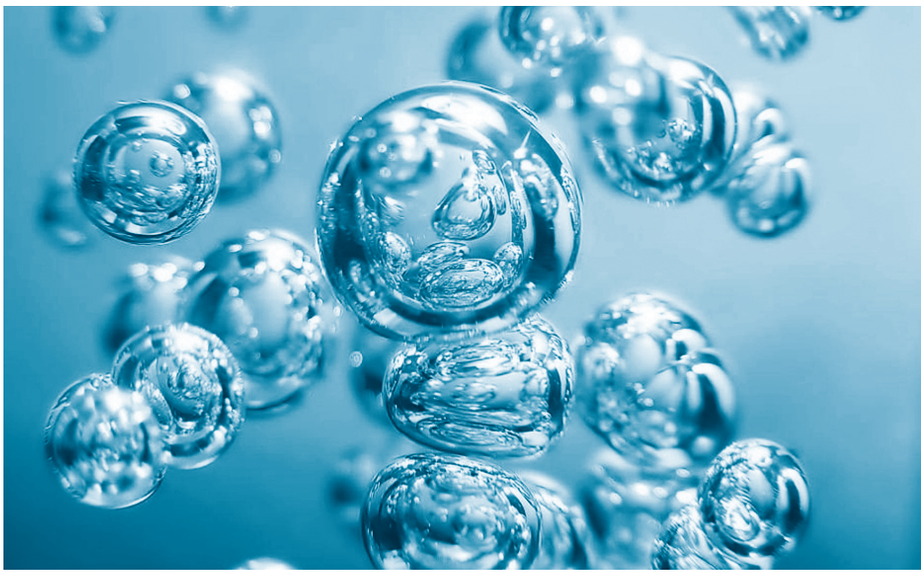
Название журнала	ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2013	Том		Номер выпуска	5 (59)

	Название статьи	Страницы	Цит.
	ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ		
	ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Гапеева М.В.	3-7	2
	ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ ГИДРОБИОЦЕНОЗОВ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В ПРЕДЕЛАХ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН Кондратьева Т.А.	8-14	2
	ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В РАЙОНЕ Г. СВИРСКА Михайлова О.С., Мусихина Е.А.	15-19	4
	МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ		
	ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ В ПРЕДЕЛАХ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ Ефимова Л.Е., Фролова Н.Л.	20-28	0
	ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД		
	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЪЕМНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ ПОТЕНЦИАЛЕ Чернышова О.В., Чернышов В.И.	29-35	0
	ЛОКАЛЬНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ КОЖЕВЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ Хандархаева М.С., Сизых М.Р., Батоева А.А.	36-39	0
	НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ		
	ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВНЕДРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОАГУЛЯНТОВ В ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ Дюмаев К.М., Никулин С.С., Туэрос Х.В.К., Пояркова Т.Н., Мисин В.М.	40-44	0
	ГИДРОБИОЛОГИЯ		
	РОЛЬ БИОПЛЕНОК В ТРАНСФОРМАЦИИ ГИДРОФОБНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ Кондратьева Л.М., Литвиненко З.Н., Морозова О.Ю.	51-58	1
	АЛЬГИЦИДНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ШТАММОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ АЛЬГОЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНОГО КОНСОРЦИУМА ОЗ. ДИЯН ЧИ Миняева Д.А., Йиганг Ф., Вакар Л.Л., Кузнецов А.Е.	60-66	0
	КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛЕТУЧИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ NUPHAR LUTEA (NYMPHAEACEAE) В НАЧАЛЕ ВЕГЕТАЦИОННОГО СЕЗОНА Курашов Е.А., Крылова Ю.В., Чернова А.М., Митрукова Г.Г.	67-80	2
	ИССЛЕДОВАНИЯ АДАПТАЦИИ ФЛОКУЛЯНТОВ ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА РОССИЙСКИХ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ Осипов В.М., Желтобрюхов В.Ф., Колодницкая Н.В., Карпов А.В., Макаров О.А., Лобачева Г.К.	81-86	1
	МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ		
	ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИТ- И ГИПОХЛОРИТ-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ Наянова Е.В., Сергеев Г.М., Елипашева Е.В., Куликов П.Н.	87-92	3
	АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ		
	ОСВЕТЛЕНИЕ САПОНИТ-СОДЕРЖАЩЕЙ СУСПЕНЗИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ	93-99	1

	Тутыгин А.С., Шинкарук А.А., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Махова Т.А., Боброва М.П.		
	ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ		
	РЕКУЛЬТИВАЦИЯ ДЕГРАДИРОВАННЫХ ТУНДРОВЫХ ПОЧВ: БИОХИМИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НА ГИДРОФИЗИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ Галиулин Р.В., Башкин В.Н., Галиулина Р.А.	100-104	0
	SHORT COMMUNICATIONS		
	КАЧЕСТВО ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН Абдрахманова Е.Р.	105-111	1
	БАКТЕРИЦИДНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ Балыкбаева Г.Т.	112-114	0
	О СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И СЕРОВОДОРОДА В ВОДЕ ОЗ. ДОРОНИНСКОЕ Борзенко С.В.	115-117	0
	ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ Р. БИЯ ПО СОСТАВУ, СТРУКТУРЕ И УРОВНЮ РАЗВИТИЯ ВОДНОЙ И ПРИБРЕЖНО-ВОДНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ Зарубина Е.Ю., Соколова М.И.	118-123	0

ТЯЖЕЛЫЕ металлы в **ВОДЕ** и **ДОННЫХ** ОТЛОЖЕНИЯХ Рыбинского **ВОДОХРАНИЛИЩА**

Изучено содержание и распределение тяжелых металлов, в том числе редкоземельных, в воде и донных отложениях Рыбинского водохранилища. Максимальные концентрации металлов наблюдали в Шекснинском плесе, принимающем стоки промузла г. Череповец. Уровень содержания редкоземельных элементов в воде и грунтах, а также их нормированные величины по постархейским австралийским сланцам проявляют значительную изменчивость по акватории водоема и положительные аномалии.



Введение

Тяжелые металлы (**ТМ**) относятся к числу важнейших загрязнителей биосферы. В значительной степени это связано с их биологической активностью. При этом одни металлы крайне необходимы для жизнеобеспечения человека и других живых организмов, другие приводят к их отравлению или гибели. Чаще всего к токсичным металлам причисляют Cd, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Zn, Cr, однако любой металл может оказаться токсичным в зависимости от концентрации и формы нахождения в окружающей среде. Ряд элементов, как например, лантаноиды (металлы от лантана до лютеция, их еще называют редкоземельными элементами (**РЗЭ**)) мало исследованы. Промышленное применение элементов этой группы постоянно расширяется, что характерно для наступившей эпохи нанотехнологий. Известно, что комплексные соединения лантаноидов с органическими лигандами токсичны. В крови лантаноиды практически полностью связываются белками, вызывая нарушение их обмена. Органом-мишенью для них является печень [1].

М.В. Гапеева*,
кандидат химических наук старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

Интенсивные исследования качества воды и донных отложений Рыбинского вдхр. проводили в 1980-90 гг [2, 3]. Применялись различные подходы к определению наличия загрязнения ТМ (для воды это критерий нормы концентраций x-среднее +2 стандартных отклонения и сравнение с ПДК, для грунтов — сравнение валовых концентраций металлов с их Кларками, нормирование микроэлементов по фоновому элементу-индикатору, определение подвижных форм, сравнение содержания металлов в поверхностных слоях грунтов и подстилающих породах, распределение вдоль колонки грунта, а также методы многомерной статистики — метод главных компонент, многомерное шкалирование, кластерный анализ.

