxide

Очистка **ПОДЗЕМНЫХ** ВОД от БОРА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ

Приведены результаты исследования очистки артезианских вод Ставропольского края от бора в процессах коагуляции и электрокоагуляции гидроксидов металлов.



Введение

Одной из важнейших глобальных проблем является качество и доступность питьевой воды. Как правило, источниками водоснабжения служат поверхностные воды и практически все они подвергаются воздействию вредных антропогенных факторов. Подземные воды, хотя и в меньшей степени, но также подвержены антропогенному загрязнению, однако чаще это связано с естественными, природными факторами формирования их состава.

По данным Центра государственного мониторинга недр на территории России распространены различные гидрогеохимические провинции, где наблюдается природное несоответствие качества подземных вод требованиям, предъявляемым к воде питьевого назначения [1]. Например, на территории Ставропольского края остро стоит проблема загрязнения артезианских вод соединениями бора.

По данным анализа физико-химического состава подземных вод Буденовского р-на Ставропольского края в большинстве скважин на данной территории концентрация бора в 2-3 раза превышает предельно допустимые значения, установленные СанПиН. Аналогичная ситуация наблюдается и в дру-

С.А. Иванова*, аспирантка, Институт химии и проблем устойчивого развития ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

В.Н. Наумов, технический директор, ЗАО «ЭкоИнжКом»

И.С. Танский, генеральный директор, ООО «НПЦ ЭТС»

В.А. Степанищев,

заместитель генерального директора, ООО «НПЦ ЭТС»

В.А. Кузнецов, доктор технических наук, профессор, Институт химии и проблем устойчивого

гих районах края. В связи с этим возникла необходимость разработки системы очистки артезианских вод от бора в целях обеспечения населения края качественной питьевой водой.

Многочисленные исследования показали, что у людей и животных длительное потребление воды и пищевых продуктов с повышенным содержанием бора приводит к нарушениям функций сердечно-сосудистой, нервной, пищевой и половой систем [2]. Состав крови претерпевает изменения, замедляется физическое и умственное развитие у детей и увеличивается риск патологических рождений. В связи с этим, соединения бора относятся ко второму классу опасности и их содержание в питьевой воде, согласно СанПиН 2.1.4.1074-01, не должно превышать 0,5 мг/л [3].

В природных водах бор встречается исключительно в виде оксидных соединений, в основном, в виде солей борной кислоты (H_3BO_3) и полиборных кислот ($H_2B_4O_7$, $H_3B_5O_9$ и др.).

Наименьшее количество бора содержится в пресных грунтовых водах (от следов до 0,6 мг/л), в грунтовых водах зоны континентального засоления концентрация бора значительно выше (до 10-15 мг/л) [4]. Интенсивность выщелачивания бора из пород растет с повышением температуры и давления, поэтому наиболее высокое содержание наблюдается в глубинных под-

*Адрес для корреспонденции: ivnsetl@gmail.com

земных водах осадочных отложений, водах грязевых вулканов, минеральных и термальных водах. Особенно высоким содержанием бора характеризуются грунтовые воды в районах рудных месторождений (до 15 мг/л).

Анализ литературных источников позволил выявить несколько способов применяемых удаления бора из морской воды или сточных вод горнодобывающих предприятий. Содержание бора в таких водах может достигать десятков граммов на литр воды. Что касается подземных источников, то максимальная концентрация бора, как было отмечено выше, составляет 5-10 мг/л, что тоже выше нормы, однако данные о методах очистки такого типа вод практически отсутствуют.

развития ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

В.А. Зайцев,
доктор технических наук, профессор, Институт химии и проблем устойчивого развития ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Большинство известных методов не получили широкого распространения в связи с высокими энергозатратами (электролиз) и высокой стоимостью материалов (сорбция на неорганических сорбентах; применение ионообменных смол, в том числе так называемых борселективных). Описаны также методы удаления бора в процессе опреснения воды с помощью обратноосмотических мембран. Однако данный метод очистки подразумевает образование больших объемов соленой воды, сброс которой в пресные водоемы может привести к их засолению и гибели экосистем.

Одним из способов удаления бора, описанным в литературе, является метод соосаждения борат-ионов с гидроксидами металлов. При обработке воды солями железа и алюминия протекают процессы гидратации катионов, в ходе которых образуются аквакомплексы, переходящие в гидрооксокомплексы с отщеплением протонов от координированных молекул воды. Подобным образом происходит гидролиз не только растворов солей алюминия и железа, но и других металлов, дающих слабые основания.

В настоящее время имеется большой ассортимент коагулянтов: сульфат алюминия, разные виды оксихлорида алюминия, смешанные коагулянты, содержащие катионы (Al и Fe), (Al и Na), коагулянты-флокулянты, а также различные виды флокулянтов анионного и катионного типов.

Значение этих коагулянтов заключается в том, что они способны образовывать гидрофобные коллоидные системы, которые образуют хлопья при коагуляции и при осаждении захватывают частицы различных загрязнителей [5].

Результаты и их обсуждение

Нами были проведены и опубликованы исследования метода очистки воды с применением коагулянтов — сульфат алюминия и сульфат железа (III) [6]. Полученные данные показали, что даже при небольшом расходе реагентов (3-5 мг/л) достигается эффективная очистка от бора. Однако с точки зрения экономической и технологической выгоды было необходимо рассмотреть альтернативный реагентному метод — электрокоагуляцию, т.е. получение ионов железа электрохимическим путем.

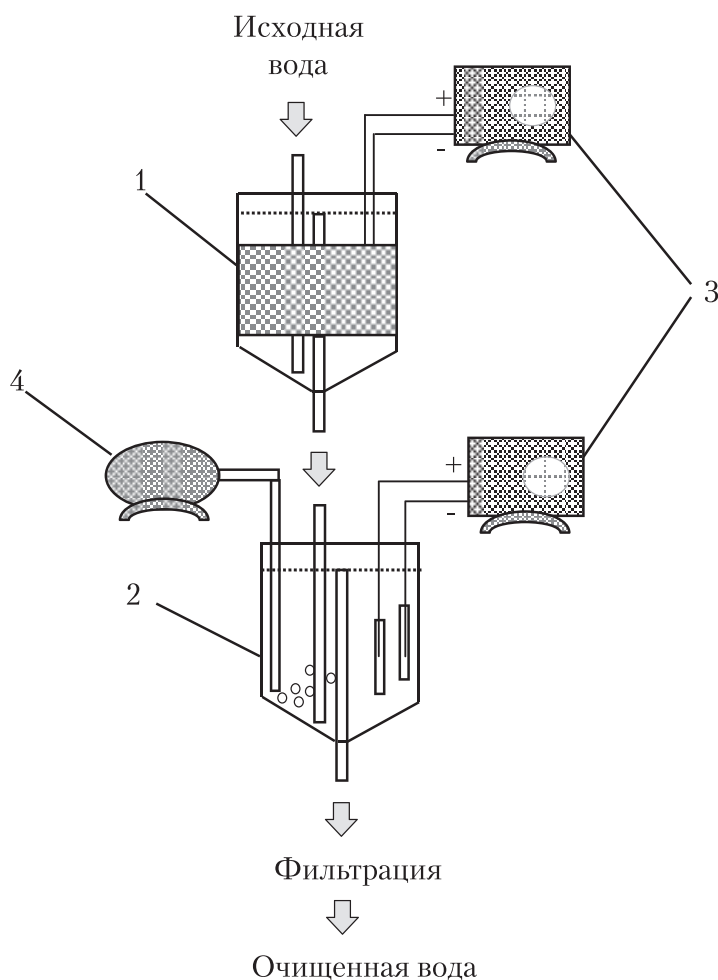


Рис. 1. Схема лабораторной установки очистки воды от бора:
1 — блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка); 2 — блок электрохимического окисления с нерастворимыми электродами; 3 — источники питания постоянного тока; 4 — компрессор.

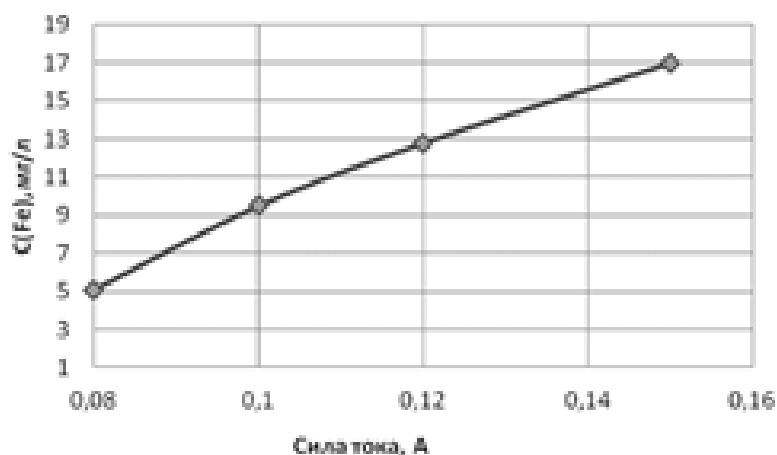


Рис. 2. Зависимость концентрации железа, образующегося в первом БЭХО от силы тока, подаваемого на электроды.

Для этого была разработана лабораторная установка, схема которой представлена на *рис. 1*.

Под действием электрического тока на аноде образуются ионы двухвалентного железа (*рис. 2*), которые переходят в раствор, окисляются и осаждаются в виде гидроксида железа (III). В процессе осаждения хлопья гидроксида железа (III) коагулируют и сорбируют борат-ионы. Для более глубокого окисления двухвалентного железа вода после первого модуля проходит во второй блок электрохимического окисления (БЭХО) с нерастворимым анодом. Образующийся на аноде кислород способствует доокислению ионов Fe^{2+} и, как следствие, более глубокой очистке воды от бора.

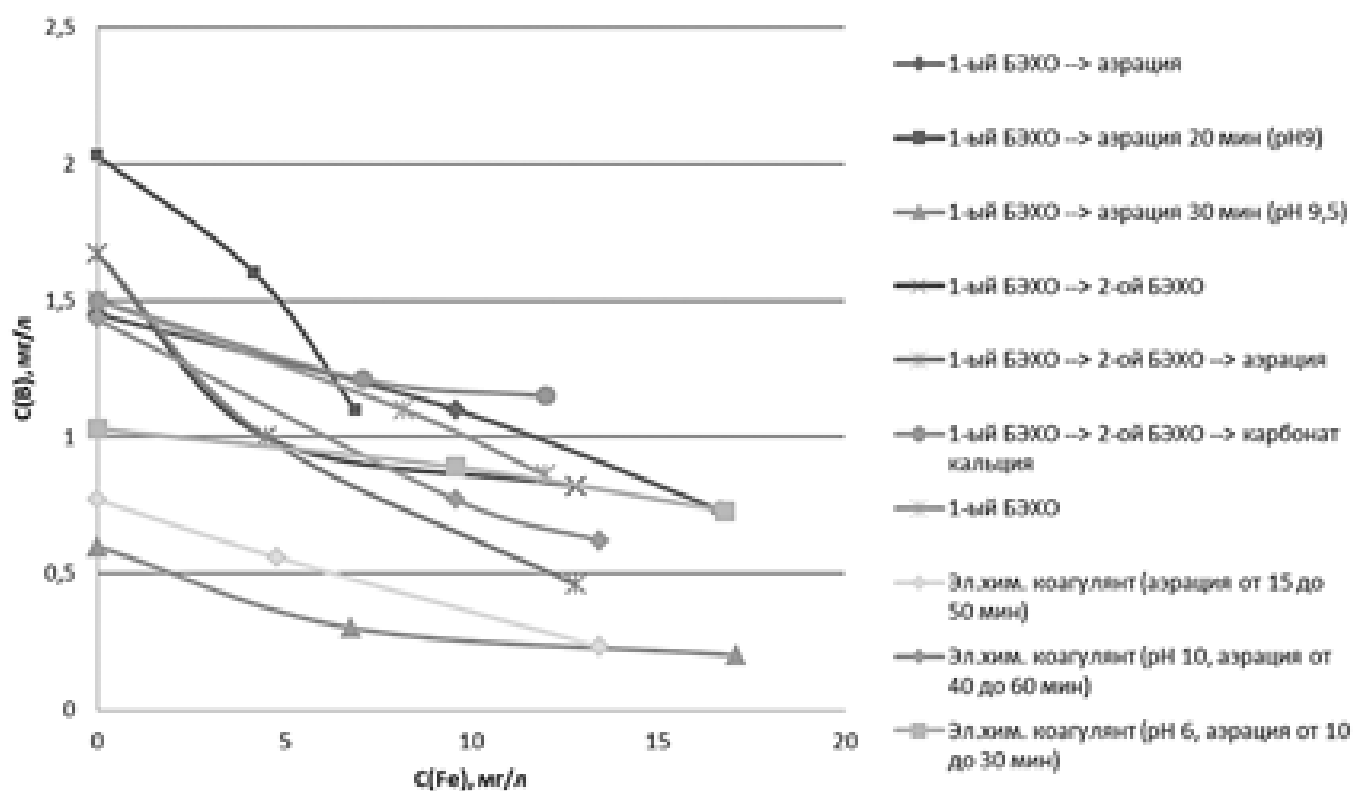


Рис. 3. Сводный график ряда экспериментов на установке электрохимического окисления.



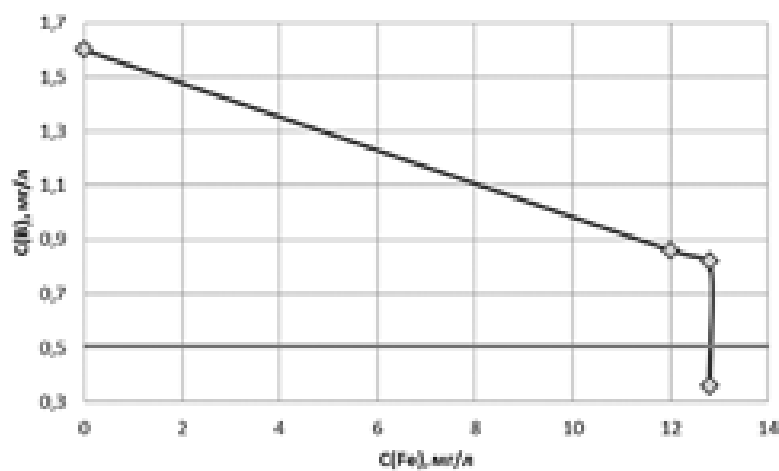


Рис. 4. Процесс очистки артезианской воды по схеме первый БЭХО → второй БЭХО → аэрация.

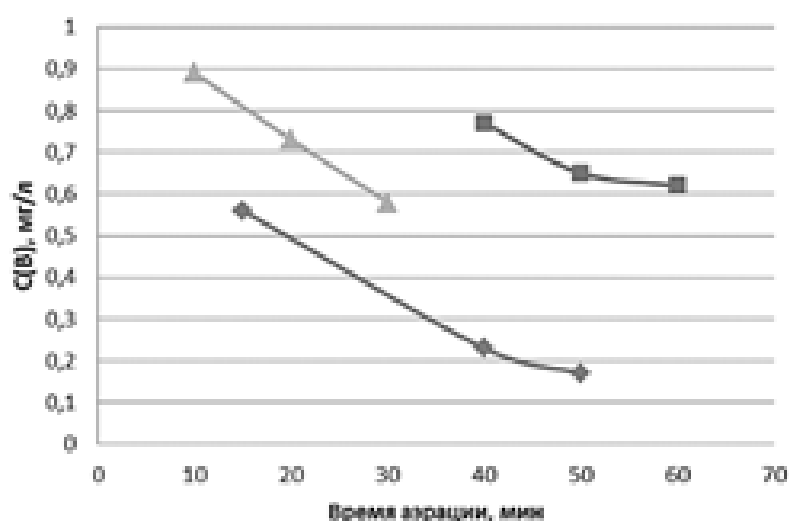


Рис. 5. Зависимость изменения концентрации бора от времени аэрации.

Зависимость концентрации ионов аммония от времени аэрации (pH 11)

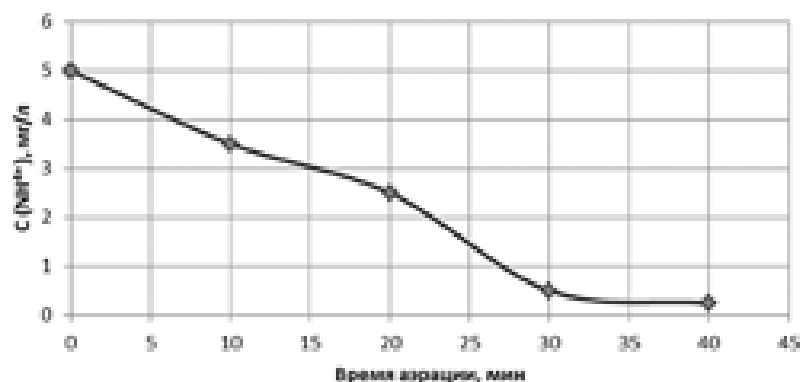


Рис. 7. Зависимость концентрации аммония (по азоту) от времени аэрации.

Важным параметром в данном случае является значение pH. Исходная вода имеет слегка щелочной pH (7,5-7,8), а, как известно, процесс соосаждения борат-ионов с гидроксидами металлов наиболее интенсивно протекает в области pH 8-10. С одной стороны, гидрат закиси железа коагулирует лишь при $pH > 9-9,5$, в то время как гидрат окиси железа — при более низких значениях pH. Поэтому необходимо обеспечить условия для окисления двухвалентного железа в трехвалентное. Однако на практике скорость окисления двухвалентного железа растворенным в воде кислородом происходит только при значениях $pH > 7,5-8$ [5]. При недостаточной величине pH воды или при недостатке растворенного кислорода железо может оставаться в воде. Таким образом, для хорошей коагуляции нужно, во-первых, обеспечить величину pH воды более 8 и, во-вторых, окисление двухвалентного железа в трехвалентное, что осуществляется, в нашем случае, в блоке доокисления (второй БЭХО).

С другой стороны, в щелочной среде бор находится в наиболее подвижных формах тетра-, пента-, гекса- и других полиборатов. Поэтому исходную воду предварительно подщелачивали 10 % суспензией гидроксида кальция до pH 9-10.

Вода была привезена непосредственно из Ставропольского края и усреднена по нескольким скважинам (концентрация бора в исследуемой воде в среднем составила 1,6 мг/л).

Был проведен целый ряд экспериментов на установке, в ходе которых менялись различные параметры и модернизировались сами модули установки. Сводный график полученных данных приведен на рис. 3.

Основная тенденция, которая прослеживается на рис. 3, свидетельствует о том, что полученный электрохимическим путем коагулянт способен достаточно эффективно взаимодействовать с бором. Однако далеко не во всех экспериментах удалось добиться снижения концентрации бора до нормативных значений. Это связано с неполным окислением двухвалентного железа в трехвалентное. Таким образом, было решено ввести дополнительную стадию — аэрацию для более глубокого окисления железа (II).

На рис. 4 представлена зависимость концентрации бора от концентрации железа (II) в процессе очистки воды по схеме первый БЭХО → второй БЭХО → аэрация (на-

чало каждой последующей ступени обозначено точкой).

На графике видно, что аэрация позволяет добиться требуемых значений концентрации по бору и, следовательно, получить качественную питьевую воду.

Зависимость изменения концентрации бора от времени аэрации (при различных исходных условиях) приведена на *рис. 5*.

На *рис. 5* видно, что чем ниже концентрация бора в воде на момент начала аэрации, тем глубже и быстрее протекает процесс очистки.

Помимо бора в исходной воде также превышена концентрация ионов аммония. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества», аммиак (по азоту) относится к III классу опасности, а его предельное содержание в питьевой воде не должно быть выше 2 мг/л.

В процессе очистки на ступени аэрации происходит щелочной гидролиз солей аммония и удаление аммиака (продувка), что было экспериментально подтверждено (*рис. 7*).

Заключение

По результатам исследования можно судить об эффективности очистки артезианских вод Ставропольского края. В зависимости от исходной концентрации бора, которая варьируется от 1,2 до 2 мг/л (в разное время года), необходимо добавить в очищаемую воду от 3 до 10 мг/л железа (III). Это можно осуществить либо введением реагентов (коагулянтов), либо более эко-

номически выгодным путем — получением коагулянта непосредственно в воде с помощью блока электрохимического окисления, на аноде которого выделяются ионы Fe^{2+} и окисляются кислородом воздуха до Fe^{3+} . Для более полного окисления применяется стадия аэрации, в процессе которой также происходит удаление аммония. Таким образом, установка позволяет получить питьевую воду, полностью удовлетворяющую нормативным требованиям.

Необходимо отметить, что предложенная схема очистки была апробирована на станции районного водоканала г. Буденновска (Ставропольский край).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», ГК №16.552.11.7046, и в соответствии с соглашением №14.В37.21.0650 между Министерством образования и науки Российской Федерации и федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» о предоставлении гранта в форме субсидии по программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 — 2013 годы по теме: «Совершенствование систем мониторинга состояния окружающей среды и разработка высокоэффективных технологических решений для предотвращения воздействия приоритетных загрязнителей на природу и человека на основе принципов зеленой химии».



Литература

1. Электронный ресурс: <http://www.geomonitoring.ru>
2. World Health Organization WHO/HSE/WSH/09.01/2 Boron in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Printed by the WHO Document Production Services, Geneva, Switzerland, 2009. 28 p.
3. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (утв. Главным государствен-
ным санитарным врачом РФ 26 сентября 2001 г. N 24).
4. Беус А. А. Геохимия окружающей среды / А. А. Беус, Л. И. Грабовская, Н. В. Тихонова. М.: Недра, 1976, 248 с.
5. Драгинский В. Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В. Гетманцев. — М.: [б. и.], 2005. 576 с.
6. Тарасова Н. П. Очистка подземных вод от соединений бора / Н. П. Тарасова, С. А. Иванова, В. Н. Наумов, В. А. Кузнецов, В. А. Зайцев // Экология промышленного производства. — 2013. № 1. С. 29-32.

S.A. Ivanova, V.N. Naumov, V.A. Stepanishchev, V.A. Kuznetsov, V.A. Zaitsev

GROUND WATER TREATMENT FROM BORON BY COAGULATION

Research results on treatment of artesian water in the Stavropol region from boron during coagulation and electrocoagulation of metal hydroxides are shown.

Key words: groundwater, boron, water treatment, coagulation, electrocoagulation

ВЛИЯНИЕ ШУНГИТА

на ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ *Scenedesmus quadricauda*

Добавление шунгита в среду культивирования приводит к увеличению эффективности фотосинтеза и приросту численности водорослей *Scenedesmus quadricauda*.

Шунгит значительно ослабляет действие фотодинамического красителя бенгальского розового на развитие водорослей. Обсуждаются возможные механизмы действия шунгита на функциональную активность водорослей.

Введение

Внешние факторы водной среды способны в значительной степени изменять функциональную активность водорослей. Они играют большую роль в природных фитопланктонных сообществах и могут оказаться существенным фактором модификации состояния микроорганизмов, культивирования для целей фотобиотехнологии. Многие неблагоприятные факторы среды как природного, так и антропогенного происхождения приводят к окислительному стрессу водных организмов. Этому способствует увеличение концентрации активных форм кислорода (АФК) в водной среде, таких как синглетный кислород, супероксидный анион радикал, перекись водорода и др. [1, 2]. Обнаружено, что в проходящей через шунгит воде быстро окисляются органические молекулы и свободные радикалы. При этом содержание в ней бактерий снижается в десятки раз.[3].

Природный композит шунгит состоит, в основном, из аморфного, глобулярного, фуллереноподобного углерода. В Зажогинской породе Карелии его 30 %, остальная часть приходится на силикат-

Г.А. Даллакян*

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, кафедры гидробиологии биологического факультета, ГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
И.В. Агеева, научный сотрудник кафедры гидробиологии биологического факультета, ГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ные минералы, равномерно распределенные в углеродной матрице, и минеральные включения кремния, алюминия, железа, магния, калия, серы, кальция, фосфора и др. [4]. Молекулы фуллерена обнаружили в 1985 г. при исследовании масс-спектров паров графита [5]. В 1992 г. в шунгитах Карелии был обнаружен фуллерен [6]. Известно, что фуллерены могут встраиваться в биологические мембраны, влиять на их структуру, изменять каталитическую активность мембранных ферментов. При этом механизмы биологического действия фуллеренов зависят от их агрегатного состояния [7, 8]. Разнонаправленное действие фуллеренов на биологические объекты объясняется особыми свойствами водных сферических оболочек этих соединений [9, 10].

Способность шунгита очищать воду известна давно. Первые фильтры для очистки воды на основе шунгита были созданы в 1995 г. Установлено, что вода, пропущенная через шунгит, обладает благоприятным воздействием на организм. Однако механизм влияния шунгита на биологические объекты исследован недостаточно.