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

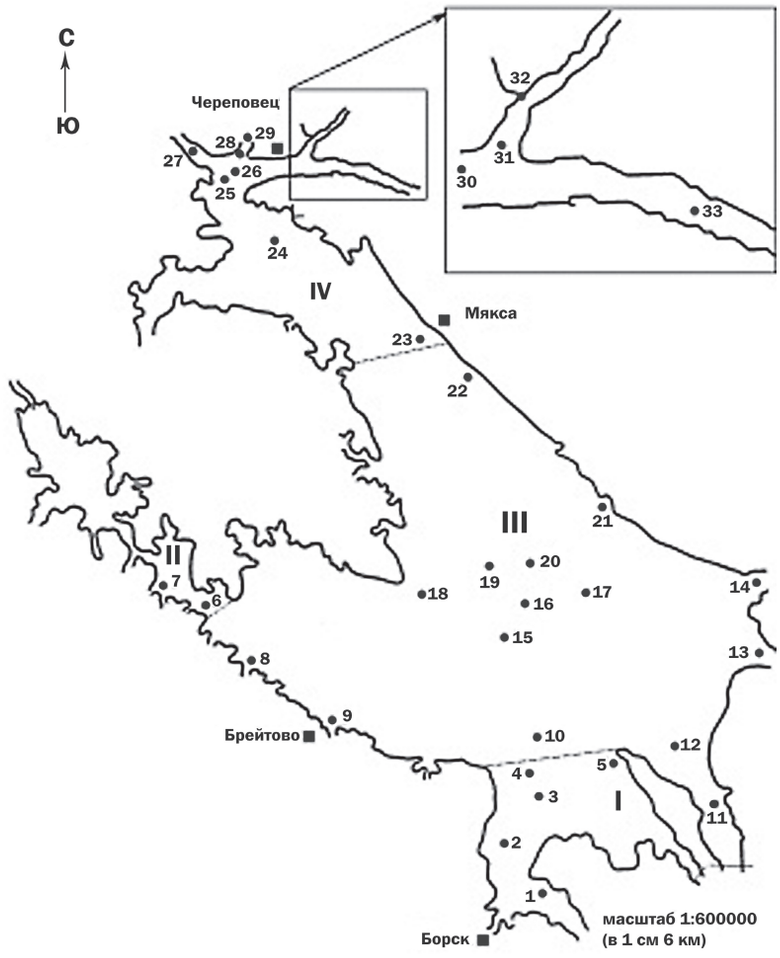


Рис.1. **Карта-схема станций Рыбинского водохранилища.**
Волжский плес (I): **1 — Коприно, 2 — Шумаровские острова, 3 — Бабьи Горы, 4 -Треугольник, 5 — Каменики,**
Моложский плес (II): **6 — Противье, 7 — устье р. Себлы;**
Центральный плес (III): **8- Первомайка, 9 — Брейтово, 10 — Молога, 11 — Волково, 12 — Милюшино, 13- устье р. Ухры, 14 — устье р. Согожи, 15 — Наволок, 16 — Городок, 17-Всехсвятское, 18 — Центральный мыс, 19 — Средний Двор, 20 — Воятицы, 21 — Измайлово, 22 — д. Ягорба,**
Шекснинский плес (IV): **23 — Мякса, 24 — Любец, 25 — Ваганиха, 26 — Торово, 27 — устье р.Суда, 28 — устье р.Кошта у ж/д моста, 29 — устье р.Кошта, 30 — вблизи выпуска ГОС, 31 — устье р. Ягорба, 32 — устье р. Серовка, 33 — выше г.Череповец, Кабачино.**

Загрязнение — это процесс отрицательного видоизменения окружающей среды воздуха, воды, почвы путем ее интоксикации веществами, которые угрожают жизни живых организмов, т.е. загрязнение — понятие биологическое. По этой причине для оценки качества донных отложений (**ДО**) нами в 90-е годы предложен расширенный триадный подход, основанный на одновременном использовании результатов биотестирования, характеристик донных сообществ и химических параметров грунтов [4-6]. Со времени наших последних исследований содержания и распределения ТМ в Рыбинском вдхр. прошло около 20 лет.

Цель данной работы — исследование современного состояния содержания и распределения ТМ, в том числе РЗЭ в воде и грунтах Рыбинского вдхр.

Материалы и методы исследования

Пробы воды отбирали с помощью батометра Рутнера, образцы **ДО** с горизонта 0-5 см — дночерпателем ДАК-100 в 2009 и 2010 гг. на стандартных станциях многолетних наблюдений Рыбинского вдхр. (*рис. 1*). Воду фильтровали (0,45 мкм) и подкисляли до 0,1 н HNO_3. Пробы ДО сушили до постоянного веса при 105 °С, измельчали в агатовой ступке. Для определения общих форм ТМ в ДО минерализацию проводили в тефлоновых сосудах в СВЧ печи Speedwave-2 по программе для разложения грунтов (HNO_3+H_2O_2). Концентрацию Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, W, Cr, Mn, Nb, Mo и РЗЭ анализировали на приборе ICP MS-DRC-e с использованием внешней калибровки. Статистический анализ данных проводили с помощью пакета программ Statistica версия 6.0.

Результаты и их обсуждение

Пределы колебаний и средние арифметические значения содержания некоторых ТМ в сравнении с предельно-допустимыми концентрациями (**ПДК**) для рыбохозяйственных водоемов ($ПДК_{р.х.}$) [7] и литературными данными [16, 17] приведены в *табл. 1*. Максимальные уровни содержания свинца, меди, цинка наблюдали в Моложском, Шекснинском плесах, а также в устье р. Ухры. Сравнение с ПДК показывает, что эти величины превышены для Pb, Cu, Zn, W. Величины средних концентраций La, Ce, Pr, Nd (*табл. 2*) в пробах воды, отобранных в 2009 г., соответствуют данным для этого региона [9], а в пробах воды, отобранных в 2010 г., значительно превышают их. Оба эти года по водности (42,5 км^3, 34,7 км^3, соответственно) и по температуре воды (15,7 °С, 16,3 °С, соответственно) превышали среднемноголетние значения [10]. Распределение концентраций La в воде показывает, что РЗЭ поступают в водоем, в основном, с водами р. Кошты. Необходимо отметить, что распределение РЗЭ в воде по акватории водохранилища неравномерное, хотя ранее было

показано, что распределение РЗЭ было равномерным как в воде, так и в грунтах [11]. Концентрации РЗЭ в образцах окружающей среды нормируют по их содержанию в хондритах, пост-архейских австралийских сланцах (**ПААС**), в частности, для выравнивания пилообразной кривой распределения четных и нечетных РЗЭ [12]. В этом случае аномальные концентрации РЗЭ определяются как положительные (> 1) либо отрицательные (< 1). В настоящей работе концентрации РЗЭ нормировали по ПААС. В чистых речных водах, не подверженных антропогенному воздействию, наблюдали лишь отрицательные аномалии церия, изредка — аномалии европия. Однако в середине 1990-х гг. использование высоких технологий привело к появлению положительных аномалий отдельных РЗЭ, вызывающих экотоксикологические последствия [13]. В воде Рыбинского вдхр. в 2009 г. наблюдали положительную аномалию лишь для Eu, в 2010 г. практически для всех РЗЭ.Вероятно, накопление РЗЭ в водной массе связано с повышенной первичной продукцией органического вещества в аномально жарком 2010 г. [14].

Соотношение ∑РЗЭ / ∑ЛРЗЭ в съемках составило 1,087 и 1,072, соответственно, а ∑РЗЭ / ∑ТРЗЭ — 12,70 и 14,98, т.е. ДО в 2010 г. были более обеднены тяжелыми РЗЭ

В воде Рыбинского водохранилища в исследуемый период наблюдали положительную аномалию для Eu на всех станциях отбора проб, а на станциях 24, 26, 29 практически для всех РЗЭ. РЗЭ поступают в водоем в основном с водами р. Кошты (ст.29).

Существующая в России система лимитирующих значений ПДК позволяет учитывать превышение норм лишь по одному токсикологическому показателю. Комбинированное действие нескольких параметров качества воды и ДО в настоящей работе оценивали величиной степени загрязнения ($\mathbf{C_d}$) [15]. Степень загрязнения токсическими веществами равна сумме превышений концентрации соответствующих элементов ($\mathbf{C_i}$) к их ПДК$_i$: $C_d = \sum C_i / ПДК_i$. В качестве токсических элементов были выбраны следующие: Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb.

Для воды использовали ПДК, установленные для рыбохозяйственных водоемов [7], для ДО — нормативы, принятые в ряде стран [16, 17]. Расчет степени загрязнения воды и ДО показал, что загрязнение экосистемы Рыбинского вдхр. указанными выше металлами в Шекснинском плесе можно рассматривать как сильное [18] (*рис. 2*).

Заключение

Исследование содержания и распределения ТМ в воде и ДО Рыбинского вдхр. показало, что концентрации в воде Cu, Pb, Cd в период 2009-2010 гг. не изменились по сравнению с 90-ми годами прошло-

Таблица 2

Статистики концентраций РЗЭ в воде Рыбинского вдхр., нг/л

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
2010 г. (n = 16)														
среднее	45	55	8	27	7	6	8	1	7	1,5	2,5	0,6	1,9	0,6
медиана	25	28	7	24	6	5	7	1,3	6	1,3	3,1	0,6	2,2	0,6
максимум	323	417	15	56	16	10	14	3,1	15	3,2	5,3	1,7	4	1,5
ст. отклон	78	102	4	13	5	2	4	0,7	3	0,9	1,7	0,4	1,4	0,4
2009 г. (n = 23)														
среднее	10	11	3	12	3,1	4	3,4	0,6	3,1	0,8	1,6	0,4	1,6	0,4
медиана	8	6	3	10	3,4	4	2,8	0,6	3,1	0,9	1,4	0,3	1,6	0,4
максимум	38	69	12	43	12	12	14,9	1,5	12	2,7	5,2	0,8	6,2	1,1
ст. отклон	9	17	3	11	2,6	2,9	3,3	0,4	2,6	0,6	1,5	0,3	1,5	0,3
среднее [9]	<20	<20	<10	<20										

Донные отложения. Размах концентраций и среднее содержание общих форм ТМ в ДО водохранилища приведены в *табл. 3*. По сравнению с 1985 г. в целом по водохранилищу концентрации Pb, Cu, Zn, Cd уменьшились, а Ni остались на прежнем уровне. Максимальные концентрации металлов наблюдали в грунтах рек Кошта и Серовка, принимающих стоки промузла г. Череповец.