Целью настоящей работы является исследование изменения основных физиологических параметров популяции водорослей *Scenedesmus quadricauda* во время роста культуры, в условиях наличия в среде бенгальского розового (БР) или шунгита в отдельности и совместно.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования была альгологически чистая культура *Scenedesmus quadricauda*. Ее выращивали в конических колбах объемом 200 мл в среде Успенского №1 при температуре 25 °С и круглосуточном освещении 15 мкмоль квантов м⁻²с⁻¹. Численность клеток подсчи-

*Адрес для корреспонденции: honaris@bk.ru

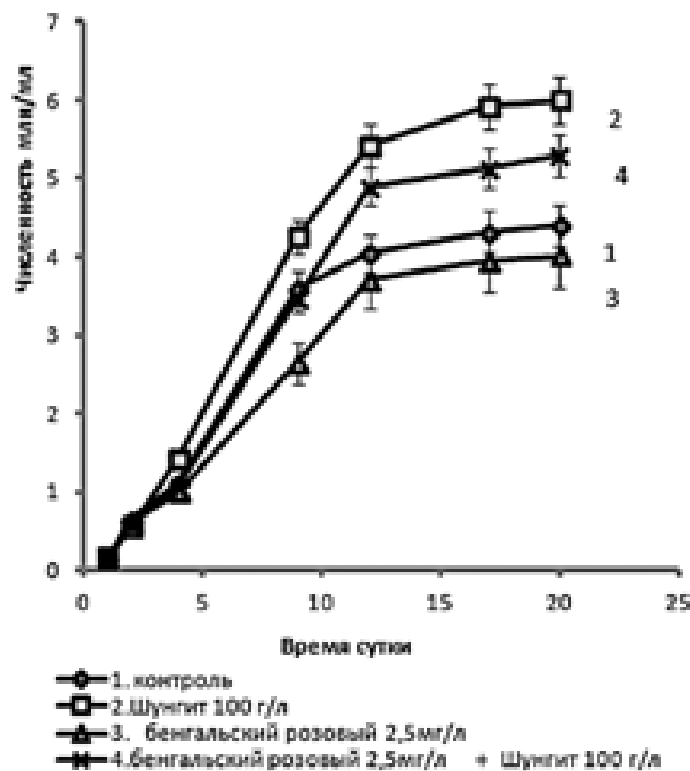


Рис. 1. Влияние Шунгита и БР на численность клеток *Scenedesmus quadricauda*.

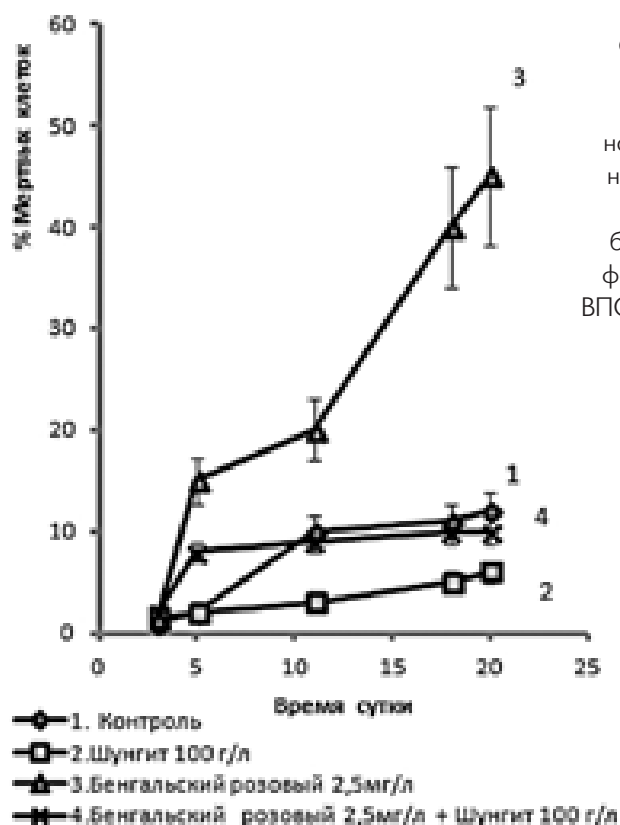


Рис. 2. Изменение числа мертвых клеток водорослей при различных воздействиях во время роста культуры.

тывали в камере Горяева. Состояние клеток оценивали с применением люминесцентной микроскопии. В наших опытах использовали шунгит с Зажогинского месторождения от компании «Арго». БР (фирмы «Apolda») и шунгит добавляли в среду на 3 сут. после посева культуры из расчета 2,5 мг/л и 100 г/л, соответственно. Перед тем, как добавить в среду шунгит его предварительно обрабатывали согласно инструкции изготовителя с учетом специфики выращивания водорослей. Гранулы шунгита предварительно промывали холодной водой, затем высыпали в 3-литровую стеклянную банку и настаивали в воде в течение 2 сут. Затем шунгит еще раз промывали дистиллированной водой для удаления различных примесей и добавляли в культуральную среду. В наших опытах шунгит и БР находились в среде в течение всего эксперимента

Интенсивность флуоресценции хлорофилла Fo и Fm измеряли на приборе «МЕГА-25» [11]. Полученные результаты обрабатывали статистически.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено изменения численности клеток *Scenedesmus quadricauda* при добавлении шунгита и БР по отдельности и вместе в культуральную среду водорослей.

Ранее нами было показано, что в присутствии БР скорость роста водорослей снижается [12]. Как видно из рис. 1, синглетный кислород, образующийся при фотодинамическом действии БР в концентрации 2,5 мг/л, подавляет рост культуры (рис. 1, кр. 3.). При комбинированном воздействии БР и шунгита на водоросли рост культуры стимулируется. Наиболее быстрый рост культуры микроводорослей происходит, когда в культуральную среду добавлен только шунгит (рис. 1, кр. 2).

При исследовании состояния клеток на флуоресцентном микроскопе обнаружено, что процент мертвых клеток наибольший при воздействии БР (рис. 2, кр. 3). В этом случае образующийся синглетный кислород действует на клетки, вызывая их летальное повреждение. Меньше всего мертвых клеток образуется, когда в среде присутствует шунгит. На основании этих данных можно предположить, что шунгит изменяет структуру воды таким образом, что среда для водорослей становится более благоприятной

Л.Б. Братковская, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник кафедры гидробиологии биологического факультета, ГОУ ВПО Московского

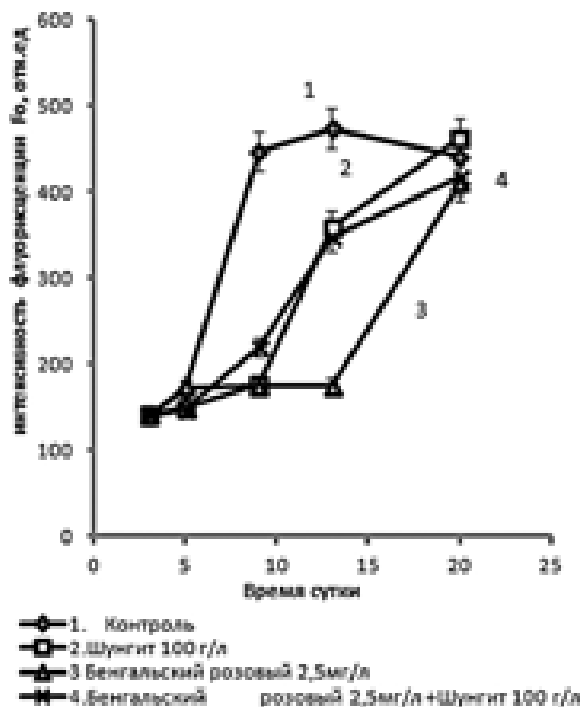


Рис. 3. Изменение интенсивности флуоресценции хлорофилла F_0 во время роста водорослей с шунгитом и БР в культуральной среде.

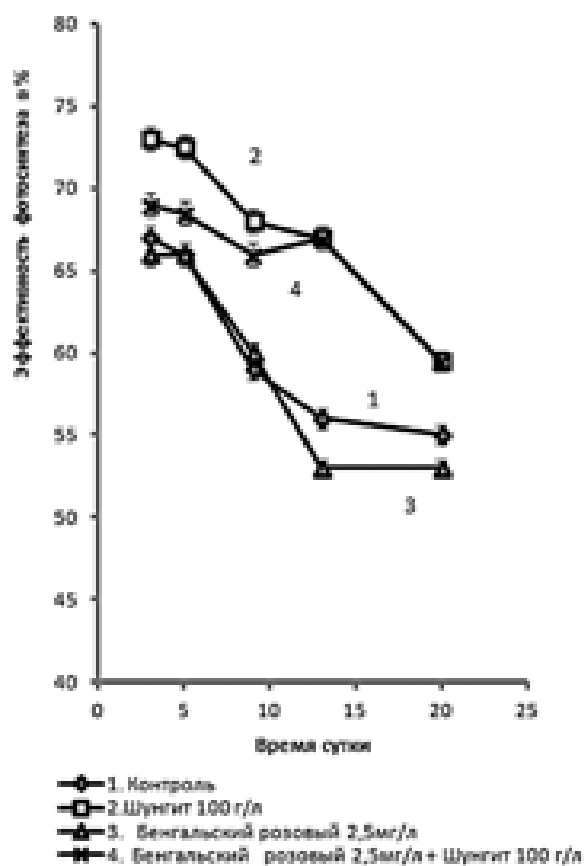


Рис. 4. Эффективность фотосинтеза $\psi = F_v/F_0$ в средах с шунгитом и БР.

для роста культуры. При этом повреждающее действие БР инактивируется шунгитом. Таким образом, возможно, что шунгит действует как антиоксидант (рис. 2, кр. 4). В наших опытах по численности водорослей и по живым и мертвым клеткам водорослей можно сказать, что АФК действует как токсический фактор, а шунгит как стимулятор роста культуры.

Для более подробного анализа роста культуры одновременно были исследованы параметры флуоресценции хлорофилла водорослей *Scenedesmus quadricauda* (рис. 3).

Интенсивность флуоресценции при открытых реакционных центрах фотосистемы II F_0 соответствует содержанию пигментов в фотосинтетическом аппарате исследованных водорослей [11]. Из рис. 3 видно, что наиболее быстро накопление пигментов происходит в контроле. Самое медленное накопление пигментов наблюдается у водорослей в присутствии БР в среде. При выращивании водорослей с шунгитом или вместе с БР в среде культивирования скорость накопления пигментов очень близка. На рис. 4 представлены изменения фотохимического квантового выхода фотосистемы II или эффективность фотосинтеза $\psi = F_v/F_m$, рассчитанная по формуле $\psi = (F_m - F_0)/F_m$, где F_m — интенсивность флуоресценции при закрытых реакционных центрах фотосистемы II [11]. При сопоставлении данных эффективности фотосинтеза (рис. 4) и общего числа клеток (рис. 1), а также процента доли мертвых клеток (рис. 2) обнаружены схожие результаты.

Во всех случаях клетки водорослей в присутствии шунгита в среде растут лучше, т.е. эффективность фотосинтеза, численность клеток и доля живых клеток становятся больше. Сопоставляя результаты F_0 (рис. 3) и численность мертвых клеток (рис. 2), при воздействии БР (рис. 1), видно, что на 15 сутки БР снижает интенсивность флуоресценции, как в случае с численностью и количеством живых клеток (рис. 1-3). Далее, на 20 сут. интенсивность флуоресценции F_0 в пробах с БР усиливается, но остается меньше, чем в остальных пробах. Это можно объяснить тем, что БР к этому времени полностью окисляется [2]. Интенсивность флуоресценции F_0 в контрольной пробе в логарифмической фазе роста, до 15 сут, выше, чем в пробах с шунгитом. Это, по-видимому, связано с тем, что в пробах с шунгитом во-

доросли находятся в более благоприятных условиях, поскольку эффективность фотосинтеза у них выше, чем в других пробах. Далее, на 20 сут, когда популяция водорослей переходит на стационарный уровень, F_0 становится для всех проб относительно близким по интенсивности флуоресценции, кроме проб с шунгитом. На протяжении всего времени культивирования водорослей происходит увеличение концентрации метаболитов в среде. Известно что, накопление метаболитов отрицательно влияет на рост культуры, однако в пробах с шунгитом это не так заметно. По ряду показателей и микроскопическим наблюдениям водоросли намного лучше растут, когда в среде присутствует шунгит. Это видно под микроскопом — клетки водорослей с шунгитной средой более крупные, большей частью 4-х ценонные, по сравнению с другими пробами.

Заключение

Фуллерен в составе шунгита находится в виде особых, полярных, донорно-акцепторных комплексов с другими химическими соединениями, при этом в шунгитах, в основном, присутствует фуллерен C60 и составляет около 0,04 мас.% [13, 14]. Шунгитовые фуллерены плохо растворяются в воде, однако при настаивании в воде несколько часов вокруг каждого фуллерена образуется многослойная оболочка из молекул воды, которую называют структурированной водой [7, 8]. С другой стороны, известно, что шунгит является хорошим сорбентом [4]. Возможно, что после логарифмической фазы роста, когда накапливаются продукты метаболизма (в наших опытах после 10 сут роста) часть шунгита выступает как сорбент и тем самым инактивирует действие токсических метаболитов.

С помощью метода флуоресцентных зондов показано, что все исследованные производные водорастворимых фуллеренов C60 и C70 взаимодействуют с фосфолипидными мембранами. При этом образуется прочный комплекс фуллерен — краситель за счет электростатических взаимодействий, в результате чего осуществляется тушение возбужденного состояния красителя в комплексе [15]. Частичное стимулирование роста культуры водорослей, в случае комбинированного воздействия БР и шунгита, возможно, связано с тем, что часть фуллере-

Ключевые слова: шунгит, активные формы кислорода, водоросли, флуоресценция, фуллерен

ноподобных соединений образуют комплекс с фотосенсибилизатором и инактивируют действие БР. Другая часть фуллереноподобных соединений изменяет структуру воды или редокс-потенциал среды и, тем самым, создает условия для стимуляции роста культуры, поскольку известно, что фуллерены даже при сверхнизких концентрациях проявляют свою активность [10].

Сравнивая полученные результаты с данными вышеуказанных работ, можно предположить, что вода с шунгитом становится более благоприятной для роста водорослей. По-видимому, шунгит в культуральной среде действует, с одной стороны, как антиоксидант, с другой — как сорбент. Кроме того, он может изменять редокс состояния среды.

Таким образом, шунгитовая вода инактивирует действие синглетного кислорода и стимулирует рост популяции водорослей *Scenedesmus quadricauda*.

Литература

1. Voeikov V.L. Reactive oxygen species (ROS); pathogens or sources or sources of vital energy? Part 1. ROS in normal pathologic physiology of living systems. // J. Altern. Complem Med. 2006. V. 12. № 2. P/ 111—118/
2. Даллакян Г.А. Рост популяции микроводорослей в условиях питательных сред обогащенных синглетным кислородом // Известия РАН, Серия биол. 1998. № 6. С.751-753.
3. Воейков В.Л. Природная технология очистки воды: физико-химические процессы, обеспечивающие очистку воды при ее просачивании через шунгит и доломит / В.Л. Воейков, Р.Р. Асфарамов, К.Н. Тимофеев, Т.А. Воейкова // Мат. Междунар. конф. «Новые технологии в защите биоразнообразия в водных экосистемах». М.: 2002.С. 16.
4. Каленин Ю.К. Экологический потенциал шунгита //Наука в России, 2008. № 6. С. 39-44.
5. H.W. Kroto. C60: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley //Nature. 1985. V. 318. № .6042. P. 162-163.
6. Peter R. Fullerenes from the geological environment / Peter R. Buseck, Semeon J. Tsipursky, Robert Hettich // Science. 1992: V. 257. № 5067. P. 215-217.
- 7.. Andrievsky G.V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C₆₀ fullerene nanostructures in vitro and in vivo / G.V. Andrievsky, V.I. Bruskov, A.A. Tykhomyrov, S.V. Gudkov // Free Radical Biolo Med. 2009. V. 47.P. 786-793.

8. Пиотровский Л. Б. Механизмы биологического действия фуллеренов — зависимость от агрегатного состояния / Л. Б. Пиотровский, М. Ю. Еропкин, Е. М. Еропкина, М. А. Думпис, О. И. Киселев // Психофармакол. биол. наркол. 2007. Т. 7. № 2. С. 1548-1554.
9. Ширинкин С. В. Гидратированный фуллерен как инструмент для понимания роли особых структурных свойств водной среды живого организма для его нормального функционирования / С. В. Ширинкин, А. А. Шапошников, Т. О. Волкова, Г. В. Андриевский, А. Г. Давыдовский // Научные ведомости БелГУ. серия Естественные науки. 2012. № 9. С.122-127. (Электронный ресурс) URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/gidratirovannyy-fulleren-kak-instrument-dlya-ponimaniya-rol-i-osobyh-strukturnyh-svoystv-odnoy-sredy-zhivogo-organizma-dlya-ego> (дата обращения: 21.02.2013)
10. Воейков В. Л. Устойчиво неравновесное состояние бикарбонатных водных систем / В. Л. Воейков, Н. Д. Виленская, До Минь Ха, С. И. Малышенко, Е. В. Буравлева, О. И. Яблонская, К. Н. Тимофеев // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 9. С. 1518-1527.
11. Погосян С. И. Применение флуориметра «МЕГА-25» для определения количества фитопланктона и оценки состояния его фотосинтетического аппарата / С. И. Погосян, С. В. Гальчук, Ю. В. Казимирко, И. В. Конюхов, А. Б. Рубин // Вода химия и экология. 2009. № 6. С. 34-40.
12. Даллакян Г. А. Ингибирование роста микроводорослей фотосенсибилизатором бенгальским розовым / Г. А. Даллакян, М. М. Телитченко, И. В. Агеева, С. И. Погосян // Гидробиологический журнал. 1991. Т. 27. № 2. С. 49-52.
13. Рожкова Н. Н. Фуллерены в шунгитовом угле-роде / Н. Н. Рожкова, Г. В. Андриевский // Сб. научн. трудов междунар. симпозиума «Фуллерены и фуллереноподобные структуры». Минск: Изд-во БГУ, 2000. С. 63-69.
14. Пат. 2270801РФ/ Осипов Э. В., Калинин Ю. К., Резнико В. А. Способ выделения фуллеренов из шунгита Заявлено 06.07.2001. Опубликовано 27.02.2006. БИ:30/2006. Приоритет 06.07.2001.
15. Полетаева Д. А. Мембранотропные свойства водорастворимых производных фуллеренов. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М. 2012.

G.A. Dallakyan, I.V. Ageeva, L.B. Bratkovskaya

SHUNGITE INFLUENCE ON FUNCTIONAL ACTIVITY OF MICROALGA SCENEDESMUS QUADRICAUDA

It was shown that shungite addition to culture medium leads to photosynthesis effectiveness increase and population growth of alga *Scenedesmus quadricauda*. Shungite significantly reduces effect of photoactivated dye rose Bengal on alga growth. Possible mechanisms of shungite action on alga functional activity are discussed.

Key words: shungite, reactive oxygen species, algae, fluorescence, fullerene.

ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН и РАЗВИТИЕ ПРОРОСТКОВ **ЧАСТУХИ ПОДОРОЖНИКОВОЙ** (*Alisma plantago-aquatica* L.) в РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучено влияние $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на начальные этапы онтогенеза *Alisma plantago-aquatica*. Соли Cu, Ni и Cr не препятствуют нормальному развитию проростков в концентрации 1 мг/л, Zn – 1 и 10 мг/л. Концентрации 10 и 25 мг/л вызывают некрозы семядольных листьев (все соли) и нарушение развития боковых корней (соли Cr). При высоких концентрациях Zn отмечали гибель проростков, Ni, Cr и Cu – прекращение развития после проклевывания корешком зародыша покровов семени.

Введение

Некотрые тяжелые металлы (ТМ) (никель, медь, цинк, и др.) в микродозах жизненно необходимы, однако если концентрация их доступных форм превышает определенные пределы, они оказывают отрицательное влияние на развитие растений, включая самые ранние этапы онтогенеза [1-3].

Высокие дозы никеля вызывают угнетение роста и продуктивности, подавляют интенсивность фотосинтеза, вызывают хлорозы и некрозы на листьях, побурение и торможение роста главного корня, ингибируя деление и растяжение клеток у проростков [4]. Повышение активности меди в среде снижает уровень биосинтеза хлорофилла у высших растений, изменяет белковый состав хлоропластов, ингибирует транспорт электронов по фотосинтетической цепи. Особенно восприимчивы к избытку меди молодые ткани и органы [5-7].

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

Высокое содержание цинка сопровождается хлорозом молодых листьев, снижением усвоения меди и железа [8, 9]. Токсичное действие хрома проявляется в снижении темпов роста и развития, увядании надземной части, повреждении корневой системы и хлорозе молодых листьев, снижении содержания незаменимых макро- и микроэлементов [10].

Описанные выше изменения под воздействием ТМ, а также вопросы накопления в вегетативных и генеративных органах и выработки механизмов адаптации исследованы для наземных и водных растений. Однако влияние ТМ на прорастание семян и развитие проростков растений, особенно водных, освещено недостаточно. Поэтому целью настоящей работы было выявление влияния растворов солей никеля, меди, цинка и хрома на начальные этапы онтогенеза широко распространенного прибрежно-водного растения частухи подорожниковой (*Alisma plantago-aquatica* L.), в репродуктивной стратегии которого основную роль играет генеративное размножение.

Материалы и методы исследования

Семена частухи подорожниковой обладают внутренними физиологическими механизмами, определяющими длительность их покоя в условиях данной климатической зоны. Для их успешного прорастания требуется холодная влажная стратификация при температуре +4–8 °C в течение 4–5 месяцев, после которой семена проращивали в люминостате в чашках Петри диаметром 90 мм при температуре 20–25 °C на фильтровальной бумаге, смоченной растворами солей ТМ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

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

Таблица 1

Основные показатели прорастания семян под влиянием ТМ

Концентрация металла, мг/л	Лag-время, сут.	Период прорастания, сут	Лабораторная всхожесть, %
Никель			
Контроль	2	5	65,2±4,6
1	2	4	84,0±10,6
10	2	4	85,3±12,2
25	2	4	76,0±12,0
50	2	4	84,0±17,4
100	2	5	76,0±6,9
250	3	8	66,7±26,3
500	3	8	34,7±30,0
Медь			
Контроль	2	5	93,3±8,3
1	2	6	96,0±4,0
10	3	6	69,3±25,7
25	3	6	91,3±2,3
50	3	6	21,3±14,0
100	3	6	18,7±16,9
250	3	5	14,7±12,8
500	3	5	17,3±12,0
Цинк			
Контроль	2	5	49,3±22,0
1	2	5	50,7±8,3
10	3	5	77,3±4,6
25	3	6	57,3±12,2
50	3	6	45,3±11,5
100	3	5	56,0±14,4
250	3	6	64,0±16,0
500	3	6	54,7±4,6
Хром			
Контроль	2	7	92,0±1,0
1	2	6	97,3±1,1
10	3	7	84,0±1,0
25	3	8	80,0±2,6
50	2	7	80,0±0
100	2	7	82,6±1,5
250	3	8	66,8±5,0
500	3	8	66,6±6,8

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в объеме 15 мл в разных концентрациях (1, 10, 25, 50, 100, 250, 500 мг/л). Концентрации, рассчитанные на ион металла, готовились на дистиллированной воде, диапазон подбирали по рекомендации специалистов Ботанического института им. В.Л. Комарова РАН. Высокие концентрации использовали для выявления предела токсичности ТМ для прорастания семян (т.е. той концентрации, при превышении которой семена не прорастают). Контроль — дистиллированная вода. Длительность экспериментов составляла 15 сут. Опыты поставлены в разное время в трехкратной повторности, освещенность 3200 лк, фотопериод 9/15. Определяли время (сут) от начала эксперимента до прорастания (лаг-время), время (сут), в течение которого семена прорастали (период прорастания), количество проросших семян (%) в конце эксперимента (лабораторная всхожесть) и наблюдали за развитием проростков. За нормальное развитие принимали обычное состояние проростков, их листьев и корней без каких-либо повреждений и нарушений окраски. Статистическую обработку данных проводили с помощью программы Statistica 6.0. Результаты представлены в виде средних и их стандартных отклонений.

Результаты и их обсуждение

Влияние никеля

Семена прорастали дружно — лаг-время было одинаково во всех вариантах, что свидетельствует об их нормальном созревании и способности к прорастанию. Период прорастания значительно возрастал при 250 и 500 мг/л. Лабораторная всхожесть была выше контрольного значения при концентрациях 1–250 мг/л. При 500 мг/л она уменьшалась вдвое (табл. 1).

Проростки начали зеленеть быстро (на 3 сут) в контроле и при 1–100 мг/л. Длина их в контроле, при 1 и 10 мг/л была до 7 мм, при 25–100 мг/л — до 3 мм. В остальных вариантах наблюдали только проклевывание корешком зародыша покровов семени. Семядольные листья появились в контроле на 4 сут, при концентрациях 1–50 мг/л на 6 сут. В вариантах с концентрациями 10–50 мг/л были отмечены изменения интенсивности их окраски разной степени. Концентрации 50 мг/л и выше вызывали некроз кончиков корней. При 100 мг/л про-

ростки позеленели, но семядольных листьев не образовали. При концентрациях 100–500 мг/л проростки отмирали на 6–7 сут, при 10–50 мг/л — на 9 сут. Нормально развитые проростки были отмечены только при 1 мг/л.

Влияние меди

Семена прорастали дружно во всех вариантах. Период прорастания от контрольного варианта практически не отличался. Лабораторная всхожесть была высокая при 1–25 мг/л, при 50–500 мг/л наблюдали ее снижение на 80–85 % (табл. 1).

Проростки в контроле, при 1 и 10 мг/л позеленели на 3 сут, длина их составила 7 мм. На 6 сут в контроле и при концентрациях 1–25 мг/л появились семядольные листья, при 50–500 мг/л семядоли позеленели, но уже на 6–8 сут начали отмирать, одновременно отмечен некроз кончиков корней. На 9 сут некроз затронул проростки при 10–25 мг/л. Нормально развивались проростки, как и под влиянием никеля, только при концентрации 1 мг/л, при этом наблюдали усиление интенсивности окраски листьев и увеличение их длины на 20 %.

Влияние хрома

Семена прорастали дружно и в контроле, и в растворах металла. Период прорастания был длиннее, чем в опытах с никелем и медью. Лабораторная всхожесть снижалась при концентрациях 250 и 500 мг/л на 27 % (табл. 1).

Проростки позеленели на 4 сут в контроле и при 1–50 мг/л массово, при 100 и 250 мг/л — единично. На 5 сут в контроле и при 1 мг/л появились семядольные листья, в остальных вариантах активно шло проклевывание корешком зародыша покровов семени. На 8 сут при 10–500 мг/л отмечали изменения в окраске семядольных листьев и отмирание боковых корней. На 10 сут проростки при 50–500 мг/л погибали. Нормальное развитие проростков отмечено только при 1 мг/л.