Таблица 3

Среднее содержание общих форм ТМ в ДО водохранилища, мкг/г сух.веса

ТМ	ПДК [16, 17]	1985 г. [8]	2009 г.			2010 г.
		Водохранилище	Водохранилище	р. Кошта	р. Серовка	Водохранилище
Pb	10	16±12	13±8	2639	77	8±5
Cu	21	13±9	14±5	195	36	10±6
Zn	30	136±111	55±43	451	465	67±54
Ni	29	15±8	19±6	118	26	15±7
Cd	0,16	1,6±1,0	0,34±0,26	8,0	2,9	0,30±0,27
W	н.д.	н.д.	0,033±0,004	10,3	0,30	0,03±0,02
Cr	28	н.д.	33±11	117	45	0,45±0,16
Mn		н.д.	499±322	195	233	362±227
Nb		н.д.	0,2±0,1	0,3	0,8	0,25±0,10

Примечание: н.д. — нет данных

го века, а Zn, Ni уменьшились. На отдельных участках водохранилища концентрации свинца, меди, цинка, вольфрама в воде превышали значения ПДК для рыбохозяйственных водоемов. В ДО в целом по водохранилищу концентрации Pb, Cu, Zn, Cd по сравнению с 1985 г. уменьшились, а Ni остались на прежнем уровне. Распределение концентраций РЗЭ и в воде, и в грунтах неравномерное. Достаточно высокие уровни содержания РЗЭ поступают в водохранилище с водами р. Кошта в Шекснинском плесе. В 2010 г. в воде наблюдали положительные аномалии РЗЭ и, возможно, РЗЭ вызывали экотоксикологические последствия. Полученные результаты могут быть использованы в мониторинге экосистемы Рыбинского водохранилища.

Ключевые слова: водохранилище, вода, донные отложения, металлы, аномалии редкоземельных элементов

Литература

1. Барашков Г.К. Медицинская бионеорганика. Основы, аналитика, клиника. М.: Изд-во БИНОМ, 2011. 512 с.

2. Гапеева М.В. Геохимия тяжелых металлов в Рыбинском и Куйбышевском водохранилищах / М.В. Гапеева, О.Л. Цельмович // Сб. науч. тр. ИБВВ им. И.Д.Папанина. 1993. Вып. 63 (66). С-Петербург: Изд-во Гидрометеоиздат. С.97-100

3. Гапеева М.В. Локализация и распределение тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Верхней Волги / М.В. Гапеева, В.В. Законнов, А.А. Гапеев // Водные ресурсы. 1997. Т.24. №2. С. 174-180.

4. Баканов А.И. Оценка качества донных отложений Верхней Волги в пределах Ярославской области / А.И. Баканов, М.В. Гапеева, Л.П. Гребенюк, Ю.В. Ершов, И.И. Томилина // Биол. внутр. вод. 2000. №. 4. С. 163-175.

5. Флеров Б.А. Комплексная оценка состояния донных отложений Рыбинского водохранилища / Б.А. Флеров, И.И. Томилина, Л. Кливленд, А.И. Баканов, М.В. Гапеева // Биол. внутр. вод. 2000. №2. С .148-155.

6. Баканов А.И. Оценка качества донных отложений водохранилищ Верхней Волги с использованием элементов триадного подхода / А.И. Баканов, М.В. Гапеева, И.И. Томилина // Биол. внутр. вод. 2000. №1. С. 102-109.

7. Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды, водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение.. М.: Изд-во ВНИРО. 1999. 304 с.

8. Гапеева М.В. Биогеохимическое распределение тяжелых металлов в экосистеме Рыбинского водохранилища //Современное состояние экосистемы Рыбинского водохранилища. СПб.: Гидрометеоиздат, 1993. С. 42-49.

9. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина. М.: Наука, 2006. 261 с.

10. Литвинов А.С. Изменение термического режима и продуктивности фитопланктона Рыбинского водохранилища в условиях потепления климата / А.С. Литвинов И.Л. Пырина, А.В. Законнова, Л.А. Кучай, Е.Н. Соколова // Тез. докл. Всерос. конф. Бассейн Волги в XXI веке: структура и функционирование экосистем водохранилищ Борок: Ижевск: издатель Пермяков С.А. 2012. С. 167-169.
11. Pavlov D. Distribution of trace elements in freshwater ecosystem compartments of man-made reservoir (Northern-Russia) studied by epithermal neutron activation analysis / Pavlov D., Frontasyeva M., Pavlov S., Pankratova Y. // Ovidius University Annals of Chemistry. 2005. V. 16, №1, P.1-4P
12. Rengarajan R. Distribution of rare earth elements in the Yamuna and the Chambal rivers, India / Rengarajan R., Sarin M.M. //Geochemical Journal. 2004. V. 38. P. 551-569.
13. Zhang H. Ecotoxicological assessment of lanthanium with Caenorhabditis elegans in liquid medium / Zhang H, He X, Bai W, GuoX, Zhang Z, Chai Z, et al. // Metallomics. 2010. №2. P. 806-810.
14. Копылов А.И. Первичная продукция фитопланктона и продукция бактериопланктона в Рыбинском водохранилище в современный период / А.И. Копылов, Т.С. Масленникова. И.С. Микрякова // Тез. докл. Всерос. конф. Бассейн Волги в XXIвеке: структура и функционирование экосистем водохранилищ. Борок. Изд-во: Ижевск: издатель Пермяков С.А. 2012. С.129.
15. Моисеенко Т.И.. Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы арктического бассейна (на примере Кольского Севера) / Т.И. Моисеенко, И.В. Родюшкин, В. Даувальтер, Л.П. Кудрявцева. Апатиты: Изд. Кольского научн. центр, 1996. 264 с.
16. MacDonald D.D. Development and evaluation of consensus-based quality guidenlines for freshwater ecosystem / MacDonald D.D., Ingersol C.G., Berger T.A. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2000. V. 39. P. 20/
17. Guchte C. Ecological risk assessment of polluted sediments.// European Warwe Pollution Control. 1995. V. 5. №5. P. 16-24.
18. Qingjie G. Calculating Pollution Indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and case study in parks of Beijing / Qingjie G., Jun D., Yunchuan X., Qingfei W., Liqiang Y. // Journal of Chine University of Geosciences. 2008. V. 19. №3. P.230-241.

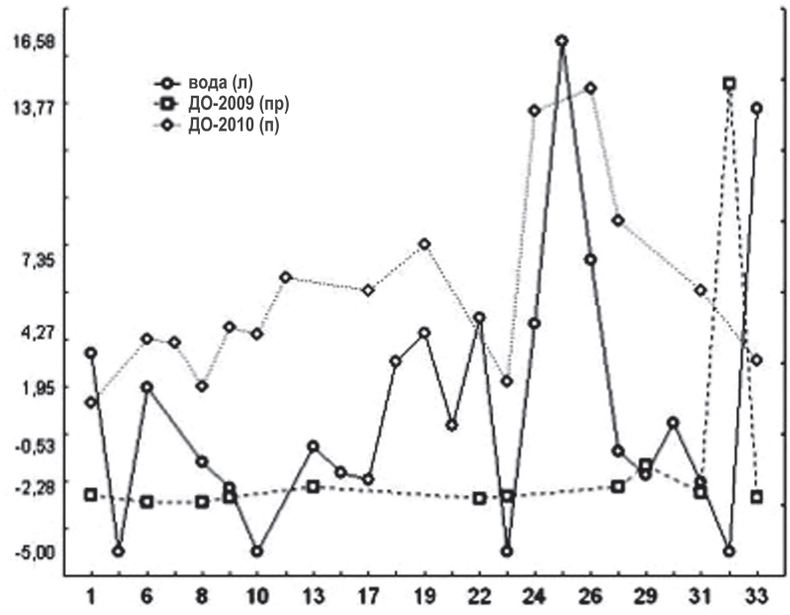


Рис.2. **Степень загрязнения воды и донных отложений Рыбинского водохранилища в 2009-2010 гг.**