Влияние цинка

Семена прорастали дружно. Период прорастания почти одинаков во всех вариантах. Лабораторная всхожесть при всех концентрациях (исключая 50 мг/л) была выше контрольных значений (табл. 1).

Проростки позеленели на 3 сут в контроле и при 1–25 мг/л, на 4 сут — при 50–250 мг/л. На 5 сут в контроле и при 1–25

Ключевые слова: соли тяжелых металлов, прорастание семян, развитие проростков, *Alisma plantago-aquatica*

мг/л проростки с хорошо развитыми корнями достигали 12–15 мм. При 50–250 мг/л корни были маленькие, при 100 и 250 мг/л они быстро отмирали. В это же время при 25–250 мг/л отмечались изменения в окраске семядольных листьев, при 500 мг/л наблюдали только проклевывание корешком зародыша покровов семени. На 6 сут проростки начали погибать при 250 и 500 мг/л, на 8 сут — при 50–100 мг/л. Нормальное развитие проростков отмечено при 1 и 10 мг/л.

Несмотря на разное время постановки опытов, все семена были нормально созревшими и способными к прорастанию. Увеличение показателей лаг-время и период прорастания на солях ТМ свидетельствует о торможении начального этапа прорастания при набухании семян. Подобные изменения отмечены только при действии никеля в концентрациях 250 и 500 мг/л. Лабораторная всхожесть в контроле различалась, однако, во всех опытах действие ТМ проявлялось в ее колебаниях при разных концентрациях никеля, меди, хрома и цинка. Все ТМ в низких концентрациях (1 мг/л) стимулировали процесс прорастания, что совпадает с имеющимися в литературе данными [11]. Значительное уменьшение лабораторной всхожести наблюдалось только при действии меди в концентрациях 50–500 мг/л, что позволяет говорить о большей токсичности этого металла для прорастания семян частухи подорожниковой по сравнению с никелем, цинком и хромом. В литературе отмечено, что на элодею канадскую медь также оказывала более сильное токсическое действие, чем никель и цинк [2]. Возможно, медь — более сильный токсикант по причине ее способности вытеснять функциональные металлы из ферментов, взаимодействовать с биологическими мембранами и восстанавливать молекулярный кислород до его активных форм [5].

Уменьшение токсичности ТМ при достаточно высоких концентрациях, например, повышение лабораторной всхожести при 50 мг/л (никель), 25 мг/л (медь), 250 мг/л (цинк) может быть связано с активацией механизмов защиты и детоксикации ТМ [12]. Подобное явление было обнаружено нами у других видов водных растений [13]. По-видимому, ионы ТМ проникают через оболочку семени, т.к. при высоких концентрациях (медь) замедляют прорастание, нарушая процессы деления и растяжения

клеток [14]. Однако при исследуемых концентрациях всех ТМ нам не удалось обнаружить предела их токсичности для прорастания семян частухи подорожниковой, что свидетельствует о высокой устойчивости семян этого вида к действию ТМ.

Нормальное развитие проростков в растворах солей никеля, меди и хрома при концентрации 1 мг/л, в растворах соли цинка — при 1 и 10 мг/л свидетельствует о том, что эти концентрации не являются токсичными. Увеличение размеров листьев проростков и усиление интенсивности их окраски при 1 мг/л раствора сульфата меди говорит об активации низкими концентрациями металла биосинтеза хлорофилла. В работе с частухой подорожниковой [15] показано, что медь при 0,01–1 мг/л стимулирует ростовые процессы и увеличивает морфометрические показатели проростков. Подобный эффект низких концентраций ТМ, возможно, связан с активацией клеточного деления и увеличением размеров клеток.

Соли всех ТМ (никель, медь, хром при концентрациях 10 мг/л и выше, цинк — при 25 мг/л и выше) вызывали некроз листьев или ослабление процессов фотосинтеза в них, проявляющиеся в изменении интенсивности окраски и появлении пятен. Подобная реакция на действие никеля отмечена для элодеи канадской [16]. Развитие хлорозов является следствием изменений на фотосинтетическом уровне — нарушения ультраструктуры хлоропластов (расширение тилакоидных мембран, разрушение гран и системы тилакоидов), снижение активности ферментов синтеза хлорофилла и каротиноидов, разрушение пигментов ингибированием электрон-транспортной сети фотосинтеза, а также опосредованно через взаимодействия с обменом железа [17].

Растворы соли хрома при 10 мг/л металла, а также действие никеля, меди и цинка при 50 мг/л и выше вызывали отмирание корней, что, возможно, является следствием изменений, происходящих на клеточном уровне в меристематической зоне, т.к. ее клетки чувствительны к действию ТМ, как химических агентов. [18].

При действии никеля и меди в концентрациях 250 и 500 мг/л, а хрома и цинка — 500 мг/л наблюдали только прорастание зародыша покровов семени. Эти концентрации не позволяли проросткам частухи подорожниковой развиваться, т.е. являлись высокотоксичными для них.

Заключение

Семена частухи подорожниковой обладают высокой устойчивостью к действию исследованных ТМ, т.к. не удалось обнаружить предела токсичности для прорастания семян. Медь более токсична и вызывала значительное уменьшение лабораторной всхожести семян при 50–500 мг/л.

Медь, никель и хром не препятствовали нормальному развитию проростков в концентрации 1 мг/л, цинк — в концентрациях 1 и 10 мг/л. При действии более высоких концентраций отмечены некрозы семядольных листьев (все соли), ослабление процессов фотосинтеза в них и нарушение развития боковых корней (хром). Концентрации 250 и 500 мг/л вызывали гибель проростков или прекращение их развития после проклеивания корешком зародыша покровов семени.

Литература

1. Добровольский В.В. Тяжелые металлы: загрязнение окружающей среды и глобальная экология // Тяжелые металлы в окружающей среде / Под ред. В.В. Добровольского. М.: Изд-во МГУ. 1980. С. 3–12.
2. Малев М.Г. Реакция гидрофитов на загрязнение среды тяжелыми металлами / М.Г. Малев, Г.Ф. Некрасова, В.С. Безель // Экология. 2004. № 4. С. 266–272.
3. Мур Дж. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния / Мур Дж., Рамамурти С. Пер. с англ. Д.В. Гричука и др. Под ред. Ю.Е. Саета. М.: Мир, 1987. С. 177–203.
4. Серегин И.В. Токсическое действие и распределение никеля в корнях кукурузы / И.В. Серегин, А.Д. Кожевникова, Е.М. Казюмина, В.Б. Иванов // Физиол. растений. 2003. Т. 50. № 5. С. 793–800.
5. Демидчик В.В. Токсичность избытка меди и толерантность к нему растений / В.В. Демидчик, А.И. Соколик, В.М. Юрин // Успехи совр. биологии 2001. Т. 121. № 5. С. 511–525.
6. Косицин А.В. Действие тяжелых металлов на растения и механизмы металлоустойчивости / А.В. Косицин, Н.В. Алексеева–Попова // Растения в экстремальных условиях минерального питания. Эколого-физиологические исследования / Под ред. М.Л. Школьника, Н.В. Алексеевой–Поповой. Л.: Наука. 1983. С. 5–22.
7. Fernandes J.C. Biochemical, physiological and structural of excess copper in plants Fernandes J.C., Henriques F.S. // Bot. Rev. 1991. V. 57. P. 246–273.

8. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I—IV групп: справ. изд. / Под ред. В. А. Филова. Л.: Химия, 1988. С. 24-37.
9. Khudsar T. Zinc-induced changes in morpho-physiological and biochemical parameters in *Artemisia annua* / Khudsar T., Mahmooduzzafar N., Jqbal M., Sairam R. K. // Biol. Plant. 2004. V. 48. P. 255-260
10. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V—VIII групп: справ. изд. / Под ред. В. А. Филова. Л.: Химия, 1989. С. 79-82.
11. Mishra D. Nickel in plant growth and metabolism / Mishra D., Kar M. // Bot. Rev. 1974. V. 40. № 4. P. 395-452.
12. Розенцвет О. А. Аккумуляция меди и ее влияние на метаболизм белков, липидов и фотосинтетических пигментов в листьях *Potamogeton perfoliatus* L. / О. А. Розенцвет, С. В. Мурзаева, И. А. Гущина // Изв. Самар. НЦРАН. 2003. Т. 5. № 2. С. 305-311.
13. Крылова Е. Г. Токсичность солей никеля и меди для семян и проростков рдеста гребенчатого (*Potamogeton pectinatus* L.), частухи подорожниковой (*Alisma plantago-aquatica* L.), поручейника широколистного (*Sium latifolium* L.) и ситника скученного (*Juncus conglomerates* L.) // Токсикологический вестник. 2010. № 1. С. 41-44.
14. Батова Ю. В. Влияние тяжелых металлов на прорастание семян дикорастущих злаков Казахстана / Ю. В. Батова, Г. Ф. Лайдинен, Н. М. Казнина, А. Ф. Титов // Тр. Карельского НЦ РАН. 2008.. Вып. 14. С. 3—7.
15. Лапиров А. Г. Влияние некоторых тяжелых металлов на прорастание семян и развитие проростков *Alisma plantago-aquatica* (Alismataceae) и *Bidens tripartita* (Asteraceae) // Раст. ресурсы. 2008. Вып. 4. С. 98-106.
16. Ипатова В. И. Ответные реакции высших водных растений на загрязнение среды тяжелыми металлами / В. И. Ипатова, А. Г. Дмитриева // Матер. V Всерос. shk. — конф. по водным макрофитам. 2006. Рыбинск: ОАО «Рыбинский Дом печати» С. 258-261.
17. Алексеева-Попова Н. В. Устойчивость к тяжелым металлам дикорастущих видов. Л.: Наука, 1991. 214 с.
18. Серегин И. В. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения / И. В. Серегин, В. Б. Иванов // Физиол. растений. 2001. Т. 48. № 4. С. 606-630.

E.G. Krylova

SEED GERMINATION AND SEEDLING GROWTH OF *Alisma plantago-aquatica* L. IN SOLUTIONS OF HEAVY METAL SALTS

The effect of salt solutions of heavy metals on seeds germination and initial stages of growth of water plantain seedlings has been studied. Salts of cooper, nickel and chromium do not impede a normal development of seedlings at 1mg/L concentration, zinc — at 1 and 10 mg/L. Concentrations of 10 and 25 mg/L cause necrosis (Cu) and changes in coloration of cotyledon leaves associated with chlorophyll destruction (Ni, Cr and Zn (25 мг/л)) and abnormality of a growth of branch roots with photosynthesis attenuation (Cr). Higher concentrations of Cu lead to death of seedlings by the end of the experiment; Ni, Cr and Zn cease the growth after piping the seed coat by the germ sprout.

Key words: heavy metal salts, seed germination, seedling growth, *Alisma plantago-aquatica*

ТЕРАТОЛОГИЧЕСКИЕ **ФОРМЫ** ДИАТОМОВЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ В АЛГОФЛОРЕ ТЕЛЕЦКОГО ОЗЕРА (Русский Алтай)

Приведены данные по тератологическим формам диатомовых водорослей, обнаруженным в планктоне и перифитоне Телецкого озера, и рассмотрены возможные причины их образования. Из семи выявленных таксонов из родов *Diatoma*, *Fragilaria*, *Hannaea*, *Pseudostaurosira*, *Staurosira* и *Staurosirella* для четырех способность образовывать тератотормы отмечена впервые. Установлено, что тератотормы у диатомей в Телецком озере появляются у обитателей дна и обрастаний в местах с повышенной антропогенной нагрузкой, где наблюдается увеличение концентрации фосфора и аммонийного азота.

Введение

Образование тератологических, или уродливых, форм у водорослей является откликом одноклеточных организмов на изменения условий окружающей среды. Считается, что на их появление могут повлиять химические, физические и механические отклонения в среде; паразитизм водорослей и/или грибов; аномалии при половом процессе; генетические изменения. Но до сих пор причины возникновения уродливых форм у водорослей часто остаются в сфере предположений [1]. В литературе отмечены факты появления таких форм у синезеленых, зеленых и диатомовых водорослей. Особенно наглядно это проявляется у диатомей, морфологические изменения кремнистого панциря которых можно увидеть с помощью светового микроскопа, а изменения в его ультраструктуре — с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Водоросли являются первичными продуцентами органического вещества и находят-

ся в основании пищевой пирамиды, имеют быстрый отклик на любые воздействия ввиду короткого жизненного цикла и, в целом, определяют состояние экосистемы водоема. Поэтому изменения в их сообществах могут привести к изменениям на экосистемном уровне. Цель работы — выявление тератологических форм у диатомовых водорослей в планктоне и перифитоне Телецкого озера и возможных причин их появления.

Материалы и методы исследования

Исследование диатомовых водорослей были проведены в Телецком озере (51°31'45" с.ш. и 87°42'53" в.д.), расположенном на высоте 436 м над ур. м. Это глубокий (максимальная глубина 323,3 м, средняя 174 м) олиготрофный водоем тектонического происхождения на юге Западной Сибири. Озерная котловина протянулась на 78 км с максимальной шириной 5,2 км, площадью водной поверхности 227,3 км², объемом 41,1 км³. Озеро разделено на две морфометрические части — меридиональную и широтную [2].

Качественные пробы фитопланктона отобраны по всему озеру в пелагиали и литорали, пробы фитоперифитона — вблизи устьев основных притоков в 1989-2011 гг. (рис. 1). Диатомовые водоросли очищали от органического материала выжиганием в перекиси водорода H₂O₂, наносили на «столики», пыляли золото-палладиевой смесью и изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400 N. Определение биогенных элементов проводили на портативном спектрофотометре DR 2800 (Германия) по общепринятым методикам [3, 4] в 2010-2011 гг. Концентрации тяжелых металлов (**ТМ**) (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) определяли методом атомно-абсорбционной

Е.Ю. Митрофанова*, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем

Сибирского отделения Российской академии наук

Е.И. Третьякова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

*Адрес для корреспонденции: emit@iwep.ru

спектрометрии с использованием пламенного варианта атомизации (ацетилен — воздух) и электротермической атомизации на приборе SOLAAR M-6 [5, 6].

Результаты и их обсуждение

В Телецком озере выявлены тератоформы у диатомовых водорослей из родов *Diatoma*, *Fragilaria*, *Hannaea*, *Pseudostaurosira*, *Staurosira* и *Staurosirella* (табл. 1). В основном наблюдали изменения в форме панциря, причем у некоторых форм — весьма значительные (рис. 2: 1, 2, 5, 6, 8, 10), у других — слегка заметные (рис. 2: 3, 7, 11). Лишь у двух форм были отмечены аномалия в штриховке центрального поля панциря

(рис. 2: 4) и асимметричность штриховки всей створки (рис. 2: 12).

Тератоформы отмечены в планктоне пелагиали напротив устья р. Чулышман на юге озера (рис. 1: 3; 30.09.2010 г., $h = 0$ м), у п. Яйлю, на стыке широтной и меридиональной частей озера (рис. 1: 18; 27.06.2009 г., $h = 0$ м и 17.09.2009 г., $h = 100$ м) и п. Артыбаш на севере (рис. 1: 22; 15.06.1992 г. и 13.08.2010 г., $h = 0$ м). В перифитоне уродливые клетки у диатомовых выявлены в устье р. Корбу (рис. 1: 13; 13.07.2011 г.) и изолированном Каменном заливе широтной части озера (рис. 1: 21; 26.07.2005 г.).

Находки тератоформ были единичные, больше всего их отмечено у р. Чулышмана и в Каменном заливе (табл. 1).

Для аммонийного азота (NH_4^+) и фосфора (PO_4^{3-}) выявлены значительные изменения концентраций: $< 0,005$ – $0,210$ и $0,001$ – $0,072$ мг л⁻¹ (табл. 2); для нитратного азота (NO_3^-) и кремния (Si) — менее существенные: $0,53$ – $3,16$ и $2,24$ – $4,71$ мг л⁻¹, соответственно. Концентрации ТМ (табл. 3) в целом по всему озеру были ниже ПДК, кроме Си и Fe, причем в июне концентрации Си были выше ПДК практически во всех точках, исключение — район устья р. Чулышман. В августе превышение ПДК было выявлено в притоках восточного и северного побережья озера (реки Кокши, Корбу и Чеченек) и в пелагиали на юге (Чулышман) и севере (Яйлю) озера. Концентрации Fe в р. Чулышман были выше ПДК в июне, р. Самыш — в августе (табл. 3).

Аномалии в форме панциря диатомовых водорослей — наиболее часто встречающаяся ситуация [7], а изменения в структуре его поверхности (расположение штрихов, рядов точек и швов) — более специфическая реакция диатомей. Морфологические изменения у диатомовых водорослей могут носить приспособительный и неприспособительный характер в ответ на изменения условий окружающей среды [8]. Например, появление тератологических форм диатомей часто является следствием загрязнения вод ТМ [8–10] или органическими соединениями [11, 12], в высокогорных озерах — повышенной солнечной радиацией [13].

В настоящее время у 124 таксонов диатомовых водорослей из 63 родов выявлена способность к образованию тератоформ [7]. Все виды клеточных уродств отнесены к семи типам, из которых наиболее часто встречаются изменения в форме створок и их штриховке. Среди тератоформ, обнаруженных в аль-

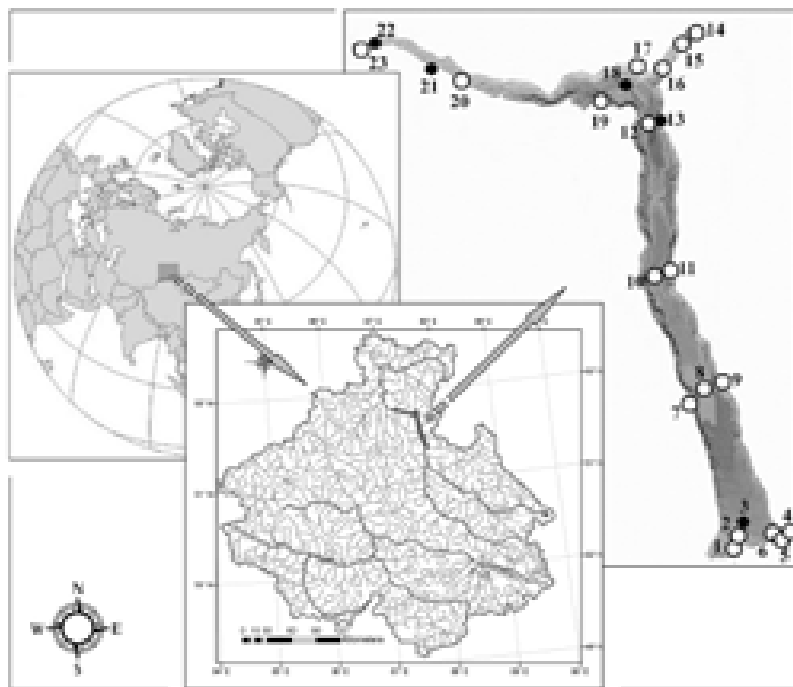


Рис. 1. Карта-схема расположения Телецкого озера и точки отбора проб фитопланктона и фитоперифитона с выделением мест обнаружения тератоформ (черные точки):

- 1 — устье р. Чулышман; 2 — Чулышман, литораль; 3 — Чулышман, пелагиаль; 4 — устье р. Кыги; 5 — Кыгинский залив, литораль; 6 — Кыгинский залив, пелагиаль;
- 7 — устье р. Большие Чили; 8 — Челюш, пелагиаль;
- 9 — устье р. Челюш; 10 — Кокши, пелагиаль; 11 — устье р. Кокши; 12 — Корбу, пелагиаль; 13 — устье р. Корбу;
- 14 — устье р. Камги; 15 — Камгинский залив, литораль;
- 16 — Камгинский залив, пелагиаль; 17 — устье р. Ок-Порок или Чеченек; 18 — Яйлю, пелагиаль; 19 — Колдор, литораль; 20 — устье р. Самыш; 21 — Каменный залив, литораль; 22 — Артыбаш, пелагиаль; 23 — исток р. Бии.

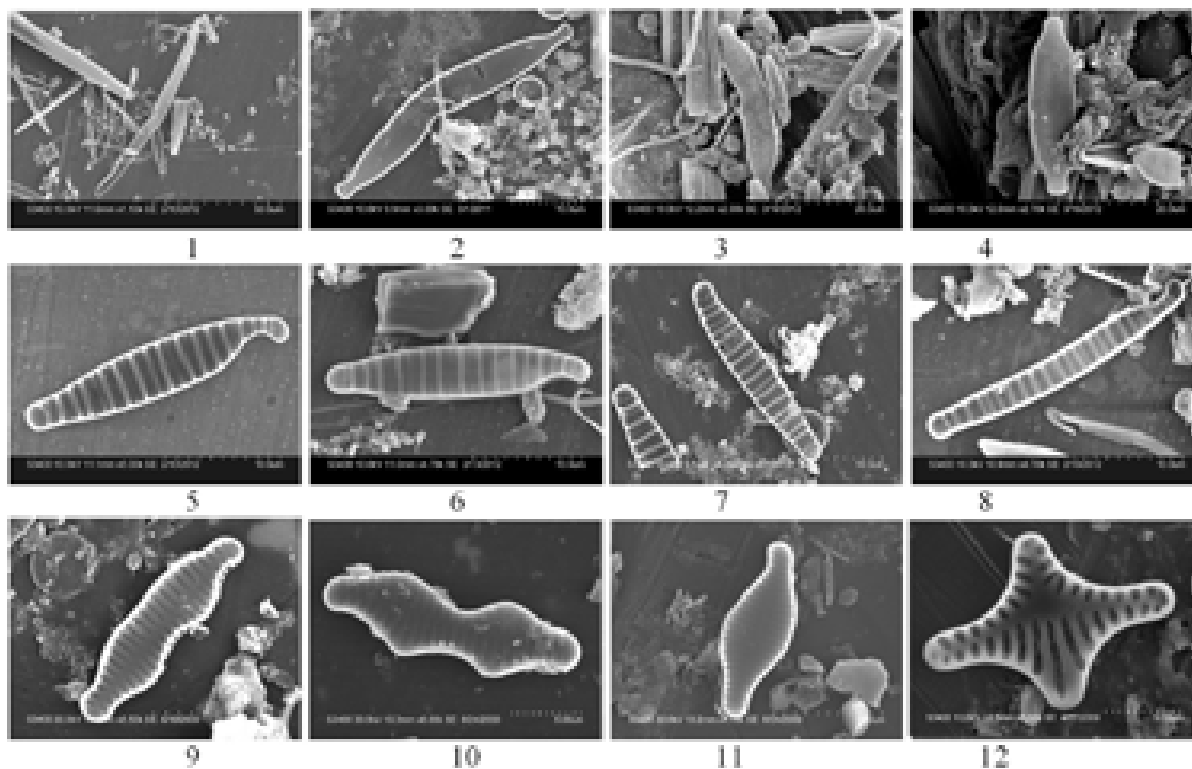


Рис. 2. Тератологические формы диатомовых водорослей в планктоне и перифитоне Телецкого озера: 1-4 — *Hannaea arcus* (Ehr.) Patr.; 5-7 — *Diatoma moniliformis* Kütz.; 8 — *Diatoma tenuis* Ag.; 9-10 — *Staurosira construens f. binodis* (Ehr.) Hamil.; 11 — *Pseudostaurosira brevistriata* (Grun.) Will. et Round; 12 — *Staurosirella leptostauron* (Ehr.) Will. et Round (4, 12 — изменения в штриховке центральной части створок).

Таблица 1

Список таксонов диатомовых водорослей планктона и перифитона Телецкого озера, образующих тератологические формы.

Таксоны	Точки отбора				
	Чулышман, пелагиаль	р. Корбу, устье	Яйлю, пелагиаль	Каменный залив	Артыбаш, пелагиаль
<i>Diatoma tenuis</i> Ag.	+	—	—	—	—
<i>Diatoma moniliformis</i> Kütz.	++	—	+	—	—
<i>Fragilaria capucina</i> Desm.	—	—	+	—	—
<i>Hannaea arcus</i> (Ehr.) Patr.	+	++	—	—	+
<i>Pseudostaurosira brevistriata</i> (Grun.) Will. et Round	—	—	—	+	—
<i>Staurosira construens f. binodis</i> (Ehr.) Hamil.	—	—	—	+++	—
<i>Staurosirella leptostauron</i> (Ehr.) Will. et Round	—	—	—	—	+
Общее число таксонов	4	2	2	4	2

Примечание: «+» вид был встречен, «—» вид не встречен.

Таблица 2

Концентрации биогенов в воде Телецкого озера в 2010-2011 гг.

Точки отбора	Дата	Биогены, мг л ⁻¹			
		NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Si
Чулышман, пелагиаль	29.09.2010	0,058	0,83	0,019	2,97
	12.07.2011	0,210	0,63	0,009	2,94
	23.08.2011	0,010	0,57	0,001	2,91
р. Корбу, устье	13.07.2011	0,023	3,16	0,003	4,01
	24.08.2011	<0,005	0,53	0,001	4,71
Яйлю, пелагиаль	12.08.2010	0,070	0,66	0,003	2,85
	30.09.2010	0,034	0,83	0,003	2,81
	13.07.2011	0,088	1,03	0,003	2,42
	25.08.2011	0,022	0,59	0,003	2,62
Каменный залив	13.08.2010	0,070	1,25	0,006	2,93
	30.09.2010	0,041	1,72	0,003	2,24
	14.07.2011	0,062	2,14	0,072	3,09
	26.08.2011	0,046	1,45	0,023	3,16
Артыбаш, пелагиаль	13.08.2010	0,070	0,77	0,005	2,88
	30.09.2010	0,080	0,82	0,003	2,88
	14.07.2011	0,062	1,13	0,004	2,39
	26.08.2011	0,060	0,60	0,005	2,61
Среднее для поверхностного слоя	12-13.08.2010 (n = 8)*	0,075±0,002	0,83±0,07	0,005±0,0009	2,91±0,05
	29-30.09.2010 (n = 12)	0,049±0,005	0,89±0,08	0,006±0,0013	2,61±0,09
	12-14.07.2011 (n = 20)	0,098±0,016	1,36±0,29	0,024±0,008	2,65±0,10
	23-26.08.2011 (n = 23)	0,026±0,005	0,70±0,07	0,004±0,0016	2,79±0,06

Примечание: *число проб; жирным шрифтом выделено превышение средних концентраций для поверхностного слоя озера.