M.V. Gapeeva

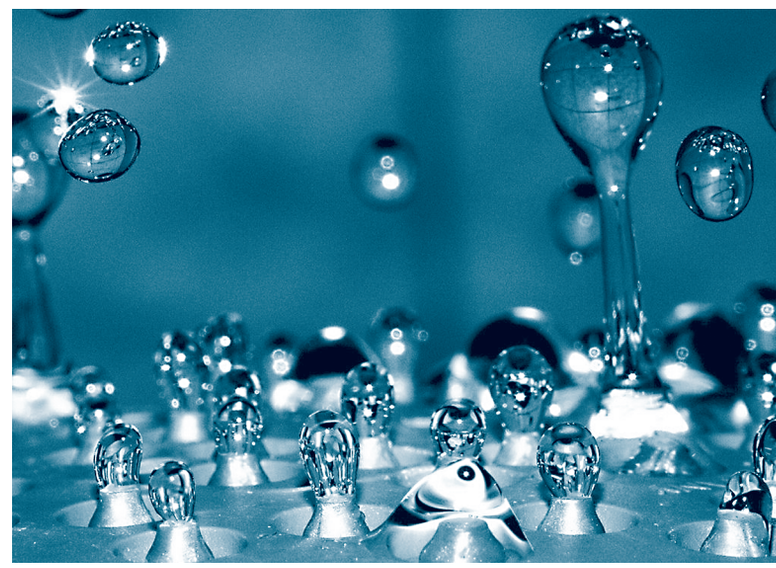
HEAVY METALS IN WATER AND SEDIMENTS OF THE RYBINSK RESERVOIR

Content and distribution of heavy metals including rare-earth were studied in water and sediments of the Rybinsk Reservoir. Maximum concentration of metals was observed in the Shekskinskiy broad recepting run-off from the Cherepovets town. Rare-earth element content in water and sediments as well as their values normalized to post-archean Australian shales demonstrate considerable variability for water area and positive anomalies.

Key words: reservoir, water, sediments, metals, anomaly of rare-earth elements

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ модификации ГИДРОБИОЦЕНОЗОВ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА в ПРЕДЕЛАХ Республики Татарстан

Обсуждаются результаты двадцатилетних наблюдений за состоянием экосистемы Куйбышевского водохранилища в Республике Татарстан. Дается оценка доли антропогенного воздействия на водохранилище и в связи с этим приводится уровень экологического регресса его гидробиоценозов. По уровню экологического регресса экосистема Куйбышевского водохранилища находится в переходной стадии из равновесного состояния в кризисное. По уровню антропогенного эвтрофирования состояние экосистемы характеризуется как «критическое».



Введение

В условиях увеличивающегося масштаба антропогенного воздействия на окружающую среду происходит глубокая перестройка биоценозов, которые реагируют на подобные воздействия приспособительными изменениями — экологическими модификациями [1]. Наиболее масштабным оказывается антропогенное эвтрофирование водоемов.

Цель данной работы — на основе обобщенной гидрохимической и гидробиологической информации оценить экологические модификации гидробиоценозов Куйбышевского вдхр. на территории деятельности Управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Республики Татарстан в условиях усиливающегося антропогенного воздействия.

В связи с этим нами были поставлены следующие задачи: выявить внутри- и межгодовую изменчивость концентраций биогенных элементов, основных загрязняющих веществ и состояние гидробиоценозов в Куйбышевском вдхр.; оценить влияние химического загрязнения на состояние биотической составляющей экосистемы Куйбышевского вдхр.илища.

Т.А. Кондратьева*, кандидат биологических наук, ведущий гидробиолог, ФГБУ Управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Республики Татарстан

Материалы и методы исследования

В качестве исходных данных использовали ряды многолетней режимной гидрохимической информации за период наблюдений 1990-2011 годы в Куйбышевском вдхр.илище в створах наблюдений — Зеленодольск, Казань, Тетюши, Чистополь, Нижнекамск, Набережные Челны.

Для оценки состояния экосистемы водохранилища проведена статистическая обработка многолетней информации по изменчивости концентрации растворенного кислорода, легкоокисляемых органических веществ по $БПК_5$, азота аммонийного и выде-

*Адрес для корреспонденции: tatjana_kondrate@mail.ru

Таблица 1

Оценка состояния Куйбышевского вдхр. по основным гидрохимическим показателям

Пункт наблюдений	Модальный интервал $БПК_5$, мг/л (мода)	Состояние экосистемы	Модальный интервал NH_4, мг/л (мода)	Состояние экосистемы
г. Зеленодольск	1,54–3,25 (2,29)	кризисное	н.о.-0,38 (0,21)	равновесное
г. Казань — 1 км выше города	0,91-2,5 (1,8)	переходное от равновесного к кризисному	н.о.-0,37 (0,21)	равновесное
г. Казань — 1 км ниже города	0,84 — 2,89 (1,96)	переходное от равновесного к кризисному	н.о.-0,62 (0,32)	переходное от равновесного к кризисному
г. Тетюши	0,71-2,45 (1,64)	переходное от равновесного к кризисному	н.о.-0,22 (0,12)	равновесное
г. Чистополь	1,53-3,38 (2,29)	кризисное	н.о.-0,48 (0,25)	равновесное
г. Нижнекамск, выше города	1-2,8 (1,97)	переходное от равновесного к кризисному	0,29-0,56 (0,37)	переходное от равновесного к кризисному
г. Нижнекамск, ниже города	1-2,76 (1,96)	переходное от равновесного к кризисному	н.о.-0,31 (0,19)	равновесное
г. Набережные Челны, выше города	1-2,54 (1,89)	переходное от равновесного к кризисному	0,2-0,37 (0,28)	равновесное
г. Набережные Челны, ниже города	1–2,53 (1,88)	переходное от равновесного к кризисному	0,2-0,36 (0,26)	равновесное

лены наиболее часто встречаемые значения (модальный интервал). Проведена сравнительная оценка полученных данных с предложенным ГХИ классификатором [2, 3].

Для оценки состояния экосистемы Куйбышевского вдхр. по гидробиологическим параметрам проведена статистическая обработка многолетней информации (1997–2011 гг.) по изменчивости численности фитопланктона, зоопланктона, относительной численности коловраток, общей численности зообентоса, относительной численности олигохет. [4, 5].

Для выявления основных признаков экологического неблагополучия исследуемых водных экосистем использованы два подхода: сравнительная оценка степени загрязненности водной среды по комбинаторному индексу загрязнения вод **(КИЗВ)** условно фонового участка водохранилища и наиболее загрязненного с целью выбора показателей, ответственных за ухудшение качества; анализ структурной организации и уровня развития планктонных и бентосных сообществ водных организмов, результаты которого позволяют выделить экологически благополучную экосистему или ее участок из экосистем, в которых произошли существенные изменения, вызванные внешним, в первую очередь антропогенным воздействием.

Результаты и их обсуждение

Сравнительная оценка полученных данных с предложенным классификатором [2] показала, что состояние Куйбышевского вдхр. в створах наблюдений Зеленодольск и Чистополь оценивается как кризисное по величине $БПК_5$ и равновесное по значениям концентрации аммонийного азота.

В створах наблюдений Казань (ниже города) и Нижнекамск (выше города) водохранилище переходное от равновесного к кризисному по $БПК_5$ и по значениям концентрации аммонийного азота. В створах наблюдений Казань (выше города), Нижнекамск

(ниже города), Набережные Челны в створах выше и ниже города Тетюши водохранилище переходное от равновесного к кризисному по величине $БПК_5$ и равновесное по значениям концентрации аммонийного азота (*табл. 1*).

Используя результаты расчета КИЗВ, проведена оценка изменчивости доли антропогенной нагрузки по 15 загрязняющим веществам. Полученные результаты показали, что при увеличении степени загрязненности водной среды величина доли антропогенного воздействия возрастает. Последнее свидетельствует о переходе состояния экосистем из естественного в критическое (*табл. 2*).

До 30 % доля антропогенного воздействия составляет в створах наблюдений Казань (выше города), Тетюши и Наб. Челны (ниже города); от 30 до 40% — в створах Зеленодольск, Казань (ниже города), Чистополь и Наб. Челны (выше города); 40 % и выше — в 2 створах наблюдений (Нижнекамск выше и ниже города). Как равновесное по доле антропогенного воздействия состояние экосистемы характеризуется в створах наблюдений Казань (выше города) и Тетюши. Диапазон модальных интервалов по доле антропогенного воздействия для этих створов наблюдений составил от 6,7 до 46,7 %. В остальных створах наблюдений (за исключением створа г. Нижнекамск — ниже города) состояние экосистемы оценивается как переходное от равновесного к кризисному (верхняя граница диапазонов значений изменяется от 53,3 % до 66,7 %). Как кризисное состояние экосистемы по доле антропогенного воздействия характеризуется в створе наблюдений ниже г. Нижнекамск. В Куйбышевском вдхр., в основном, прослеживается зависимость ухудшения качества воды в результате антропогенного воздействия в контрольном створе по сравнению с фоновым.

Ключевые слова: экологическая модификация, гидробиоценозы, антропогенная нагрузка, эвтрофирование

Результаты проведенных исследований показали, что в условиях длительного или кратковременного сильного антропогенного воздействия в водных экосистемах происходит антропогенная трансформация компонентного состава водной среды и их структурной организации. При этом, как правило, наблюдается усиление процессов антропогенного эвтрофирования и экологического регресса.