гофлоре Телецкого озера, выявлены деформированные клетки именно этих двух типов (рис. 2: 1-3, 5-11 и 4. 12, соответственно). Для четырех из семи выявленных нами таксонов, а именно *Diatoma tenuis*, *D. moniliformis*, *Staurisira construens f. binodis* и *Staurosirella leptostauron* способность образовывать тератоформы выявлена впервые, т.к. они не приводятся в списке диатомей, способных к образованию таких форм (для *S. construens* указан только вид без формы) [7].

Наиболее сильным фактором для образования тератоформ у водорослей считается загрязнение ТМ [14], например, Cr, Cd, Cu, Zn, Sr [15]. Их концентрации должны быть достаточно высоки, чтобы вызвать образование уродств хотя бы в одном клеточном цикле [16]. Но выделить ответ диатомей на какой-то один ТМ бывает сложно, т.к. такое загрязнение часто сопровождается ацидофикацией [16, 17]. Известно, что тератоформы у *Hannaea arcus* появляются при загрязне-

Таблица 3

Концентрации ТМ в воде Телецкого озера в 2012 г.

Точки отбора	Металлы, мг л ⁻¹							
	As	Cd	Cu	Cr ⁶⁺	Fe	Mn	Pb	Zn
	Июнь							
р. Чулышман, устье	<0,5	<0,01	1±0,4	0,3±0,1	249±57	3±1	<0,2	<4
Чулышман, пелагиаль	<0,5	0,06±0,03	8±4	<0,2	89±27	4±1	<0,2	<4
Корбу, пелагиаль	<0,5	<0,01	4±2	<0,2	87±26	9±3	<0,2	<4
Яйлю, пелагиаль	<0,5	<0,01	4±2	<0,2	44±13	2,0±0,6	<0,2	<4
Артыбаш, пелагиаль	<0,5	0,04±0,02	4±2	<0,2	10±4	7±2	<0,2	<4
	Август							
р. Чулышман, устье	<0,5	0,26±0,09	<0,1	<0,2	44±13	7±2	<0,2	<4
Чулышман, пелагиаль	<0,5	<0,01	2±0,8	<0,2	22±8	<1	<0,2	<4
р. Кокши, устье	<0,5	<0,01	<0,1	<0,2	20±7	<1	<0,2	<4
Кокши, пелагиаль	<0,5	<0,01	2±0,8	<0,2	10±4	<1	<0,2	<4
р. Корбу, устье	<0,5	<0,01	3±1	<0,2	6±2	<1	<0,2	<4
Корбу, пелагиаль	<0,2	<0,01	2±0,8	<0,2	19±7	1±0,3	<0,2	<4
р. Чеченек, устье	<0,5	<0,01	4±2	<0,2	14±5	<1	<0,2	<4
Яйлю, пелагиаль	<0,5	<0,01	3±1	<0,2	28±8	2±0,6	<0,2	<4
Каменный залив	<0,5	<0,01	<0,1	<0,2	26±8	1±0,3	<0,2	<4
Артыбаш, пелагиаль	<0,5	0,04±0,02	<0,1	<0,2	10±4	4±1	<0,2	<4
ПДК _{р.х.}	50,0	5,0	1,0	20,0	100,0	10,0	6,0	10,0

Примечание: жирным шрифтом выделено превышение ПДК_{р.х.}

нии воды Cd, Cu, Fe и Zn, у *Pseudostaurosira brevistriata* — Cd, As, Pb и Hg в водном столбе, Cd, Cu, Hg, Pb и Zn в донных отложениях [7]. Высокие концентрации Cd (100 мг/л) могут привести к образованию тератоформ у *Amphora pediculus* (Kütz.) Grun., *Encyonema minutum* (Hilse) D.G. Mann, *Mayamaea agrestis* (Hust.) Lange-Bert., *Gomphonema parvulum* (Kütz.) Kütz. и *Eolimna minima* (Grun.) Lange-Bert. [14]. В воде Телецкого озера большинство изученных ТМ отмечены на фоновом уровне, а максимальные и нередко средние концентрации Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Hg иногда превышают ПДК_{р.х.} [18]. Но эти повышенные концентрации ТМ являются природной особенностью химического

состава воды озера, отражающей геохимическую специализацию геологических образований, проявленных на его водосборной площади. Так, повышенная концентрация Fe в устье р. Чулышман в июне 2012 г. (табл. 3), вероятно, может быть связана с выходом подземных вод в зоне активного разлома (выше по течению реки расположен сероводородный источник). Превышения ПДК по Cu могут быть обусловлены повышенным местным геохимическим фоном, определяемым наличием в бассейне озера ряда мелких проявлений сульфидных и окисленных руд в форме малахитовой минерализации, т.к. часть бассейна озера входит в ареал золото-серебряно-медной минерализации [19].

Нефтепродукты могут тоже инициировать образование тератоформ, если их концентрации в воде достигают значительного уровня. По данным [18] максимальное содержание нефтепродуктов в воде Телецкого озера не превышает $0,18 \text{ мг дм}^{-3}$ ($2,4\text{--}3,6 \text{ ПДК}_{\text{р.х.}}$). Отмечено увеличение их концентраций в 1,5–2 раза в прибрежной зоне около поселков. Максимум приходится на туристский сезон (июль–август, $2\text{--}3 \text{ ПДК}_{\text{р.х.}}$), в конце навигации содержание нефтепродуктов почти по всему озеру ниже $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ [18]. Роскомгидромет приводит и более неутешительные данные. Так, за период 1985–2000 гг. осенью средние концентрации нефтепродуктов в пелагиали Яйлю превышали $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ в 12 раз [20]. Но следует отметить, что повышенные концентрации нефтепродуктов в озерной воде отмечают только в поверхностном слое озера.

Другим потенциальным тератогенным фактором могут выступать превышенные или сниженные концентрации биогенных элементов [21]. В Телецком озере в 2010–2011 гг. выявлено, что в районе устья р. Чулышман концентрации аммонийного азота в июле и фосфора в сентябре превышали средние концентрации для поверхностного слоя озера. Во все сроки отбора отмечены повышенные значения нитрат-иона и фосфора в Каменном заливе, в районе Артыбаша — аммонийного азота и фосфора в августе и сентябре (табл. 2). Выявлена высокая корреляционная зависимость между количеством тератоформ и средними для точек обнаружения тератоформ на озере концентрациями фосфора (коэффициент корреляции 0,82) и аммонийного азота (0,55), а также БПК₅ (0,75). Это может свидетельствовать о повышении антропогенной нагрузки на данные участки акватории озера и способствовать образованию тератоформ у водорослей. В устье р. Чулышман функционируют три турбазы, Каменный залив и п. Артыбаш находятся в северной широтной части озера, где расположены два самых крупных поселка и многочисленные турбазы. Водопад на р. Корбу является «визитной карточкой» озера с обязательным посещением для туристов. В пелагиали Яйлю наблюдается активное движение моторных лодок. Поэтому появление в этих местах тератоформ у водорослей вполне объяснимо.

Следует отметить, что все обнаруженные в Телецком озере тератоформы принадлежат к донным формам и обрастате-

Ключевые слова: Телецкое озеро, тератологические формы, диатомовые водоросли, биогены

лям и попали в пелагиаль с мелководных участков, где они развиваются на камнях или подводных растениях. Известно, что именно в перифитоне, как среди эпифитов, так и эпилитов, диатомовые чаще образуют уродливые формы в связи с локальным поступлением загрязняющих веществ и длительностью их воздействия на клеточный цикл водорослей [21]. В планктоне озера такого влияния не выявлено из-за снижения концентраций загрязняющих веществ и минимизации их воздействия на живые организмы. Среди планктонных диатомей образование тератоформ отмечают гораздо реже. Так, в кернах донных отложений из бухты Гамильтон оз. Онтарио (Канада) были выявлены тератоформы у *Stephanodiscus niagarae* Ehr. и *S. parva* Stoerm. et Håkán [22], что связывают со значительным загрязнением ТМ в бухте.

Образование тератоформ у диатомей может быть обусловлено не только избытком какого-нибудь химического элемента, но и его недостатком. Особенно это характерно для кремния, который нужен диатомеям при построении панциря. Минимальная концентрация кремнезема, необходимая для их роста, $0,2 \text{ мг SiO}_2/\text{л}^{-1}$ [23]. Исследование биогенов в 2010–2011 гг. показало, что кремния в воде Телецкого озера достаточно, а в местах обнаружения тератоформ его концентрации во многих случаях даже превосходят средние концентрации этого элемента для озера (табл. 2). Среднее содержание кремния в воде Телецкого озера ($2,65 \pm 0,10 \text{ мг л}^{-1}$) выше такового для Верхней Оби в районе г. Барнаула ($1,47 \pm 0,18$) и сравнимо со значениями для Новосибирского водохранилища ($2,84 \pm 0,19 \text{ мг л}^{-1}$ — данные за июль 2010–2011 гг.). В Байкале концентрации кремния в столбе воды в разные сезоны года не превышают 2 мг/л^{-1} [24], что также сопоставимо с данными по Телецкому озеру. Но развитие диатомовых в Байкале намного выше.

Тератоформы в альгофлоре Телецкого озера появились только в последние несколько десятилетий. Ранее, в начале XX в., их среди диатомей не находили [25]. В настоящее время спорадическое и локальное появление тератоформ в озере, в основном в литоральной зоне, может свидетельствовать о незначительном изменении условий. Сильного и длительного воздействия какого-либо фактора, который может повлиять на клеточный цикл водорослей, воспроизводство в популяции и, в конечном итоге, привести к наруше-

ниям в клетках и вызвать массовое появление тератоформ в популяции, не выявлено, чему все же в большей мере способствует большой объем водоема.

Заключение

Таким образом, в планктоне и перифитоне южной и северной частях акватории Телецкого озера отмечено появление единичных экземпляров тератологических форм. Образованию тератоформ более подвержены пеннатные формы диатомовых водорослей, в основном обитатели бентоса и обрастаний, где может наблюдаться локальное воздействие фактора. Среди обитателей планктона таких нарушений не выявлено. Тератоформы обнаружены в наиболее посещаемых туристами местах, на что, вероятно, влияют более высокие концентрации биогенов. Отмечена высокая корреляционная зависимость между количеством деформированных форм и средними для точек обнаружения тератоформ на озере концентрациями фосфора и аммонийного азота.

Авторы выражают благодарность коллегам ИВЭП СО РАН — А.Н. Эйрих и Т.Г. Серых за определение тяжелых металлов; С.Г. Платоновой за консультации по геологической структуре бассейна Телецкого озера; О.В. Ловцкой за рисунок территории Алтая и Люку Эктору (CRP-Gabriel Lippmann, Люксембург) за помощь в определении некоторых видов диатомей и предоставление публикаций по данной теме.