Для выявления направленности этих процессов по результатам гидробиологических наблюдений проведена оценка эффекта антропогенного воздействия. Анализ многолетней режимной информации по об-

Таблица 2

Оценка состояния Куйбышевского вдхр. по антропогенной нагрузке

Пункт наблюдений	Доля антропогенного воздействия	
	Диапазон значений, %	состояние экосистемы
г. Зеленодольск, выше города (Козловка)	0-80* 6,7-53,3 (33,3)	переходное от равновесного к кризисному
г. Казань, выше города	0–80 6,7-46,6 (26,7)	равновесное
г. Казань, ниже города	0–80 6,7-66,7 (33,3)	переходное от равновесного к кризисному
г. Чистополь, выше города	0–80 0 -53,3 (33,3)	переходное от равновесного к кризисному
г. Нижнекамск, выше города	0–80 6,7–66,7 (40)	переходное от равновесного к кризисному
г. Нижнекамск, ниже города	0–80 6,7-66,7(46,7)	кризисное
г. Набережные Челны, выше города	0–80 13,3–66,7 (33,3)	переходное от равновесного к кризисному
г. Набережные Челны, ниже города	0–80 6,7–60 (26,7)	переходное от равновесного к кризисному
г. Тетюши	0–80 6,7–46,7 (26,7)	равновесное

Примечание: в числителе — общий диапазон колебания, в знаменателе — наиболее часто встречаемые значения, в скобках — среднемноголетнее значение.

Таблица 3

Эффект антропогенного воздействия

Пункт режимных наблюдений	Степень загрязненности	Мода вариационного ряда общей численности фитопланктона, тыс. кл/мл	Относительная плотость вариацион ного ряда, $п_0$ %	Эффект антропогенного воздействия по показателям фитопланктона
г. Зеленодольск	грязная	1,08	47	Антропогенное напряжение с элементами регресса
г. Казань	грязная	1,3	37	Антропогенное напряжение с элементами регресса
г. Чистополь	грязная	1,2	48	Антропогенное напряжение с элементами регресса
г. Тетюши	грязная	0,4	48	Антропогенное напряжение с элементами регресса

щей численности фитопланктонных сообществ Куйбышевского вдхр. за 1997–2011 гг. и сравнительная оценка с классификатором [5] показали следующее. Альгофлора состоит из диатомовых, сине-зеленых, зеленых, криптофитовых, эвгленовых, золотистых и желто-зеленых водорослей. Основу фитопланктонного сообщества составляют диатомовые, зеленые и сине-зеленые водоросли. Численность фитопланктона в створах наблюдений довольно сильно различалась и колебалась в диапазоне 0,07-108,16 тыс. кл/л. В Куйбышевском вдхр. при уровне загрязнения воды «грязная» в фитопланктонном сообществе доминирующей группой в период максимального развития (июль) становятся сине-зеленые и диатомовые водоросли. В планктоне доминируют 3-4 вида водорослей: *Aphanizomenon flos-aquae* (l.)Ralfs. — 36-98 % от численности фитопланктона, *Melosira granulata* (Ehr) Ralfs — 32-44 %, *Sceletonema subscalum* (A. Cl.) — 21-49 %, *Stephanodiscus hantzschii* Crun. — до 43 %, *Microcystis aeruginosa* (Kützing) — до 58 %. Максимальный уровень доминирования сине-зеленых водорослей зарегистрирован у г. Тетюши, минимальный — у г. Чистополь.

Данные особенности развития фитопланктона, а именно преобладание диатомовых водорослей, всплеск численности сине-зеленых водорослей в определенные этапы вегетационного периода, отмечались в наблюдениях ряда авторов [6].

В целом, наблюдается широкое распределение значений численности фитопланктона по интервалам, однако более 50 % данных укладываются в диапазон 0-4. Наиболее часто встречаются значения в диапазоне 0-2 тыс. кл/мл, частость (W) их в этом интервале составляет 37,5–67 % во всех створах наблюдений. Максимальная плотность вариационного ряда или плотность распределения ($П_0$ = W/K) составляет 48 (*табл. 3*).

По значениям $П_0$ и M_0 можно определить эффект антропогенного воздействия на водную экосистему Куйбышевского вдхр. в пределах вод Татарстана. Низкие значения $П_0$ и высокие M_0 характеризуют, как правило, экосистемы с высоким уровнем антропогенного эвтрофирования. Для Куйбышевского вдхр. в зоне наших наблюдений характерны значения $П_0$ и M_0, соответствующие антропогенному напряжению с элементами экологического регресса (*табл. 3*), т.е. такое состояние биоценоза, которое характеризуется уменьшением разнообразия и пространственно-временной гетерогенности, упрощением межвидовых отношений, временной структуры, трофических цепей.

При антропогенном эвтрофировании используют дополнительные статистические характеристики: частоты обнаружения высоких и низких значений (α), кратность отклонения аномальных значений (β). В соответствии с классификацией загрязненности водных экосистем [4] по значениям M_0, $П_0$, α и β тип отклика экосистем Куйбышевского

вдхр. можно охарактеризовать как экологический регресс планктонных сообществ в ответ на высокую степень эвтрофирующего воздействия на экосистемы, а в районе г. Тетюши — на средний токсичный эффект (*табл. 4*).

Зоопланктон Куйбышевского вдхр. характеризуется различием количественных характеристик от верхнего участка к нижнему. Так, численность зоопланктона у г. Зеленодольск варьировала от 0,2 до 163,4 тыс. экз./м^3, у г. Казань от 0,9 до 406,6 тыс. экз./м^3, у г. Чистополь — от 1,1 до 265,3 тыс. экз./м^3, у г. Тетюши — от 0,7 до 610,0 тыс. экз./м^3. Максимальные значения в развитии зоопланктона зафиксированы у г. Тетюши летом 2003 г., когда доминировали ветвистоусые ракообразные (77 % численности). Доля коловраток в планктонном сообществе варьировала от 1 до 84 % Минимальные значения наблюдались вблизи г. Чистополь, максимальные — вблизи г. Казани. Однако в целом по водохранилищу численность зоопланктона не очень высока (в среднем 43,3 тыс. экз./м^3) [7].

Несмотря на это, в зоопланктонном сообществе Куйбышевского вдхр. отмечается тенденция к росту численности зоопланктона под воздействием эвтрофирования от верхнего участка водохранилища (Зеленодольск — Казань) к нижнему (Чистополь — Тетюши) (*табл. 5*). По показателям зоопланктонного сообщества, в частности по относительной доли в сообществе коловраток, экосистема водохранилища в районе г. Зеленодольск и г. Чистополь испытывает антропогенное эвтрофирование с элементами экологического регресса. В районе г. Казань и г. Тетюши в экосистеме отмечаются элементы экологического регресса (*табл. 5*).

Состав зообентоса на станциях наблюдения был довольно стабильным по годам и включал, в основном, моллюсков, олигохет, гаммарид, хирономид; кроме того, встречались пиявки, водяные клещи, полихеты, кумовые ракообразные, мизиды, нематоды. Диапазон изменения численности зообентоса составлял от 0,02 до 22,44 тыс. экз./м^2. Наибольший размах значений отмечен у г. Казань 0,1–22,4 тыс. экз./м^2. У г. Зеленодольска численность зообентоса варьировала от 0,12 до 8,32 тыс. экз./м^2, у г. Тетюши — от 1,24 до 19,48 тыс. экз./м^2, у г. Чистополь — от 0,02 до 8,16 тыс. экз./м^2. При этом наиболее часто встречаемые величины составляли у г. Казани 0,7-2,8, у г. Зеленодольска — 1,2-9,1, у г. Чистополь — 0,1-3,8, у г. Тетюши — 1,2-7,6 тыс. экз./м^2. Доля олигохет в бентосном сообществе варьировала от 1 до 100 %, максимальные значения были отмечены у г. Чистополь, наиболее часто встречаемые значения здесь составляли 56-100 %. Полихеты максимальных значений развития также достигали у г. Чистополь — 10-62 %.

Бентосное сообщество Куйбышевского вдхр. характеризуется широким диапазоном колебания численности. Наиболее часто встречаемые значения изменяются в пределах от 0,1 до 9,1 тыс. экз./м^2. Наибольшие

Таблица 4

Пространственная изменчивость уровня антропогенного эвтрофирования и экологического регресса

Пункты наблюдений	Статистические характеристики развития фитопланктона*					Уровень регресса
	$П_о$	$М_{оч}$	a_1	$М_{од}$	$М_{ов}$	
г. Зеленодольск	24	1,1	50	24	13	высокий эвтрофирующий
г. Казань	21	1,3	53	26	14	высокий эвтрофирующий
г. Чистополь	49	1,2	53	17	16	высокий эвтрофирующий
г. Тетюши	48	0,4	50	30	8	средний токсичный

*$П_о$ — относительная плотность вариационного ряда значений общей численности;
$М_{оч}$ — мода внутри модального интервала значений общей численности;
a_1 — частота обнаружения высоких значений общей численности;
$М_{од}$ — мода модального интервала относительной численности доминирующего вида;
$М_{ов}$ — мода модального интервала видового разнообразия фитопланктонного сообщества.

Таблица 5

Изменчивость уровня регресса планктонных и бентосных сообществ Куйбышевского водохранилища

Пункт режимных наблюдений (степень загрязненности)	Сообщество фитопланктона		Сообщество зоопланктона		Сообщество зообентоса		
	Наиболее часто встречаемые значения численности фитопланктона, тыс. кл/мл	Уровень экологического регресса	Наиболее часто встречаемые значения относительной численности коловраток, %	Уровень экологического регресса	Наиболее часто встречаемые значения		Уровень экологического регресса
					общей численности зообентоса, тыс. экз/м^2	относительной численности олигохет,%	
г. Зеленодольск (грязная)	0,1-1,9	Элементы экологического регресса	3,8-27,6	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса	0,7-2,8	11-60	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса
г. Казань (грязная)	0,2-1,9	Элементы экологического регресса	31,0-84,0	Элементы Экологического регресса	1,2-9,1	20-54	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса
г. Чистополь (грязная)	0,4-1,8	Элементы экологического регресса	1,0-24,0	Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса	0,1-3,8	56-100	Элементы экологического регресса
г. Тетюши (грязная)	0,1-1,4	Элементы экологического регресса	33,7-76,0	Элементы экологического регресса	1,2-7,6	1-20	Антропогенное напряжение

значения численности отмечены для участка водохранилища в районе г. Казани, наименьшие — у г. Зеленодольска. Относительная численность олигохет варьировала от 1 до 100 %. Отклик бентосного сообщества на усиление эвтрофирования прослеживается в увеличении доли олигохет (до 100 %) и полихет (до 60 %). Наиболее высокие значения отмечены у г. Тетюши, наименьшие — у г. Чистополь. Увеличение в сообществе доли личинок хирономид имеет сезонный характер и связано с циклом их развития, поэтому говорить о четких тенденциях на основе проанализированных материалов здесь не представляется целесообразным. Тем не менее, отмечается некоторое увеличение их относительной численности у г. Казань.

По уровню развития олигохет в бентосном сообществе в экосистеме Куйбышевского вдхр. у г. Зеленодольск и г Казань наблюдается антропогенное эвтрофирование с элементами экологического регресса, у г. Тетюши — антропогенное эвтрофирование, у г. Чистополь — элементы экологического регресса.

Анализ гидробиологической информации и сравнительная оценка характера изменчивости качественных и количественных показателей развития планктонных и бентосных сообществ на исследуемых участках Куйбышевского вдхр. позволяет проследить, в первую очередь, изменчивость их структурной организации по мере увеличения степени загрязненности водной среды (*табл. 5*). В условиях испытываемого внешнего воздействия трансформация состояния исследуемых экосистем происходит за счет усиления процесса экологического регресса, вызывающего глубокую, нередко необратимую перестройку структурной организации отдельных сообществ водных организмов и даже биоценоза в целом [8].

Заключение

На основе проанализированных материалов по уровню экологического регресса и уровню антропогенного эвтрофирования экосистемы Куйбышевского вдхр. произведена оценка уровня риска антропогенного воздействия на экосистему водохранилища по гидрохимическим и гидробиологическим характеристикам. По уровню экологического регресса экосистема Куйбышевского вдхр. находится в переходной стадии из равновесного состояния в кризисное. По уровню антропогенного эвтрофирования состояние

экосистемы характеризуется как «критическое».

В целом состояние экосистемы по биотической и абиотической компоненте оценивается одинаково — как переходное от равновесного к кризисному, за исключением участков Куйбышевского вдхр. у городов Казань (выше) и Тетюши, где состояние экосистемы пока характеризуется как равновесное.

Литература

1. Абакумов В.А. Экологические модификации и развитие гидробиоценозов // Тр. Междун. симп. «Экологические модификации и критерии экологического нормирования» Л.: Гидрометеоиздат, 1991. С. 18–40.
2. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Охрана природы. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеоиздат, 2003. 49 с.
3. РД 52.24.661-2004. Рекомендации. Оценка риска антропогенного воздействия приоритетных загрязняющих веществ на поверхностные воды суши. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. 25 с.
4. РД 52.24.620-2000. Методические указания. Охрана природы. Гидросфера. Организация и функционирование специальной подсистемы мониторинга антропогенного эвтрофирования пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. 40 с.
5. РД 52.24.633-2002. Методические указания. Методические основы создания и функционирования подсистемы мониторинга экологического регресса пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоиздат, 2003.. 32 с.
6. Калайда М.Л. Экологическая оценка Куйбышевского водохранилища в условиях антропогенного воздействия / М.Л. Калайда // Казань: КГЭУ, 2003. 135 с.
7. Степанова Н.Ю. Использование основных структурных показателей зоопланктонного сообщества для характеристики трофического статуса Куйбышевского водохранилища / Н.Ю. Степанова, Д.С. Захаров, Л.К. Говоркова, Т.А. Кондратьева, В.З. Латыпова // Проблемы региональной экологии. 2006. №6. С. 95-101.
8. Никаноров А.М. Пресноводные экосистемы в импактных районах России / А.М. Никаноров, В.А. Брызгало. Ростов-на-Дону: «НОК», 2006. 275 с.

T.A. Kondrat'eva

ECOLOGICAL MODIFICATIONS OF HYDROBIOCENOSES OF THE KUIBYSHEV RESERVOIR WITHIN THE LIMITS OF THE TATARSTAN REPUBLIC

This article discusses twenty-year's results of ecosystem monitoring of the Kuibyshev reservoir in the Tatarstan Republic. Anthropogenic impact on the reservoir was estimated and ecological regress rate of its hydrobiocenoses was indicated. Ecosystem of the Kuibyshev reservoir is in transition stage between balanced and unbalanced state according to the regress rate. And state of the system is characterized as critical according to anthropogenic eutrophication rate.

Key words: ecological modification, hydrobiocenos, anthropogenic impact, eutrophication

ЗАГРЯЗНЕНИЕ тяжелыми МЕТАЛЛАМИ Братского водохранилища в РАЙОНЕ г. СВИРСКА

Дана характеристика загрязнения вод Братского водохранилища токсикантами промышленного происхождения. Предложена модель развития ситуации по локализации и обезвреживанию промышленных отходов.

Введение

В первой половине XIX в. на левом берегу р. Ангары находилось небольшое поселение с названием Свирская. Постепенно Свирская росла и преображалась. После гражданской войны, вслед за коллективизацией, разрушившей традиционный жизненный уклад сибирской деревенской общины, пришла индустриализация. Строится железнодорожная ветка Черемхово — Свирск, сыгравшая важную роль в становлении г. Свирска, начинается ввод промышленных объектов и строительство собственной теплоэлектроцентрали.

В 1934 г. был введен в действие Ангарский металлургический завод **(АМЗ)**, который осуществлял выпуск «белого» мышьяка (триоксида мышьяка) для оборонной промышленности СССР. Рафинированный триоксид мышьяка направлялся на химические комбинаты по производству отравляющих веществ (люизит и адамсит), а золотосодержащие арсенопиритовые огарки отправлялись на медеплавильные заводы Урала, часть огарков складировалась на территории завода, примыкающей к зданию обжига.

В 1949 г. производство АМЗ было остановлено по причине перевода производства люизита и адамсита на фосфорорганические отравляющие вещества, основные фонды брошены бывшим владельцем (Государственный всесоюзный трест «Союзмышьяк») без демонтажа и соответствующей зачистки оборудования.

20 сентября 1940 г. вступил в строй действующих предприятий страны завод химических источников тока №389, будущий «Востсибэлемент». После перестройки градообразующий завод «Востсибэлемент» распался. На базе его цехов продолжают перерабатывать свинец для производства аккумуляторных батарей ставшие самостоятельными заводы: ЗАО «АКТЕХ-Байкал», Свирский аккумуляторный завод №5, «Востсибаккумулятор» [1].