Литература

1. Баринова С.С. Биоразнообразие водорослей-индикаторов окружающей среды / С.С. Баринова, Л.А. Медведева, О.В. Анисимова. Тель-Авив: Ин-т эволюции ун-та Хайфы, 2006. 498 с.
2. Selegei V. Physical and geological environment of Lake Teletskoye / V. Selegei, B. Dehandschutter, J. Klerks, A. Vysotsky // Ann. Sci. Geol. 2001. V. 105. P. 1—310.
3. Унифицированные методы анализа воды. Руководство / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши: учебное пособие / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 354 с.
5. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98. Количественный химический анализ воды, 1998.
6. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98. Количественный химический анализ воды, 1998.
7. Falasco E. Diatom teratological forms and environmental alterations: a review / E. Falasco, F. Bona, G. Badino, L. Hoffmann, L. Ector // Hydrobiologia. 2009a. V. 623. № 1. P. 1—35.
8. Falasco E. Morphological abnormalities of diatom silica walls in relation to heavy metal contamination and artificial growth conditions / E. Falasco, F. Bona, M. Ginepro, D. Hlubikova, L. Hoffmann, L. Ector // Water SA. 2009b. V. 35. № 5. P. 595-606.
9. Sgro G.V. Diatom species composition and ecology of the Animas River watershed, Colorado, USA / G.V. Sgro, J.B. Poole, J.R. Johansen // West. North Amer. Natur. 2007. V. 67. № 4. P. 510-519.
10. Furey P.C. Teratology in Eunotia taxa in the Great Smoky Mountains National park and description of Eunotia macroglossa sp. nov. / P.C. Furey, R.L. Lowe, R.J. Jeffrey // Diatom Res. 2009. V. 24. № 2. P. 273-290.
11. Rimet F. Impact of fluoranthene on diatom assemblages and frustule morphology in indoor microcosms / F. Rimet, L. Ector, A. Dohet, H.M. Cauchie // Vie et Milieu-Life and Environment. 2004. № 54. P. 145-156.
12. Dziengo-Czaja M. Teratological forms of diatoms (Bacillariophyceae) as indicators of water pollution in the western part of Puck Bay (southern Baltic Sea) / M. Dziengo-Czaja, J. Koss, A. Matuszak // Int. J. Oceanog. Hydrobiol. 2008. V. 37. № 2. P. 119-132.
13. Cabrol N. Signatures of habitats and life in Earth's high-altitude lakes: clues to Noachian aqueous environments on Mars / N. Cabrol, Ch. McKay, E. Grin, K. Kiss, E. Acs, B. Toth, I. Grigorszky, K. Szabo, D. Fike, L. Eotvos, A. Hock, C. Demergasso, L. Escudero, P. Galleguillos, G. Chong, B. Grigsby, J.Z. Roman, C. Tambley // The Geology of Mars: Evidence from Earth-Based Analogs / M. Chapman (ed.). Cambridge University Press, 2007. P. 349-370.
14. Morin S. Scanning electron microscopy observations of deformities in small pinnate diatoms exposed to high cadmium concentrations / S. Morin, M. Coste, P.B. Hamilton // J. Phycol. 2008. № 44. P. 1512-1518.
15. Tapia P.M. Diatoms as bioindicators of pollution in the Mantaro River, Central Andes, Peru // Int. J. Environ. Heal. 2008. V. 26. № 1. P. 82-91.
16. Dickman M. Deformity frequencies of benthic marine diatoms associated with contaminated sediments in Hong Kong // J. Environ. Sci. 1998. V. 10. № 1. P. 13-24.
17. Luis A. Effects of acid mine drainage on benthic diatom communities, stream sediments and surface waters of Lousal and Aljustrel areas / A. Luis, S.F.P. Almeida, P. Teixeira, E. Ferreira Da Silva / Resumen Workshop. Macla, 2008. V. 10. P.134.

18. Шевченко Г.А. Геоэкологическое состояние акватории и прибрежной зоны Телецкого озера (Горный Алтай). Дис. ... канд. геол. — минер. наук. Томск, 2010. 22 с.
19. Карта минералов и металлогенных зон Алтайского края и Республики Алтай, 2000. М.: 1:1000000 (ФГУП Горный Алтай ПСЕ).
20. Государственный водный кадастр. Ежегодные данные о качестве поверхностных вод суши за 1985—2000 гг. Новосибирск, 1986-2001.
21. Majewska R. Benthic diatoms of the Vistula River estuary (Northern Poland): Seasonality, substrata preferences, and the influence of water chemistry / R. Majewska, A. Zgrundo, P. Lemke, M. De Stefano // *Phycol. Res.* 2012. V. 60. P. 1—19.
22. Yang J. — R. Morphology and ultrastructure of teratological forms of the diatoms *Stephanodiscus niagarae* and *S. parva* (Bacillariophyceae) from Hamilton Harbour (Lake Ontario, Canada) / J. — R. Yang, H. C. Duthie // *Hydrobiologia.* 1993. V. 269/270. P. 57-66.
23. Офицеров Е.Н. Кремний в биосфере // *Химия и жизнь.* 2002. № 7. С. 32-35.
24. Домышева В.М. Динамика концентраций биогенных элементов в воде озера Байкал / В.М. Домышева, М.В. Сакирко, Н.А. Онищук, М.Н. Шимараев // *Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов: Мат. III Всерос. конф. с междунар. участием, Барнаул: АРТ, 2010. С. 93-96.*
25. Порецкий В.С. Диатомовые Телецкого озера и связанных с ним рек / В.С. Порецкий, В.С. Шешукова // *Диатомовый сборник. Л.: Изд-во ЛГУ, 1953. С. 107-173.*

E.Yu. Mitrofanova, E.I. Tretyakova

TERATOLOGICAL FORMS OF DIATOM ALGAE IN ALGA-FLORA OF LAKE TELETSKOYE (RUSSIAN ALTAI)

Data on teratological forms of diatom algae observed in plankton and periphyton of Lake Teletskoye are shown and possible causes of their formation are viewed. Among seven detected genera: *Diatoma*, *Fragilaria*, *Hannaea*, *Pseudostaurosira*, *Staurosira* and *Staurosirella* it was demonstrated four genera are capable to produce teratological forms. It was found that teratological forms are characteristic for bottom and periphytic forms found in areas under increased anthropogenic impact with higher concentrations of phosphorus and ammonium.

Key words: Lake Teletskoye, teratological forms, diatom algae, biogenes

ИЗМЕРЕНИЕ и **УЧЕТ ВОДЫ** с ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИБОРОВ от KROHNE

Представлены результаты применения электромагнитных расходомеров KROHNE на промышленных предприятиях в системах водоснабжения, водопользования и на очистных сооружениях. Приведены примеры использования оборудования.

Введение

Необработанная вода подается в гидротехнические сооружения из скважин, грунтовых вод, береговых фильтрационных колодцев, а также из водохранилищ и других видов наземных водоемов.

Качество необработанной воды в природе может быть различным в зависимости от места водозабора. Поэтому значительная часть грунтового фильтрата в гидротехнических сооружениях проходит через резервуары с напорными фильтрами.

Подаваемая вода контролируется с применением электромагнитных расходомеров, контролируется также и подача флокулянтов. По сравнению с механическими измерительными приборами электромагнитные расходомеры имеют существенные преимущества. Эти приборы, например, значительно снижают потерю давления, что положительно влияет на потребление электроэнергии насосами. Кроме того, электромагнитные расходомеры имеют более долгий срок службы, т.к. не содержат механических деталей в измерительной секции, что обеспечивает отсутствие осадка из песчинок и минеральных частиц. Расходомеры OPTIFLUX позволяют контролировать разное качество воды и разные флокулянты, тем самым упрощая технологические схемы, поскольку применимы ко всем составляющим элементам процесса на предприятии.

Преимущества для оператора очевидны: OPTIFLUX при каждом применении ис-

А.Л. Лазовский*,
директор Сервисного центра
KROHNE в СНГ

пользует всего одно электронное устройство. В результате этого можно несколько раз сэкономить, т.к. использование одного устройства для каждой контрольно-измерительной станции не только создает плановую и инвестиционную безопасность, но и сохраняет налаженное управление гидротехнических сооружений.

Кроме того, существует уникальная диагностика OPTIFLUX 3×100% как для диагностирования прибора и области применения, так и для выявления брака: все эти функции являются стандартными для OPTIFLUX.

Учитывая преимущества электромагнитных расходомеров OPTIFLUX на многих гидротехнических сооружениях применим данный прибор, например в г. Тобольске. (рис. 1)

Опыт показал, что также при использовании расходомеров OPTIFLUX устраняется проблема отложений: на пути необработанной воды из водоемов к гидротехническим сооружениям по трубопроводам с расчетным диаметром до 1200 мм тяжелые отложения могут накапливаться на дне трубопровода в результате низкой скорости потока. Но такие отложения могут также накапливаться внутри расходомера и могут быть не обнаружены оператором.

Так, при работы с электромагнитным расходомером DN 500 была установлена погрешность измерения, равная, приблизительно, 13000 м³/ч за год. Но это не относится к расходомерам OPTIFLUX с преобразователем сигнала IFC 300, т.к. они имеют диагностику 3×100 %, контролирующую, в том числе, и наличие отложений внутри расходомера.

Для обнаружения утечек в сетях водоснабжения, а также для применения в сельском хозяйстве и на предприятиях коммунально-бытового обслуживания, например, в спринклерных/оросительных и холодильных установках или системах пожаротушения используется конвертор сигналов IFC 050 вместе с первичными преобразователями OPTIFLUX 1000/2000

*Адрес для корреспонденции: marketing@krohne.su



Рис. 1. Электромагнитный расходомер OPTIFLUX в системе водоснабжения г. Тобольска.

и WATERFLUX 3000, что позволяет расширять его диапазон применения. Доступны как компактная версия корпуса, так и разнесенная версия. Причем компактная версия в двух вариантах: с углом наклона корпуса конвертора 0° (предпочтительна для вертикальных трубопроводов) и с углом наклона корпуса конвертора 0° и 45° (предпочтительна для горизонтальных трубопроводов). Данный тип конвертеров применяют через подключение 4...20 мА HART через активный импульсный выход для управления, например, электромеханическим счетчиком, и выход RS485 Modbus для обмена данными с микроконтроллером и ПЛК. Опционально IFC 050 может быть оснащен всеми тремя видами подключения.

Качество необработанной воды в природе может быть различным в зависимости от места водозабора. Поэтому значительная часть грунтового фильтрата в гидротехнических сооружениях проходит через резервуары с напорными фильтрами. Подаваемая вода контролируется с применением электромагнитных расходомеров. Также контролируется и подача флокулянтов. Означает ли, что разное качество воды и разные флокулянты требуют применения разных видов приборов для измерения показателей расхода воды? Не всегда, достаточно одной модификации расходомеров OPTIFLUX. Это применимо ко всем составляющим элементам процесса на предприятии

OPTIFLUX при каждом применении использует всего одно электронное устрой-

ство. В результате использование одного устройства для каждой контрольно-измерительной станции создаёт не только плановую и инвестиционную безопасность, но и сохраняет налаженное управление гидротехническими сооружениями.

Электромагнитный расходомер WATERFLUX был разработан для использования в отрасли водоснабжения и очистки сточных вод специально для особо удаленных точек измерения, таких как водные скважины и узлы перекачки. Измерительная труба WATERFLUX имеет гладкую коническую форму. Эта уникальная конструкция, состоящая из прямоугольного поперечного сечения, электродов из нержавеющей стали с оптимальными характеристиками и однородного магнитного поля, формирует основу для оптимального поперечного сечения трубы. Полученным в результате этого преимуществом является точное измерение независимо от расхода, короткие участки на входе и выходе, а также низкое потребление энергии.

Футеровка измерительной трубы изготовлена из материала Rilsan® и устойчива к коррозии, износу и трению. В сочетании с преобразователем, питающимся от аккумулятора, WATERFLUX является расходомером для воды, подходящим для удаленных точек измерения, где невозможно подсоединиться к источнику тока.

Полный цикл водоснабжения и водоотведения требует также организации учета хозяйственных стоков. Помимо электромагнитных расходомеров для этой цели используются ультразвуковые расходомеры, как врезные в трубопровод, так и накладные, независимо от диаметра применяемых трубопроводов.

В случае неполного заполнения сечения трубопровода применима специальная версия электромагнитных расходомеров TIDALFLUX 2000 при заполнении поперечного сечения трубы от 10 до 100 %. Вмонтированные в трубу датчики уровня не входят в контакт с жидкостью и поэтому нечувствительны к жиру или маслу, которые находятся на поверхности. Точность измерений достигает 1 % как при частичном, так и при полном заполнении трубы.

На рис. 2 показано применение TIDALFLUX в частично заполненном трубопроводе DN 400. TIDALFLUX сочетает в себе два принципа измерения в одном устройстве. Прежде всего, средняя скорость потока в частично заполненном поперечном



Рис. 2. Измерение расхода сточных вод в частично заполненном трубопроводе DN 400 с использованием TIDAFLUX 4110PE.

сечении устанавливается электромагнитным способом. В это время устройство производит измерения через два измерительных электрода, которые всегда находятся под водой и, следовательно, функционируют даже на уровнях всего лишь 10 % от внутреннего диаметра.

Уровень определяется с использованием емкостного бесконтактного уровнемера, встроенного в стенку первичного преобразователя расходомера. Измерение осуществляется независимо от отложений и гряз-

зи на стенках трубы и на него не влияет появление волн. Другим преимуществом устройства является антикоррозионная полиуретановая футеровка, устойчивая даже в отношении песка и камней.

В дополнение к данным о расходе, общем объеме и уровне TIDAFLUX дает надежные сведения о том, когда предельные величины занижаются или превышаются.

Заключение

По сравнению с другими расходомерами электромагнитные расходомеры от KROHNE имеют существенные преимущества. Эти приборы, например, значительно снижают потерю давления, что положительно влияет на потребление электроэнергии насосами. Расходомеры OPTIFLUX имеют более долгий срок службы, т.к. не содержат механических деталей в измерительной секции, что обеспечивает отсутствие осадка из песчинок и минеральных частиц. Расходомеры WATERFLUX для удаленных точек измерения, подходят для установки на глубину и демонстрируют точные показания независимо от расхода в труднодоступных местах. Передача данных у указанных расходомеров осуществляется путем GSM при помощи стандартной SIM-карты. Расходомеры TIDAFLUX достигают высокой точности показаний в частично заполненных трубопроводах независимо от заполнения поперечного сечения трубы.

A.L. Lazovskii

WATER MEASUREMENT AND ACCOUNTING USING DEVICES PRODUCED BY KROHNE

Results of use of electromagnetic flowmeter KROHNE in water supply, consumption and treatment facilities of industrial plants are shown. Examples of the device use are demonstrated.

Key words: electromagnetic flowmeter, water supply, water consumption, treatment facility