О.С. Михайлова*, магистрант, ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет

Е.А. Мусихина, кандидат технических наук, профессор кафедры архитектурного проектирования ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет

*Адрес для корреспонденции: mikhaylova.istu@gmail.com

Результаты и их обсуждение

Современному городу в наследство от предыдущих хозяйственников досталась сложная экологическая обстановка. Продолжается интенсивное загрязнение всех

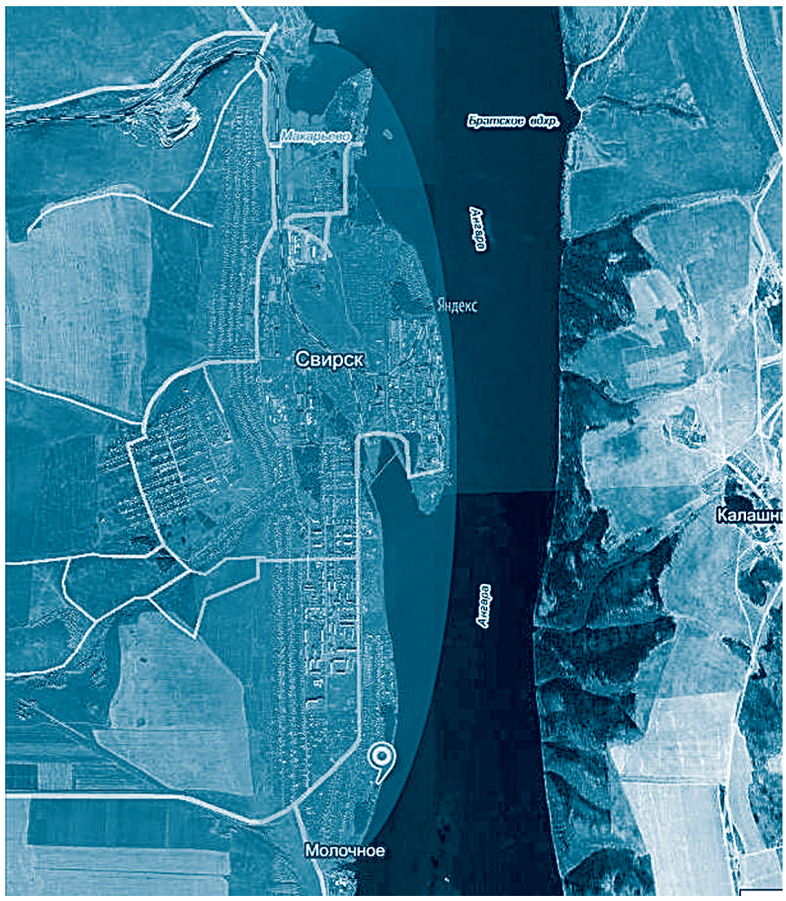


Рис. 1. **Спутниковый снимок района загрязнения.**

компонентов природных сред — атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почвенного покрова.

По результатам исследований подразделениями «Иркутскгеологии» на территории Свирска была установлена аномалия мышьяка эллипсовидной формы приблизительно 600 х 320 м, приуроченная к территории АМЗ. Ее центральная часть загрязнена токсикантами промышленного происхождения на уровне 300 мг/кг почвенного грунта (предельно допустимый уровень загрязнения для разных видов почв варьируется от 2 до 10 мг/кг). Помимо мышьяка в подстилающих грунтах обнаружены значительные превышения концентраций: свинца в границах 3-300 ПДК, сурьмы 9-650 ПДК, цинка 2-145 ПДК, олова, меди. Наличие свинцового, цинкового, сурьмяного загрязнения непосредственно связано с деятельностью завода «Востсибэлемент».

Ареал загрязнения мышьяком (содержание в почве выше ПДК) распространяется вдоль берега Братского вдхр. на расстояние более 9 км при ширине 3-3,5 км. На спутниковой фотосъемке видно, что участок загрязнения находится в зоне, ограниченной с одной стороны скалистыми породами, формирующими литосферную оболочку территории, с другой непосредственно прилегающей к берегу водохранилища (*рис. 1*).

По данным Прибайкальской геолого-геофизической экспедиции (1991 г.) произошло значительное загрязнение подстилающих грунтов. Отвалы огарков подстилаются слоем плотных суглинков мощностью 10-20 м. Суглинки обладают низкой водопроницаемостью и долгое время препятствовали попаданию токсичных элементов, в частности, мышьяка, в водоносный горизонт, залегающий ниже суглинков и представленный рыхлыми водонасыщенными песками. По результатам исследований 2002 г. токсичные элементы распространились на глубину практически до 20 м и, вероятно, пока в небольших количествах начали поступать в водоносный горизонт.

Сравнивая данные, полученные в результате буроразведочных работ 1991 г. и 2002 г., геологи центра гидроэкологических исследований сделали вывод, что поглощающая способность водоупорного слоя суглинков исчерпана полностью, токсичные вещества достигли водоносного горизонта и началось поступление мышьяка в Братское вдхр. Следовательно, проблема мышьякового загрязнения из проблемы одного муниципального образования становится проблемой целого региона, расположенного вдоль берегов Братского вдхр. ниже по течению от г. Свирска.

На графике представлена динамика снижения численности населения г. Свирска с 2001 г. (*рис. 2*), существенное влияние на которую оказывает крайне неблагоприятная экологическая обстановка [2, 3].

Понятно, что продукты питания являются одним из основных источников поступления токсичных элементов в организм человека. Рыбы, замыкающие трофические цепи большинства пресноводных экосистем, способны по сравнению с другими гидробионтами накапливать в своих органах и тканях наибольшие концентрации таких токсичных микроэлементов, как As, Hg и Cd. Следовательно, промысловые рыбы, являясь одним из компонентов пищевого рациона, обеспечивают поступление этих элементов в организм человека. Исследуя микроэлементный состав органов рыб можно получить наиболее объективную биогеохимическую оценку экосистем.

Для проведения предварительной оценки мышьякового загрязнения экосисте-

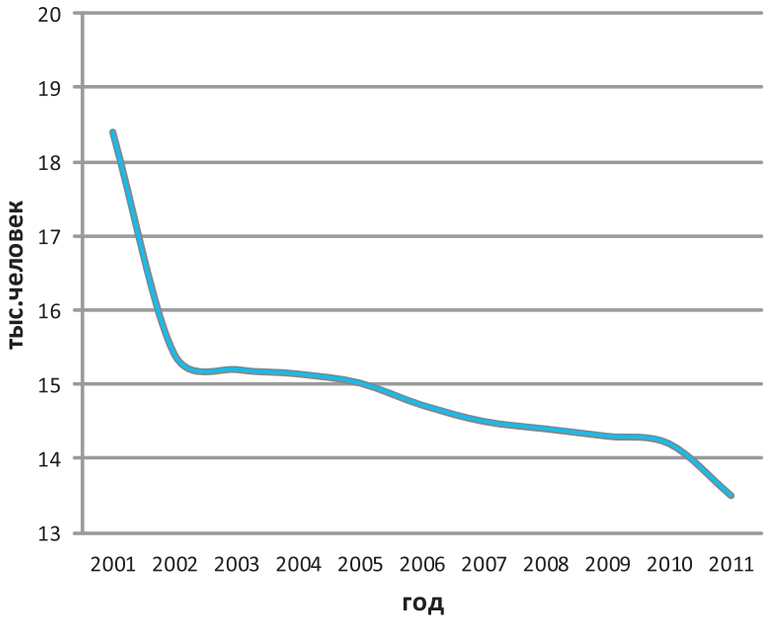


Рис. 2. **Численность населения г. Свирска.**

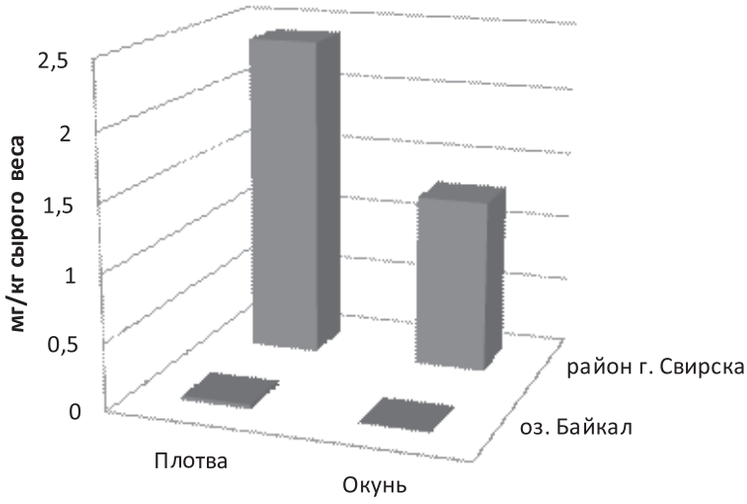


Рис. 3. **Содержание мышьяка в мышечной ткани плотвы и окуня в верхней части Братского вдхр. и оз. Байкал.**

мы Братского вдхр. в 2009 г. сотрудниками Института геохимии СО РАН были проанализированы пробы мышечной ткани рыб различного трофического статуса — речного окуня *(Perca fluviatilis)* и плотвы *(Rutilus rutilus)*, повсеместно распространенных в водоеме и являющихся основными объектами рыболовного промысла. Отлов нескольких случайных особей производился в районе, прилегающем к г. Свирску. В результате биоиндикации было выявлено техногенное поступление мышьяка в воды Братского вдхр. в районе города. По результатам лабораторного исследования у 78 % проанализированных рыб выявлены повышенные концентрации мышьяка. В частности, среднее содержание мышьяка (As) составило для плотвы 2,4 мк/кг, для окуня 1,3 мк/кг, что указывает на существующую серьезную проблему мышьякового загрязнения экосистемы водоема [2]. Для сравнения, фоновые концентрации мышьяка в мышцах окуня и плотвы из оз. Байкал составляют 0,006 и 0,03 мг/кг, соответственно [4].

На *рис. 3* представлена диаграмма, позволяющая сравнить пары значений содержания мышьяка в мышечной ткани плотвы и окуня в верхней части Братского вдхр. (район г. Свирск) и оз. Байкал.

Помимо мышьяка, в воды Братского вдхр. с территории г. Свирска с недостаточно очищенными сточными водами предприятий бывшего «Востисибэлемента» поступают химические элементы, входящие в перечень токсикантов приоритетной группы, такие как цинк, свинец, кадмий и т.д.

Существующие канализационные очистные сооружения (ООО «ВСЭ-сети») проектировались в 1939 г. для пос. Свирск и строящегося завода «Востсибэлемент». Единственная реконструкция очистных сооружений прошла в 1961 г. По проекту канализационно-очистные сооружения могут принять 2680 м^3/сут, фактически проходит более 4000 м^3/сут. Из-за этого вместо положенных по регламенту 1,5 ч контактирования с активным хлором стоки находятся в контактном резервуаре всего 0,5 ч. Весь объем стоков является недостаточно очищенным. После ликвидации ОАО «Востсибэлемент» были закрыты промышленные очистные сооружения, где шло очищение промышленных стоков от соединений свинца. В настоящее время промышленные сточные воды без предварительной подготовки поступают на городские канализационно-очистные сооружения [5].

До 2009 г. вопрос об утилизации мышьяковистых отходов II-III класса опасности (здания и оборудование АМЗ) оставался открытым. Проведение таких работ может вести только специализированное предприятие, имеющее лицензию и опыт подобных работ, поскольку в газоходах и бункерах-осадителях содержится несколько миллионов смертельных для человека доз токсикантов промышленного происхождения.

Результатом четырехлетней работы администрации г. Свирска и Иркутской обл. стало включение работ по утилизации ток-

сикантов в федеральную целевую программу «Национальная система химической и биологической безопасности в Российской Федерации (2009-2013 гг.)».

Осенью 2009 г. Министерство промышленности и торговли Российской Федерации объявило конкурс на выполнение проекта «Ликвидация очага загрязнения мышьяком территории муниципального образования «город Свирск», Иркутская область». Победителем конкурса стал Иркутский государственный технический университет.

В 2011 г. начался процесс реализации федерального проекта «Ликвидация очага загрязнения мышьяком территории промышленной площадки Ангарского металлургического завода в районе г. Свирска Иркутской области».

В рамках первого этапа ликвидации после устройства ограждения, монтажа освещения, подключения водопровода, установки системы видеонаблюдения и приборов контроля для ведения мониторинга за состоянием атмосферного воздуха обрушили и разобрали здания бывших цехов завода. С целью консервации до момента вывоза 12 тыс. м^3 строительного мусора были подвергнуты обработке составом «Кольчуга» на основе битумных смол. Ядовитые отходы из кулеров, которые полвека лежали под открытым небом, были собраны в специальные контейнеры. Летом 2012 г. начался второй этап ликвидации — вывоз остатков разрушенных корпусов и зараженного грунта к месту их захоронения на участок «Северный» Черемховского угольного разреза. К 2014 г. планируется полностью завершить все работы в рамках реализации проекта.

Но даже ликвидация очага загрязнения на промплощадке АМЗ не решит в полной мере вопрос загрязнения городской территории. В городе работал завод «Востсибэлемент», его восстановительные печи, рассеивали соединения свинца 50 лет. И сейчас опасное производство все еще продолжает свою работу. Загрязнение почв в 5 километровой зоне вокруг завода превышает фоновое и составляет порядка 10 ПДК. Мигрируя с потоками талых вод и в результате воздушного переноса пылевидных фракций, загрязнение распространяется на периферию и, таким образом, проблема загрязнения территории г. Свирск тяжелыми металлами является комплексной и многофакторной и должна оцениваться на основе методов моделирования [6].

Заключение

Построение сценарной модели развития экологической ситуации позволяет оценивать текущее состояние изменений природной среды, осуществлять прогноз развития ситуации и выбор превентивных мер в зависимости от комплексного состояния природной среды. Кроме того, сценарное моделирование позволит определить размеры снижения негативных последствий по каждому варианту развития событий и корректировать процесс принятия управленческих решений.

Совершенно очевидно, что просто вывоз загрязненных мышьяком строительных конструкций и части мышьяковых огарков с территории промплощадки АМЗ не решит проблемы загрязнения воздуха, почвы и подземных вод г. Свирска и Братского вдхр. тяжелыми металлами. Первоочередной необходимостью является локализация источников загрязнения с целью недопущения дальнейшего поступления токсикантов и сохранения экосистем Братского вдхр., испытывающего значительное влияние техногенной нагрузки за счет недостаточно очищенных промышленных сточных вод, а также смыва паводковыми и ливневыми стоками почв, загрязненных тяжелыми металлами. Соответственно, системы газоочистки и очистки промышленных сточных вод предприятий, перерабатывающих свинец, нуждаются в скорейшей реконструкции, более того необходима разработка и реализация проекта сбора и очистки паводковых и ливневых стоков в районе

п. Макарьево, промплощадки АМЗ и территории бывшего завода «Востсибэлемент».

Литература

1. Официальный сайт г. Свирска. Электронный ресурс: http://www.svirsk.net/town/index.htm
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2010 году». Электронный ресурс: http://ecology.irkobl.ru/sites/ecology/news/GZakaz.pdf
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2003 году» / Под ред. М.Н. Щербакова. Иркутск: ОАО НПО «Облмашинформ», 2004. 295 с.

Ключевые слова: Братское водохранилище, триоксид мышьяка, золотосодержащие арсенопиритовые огарки, консервация

4. Grosheva E.I. Trace element bioavailability in lake Baikal / Grosheva E.I.. Voronskaya G.N.. Pastukhove M.V. // Aquatic Ecosystem Health and Management Society. 2000. V. 2 No 2. P. 229-234.
5. Официальный сайт администрации г. Свирска. Программа комплексного социально-экономического развития муниципального образования «город Свирск» на 2008-2017 гг. Электронный ресурс: http://www.svirsk.ru/economics/programma_svirsk.doc
6. Мусихина Е.А. Технология комплексной оценки экологической емкости территорий на примере Иркутской области. Издательство LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co, Германия, 2011. 238 с.

O.S. Mykhailova, E.A. Musikhina

HEAVY METAL POLLUTION OF THE BRATSK RESERVOIR NEAR THE SVIRSK TOWN

The details on water pollution of the Bratsk Reservoir with industrial contaminants are given. The author's model of development of a situation with location and neutralization of the industrial wastes is suggested.

Key words: Bratsk Reservoir, arsenic trioxide, gold-containing arsenopyrite slags, conservation.

ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ мониторинг в ПРЕДЕЛАХ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Рассмотрена структура, особенности и задачи гидрологического мониторинга в пределах особо охраняемых природных территорий. Предложено решение данной задачи на примере северной части национального парка «Валдайский», где расположена уникальная озерно-речная система Боровно-Разлив и старейшие гидротехнические сооружения в России. Данные о гидроэкологическом состоянии водных объектов были получены на основе анализа литературных источников, фондовых материалов и собственных экспедиционных исследований, проведенных в разные гидрологические сезоны в 2010-2012 гг. Основное внимание в статье уделено вопросам мониторинга химического состава и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод данной территории.

Введение

Цель данного исследования — разработка системы гидрологического мониторинга (**ГМ**) в пределах особо охраняемых природных территорий (**ООПТ**) на примере северной части национального парка (**НП**) «Валдайский». Актуальность данной работы связана с почти полным отсутствием методической базы подобного рода мониторинга и слабой изученностью гидрологических объектов рассматриваемой территории.

Водные объекты, входящие в изучаемую озерно-речную систему, не подвержены заметному антропогенному воздействию, что позволяет оценивать их современное гидроэкологическое состояние как «условно-фоновое». Однако, в настоящее время одним из главных факторов, ухудшающих состояние водных объектов НП «Валдайский», можно считать развитие индустрии туризма, увеличение рекреационной нагрузки. Необходимость разработки системы ГМ возрастает в связи с рассматриваемым проектом строительства высокоскоростной железной и автомобильной дороги Москва — Санкт-Петербург в непосредственной близости от НП и исследуемых объектов, а также планированием расширения зоны индивидуальной жилой застройки постоянного проживания на оз. Боровно, частично в его водоохраной зоне.

Л.Е. Ефимова*, кандидат географических наук, старший научный сотрудник кафедры гидрологии суши географического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Н.Л. Фролова, доктор географических наук, доцент кафедры гидрологии суши географического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

*Адрес для корреспонденции: ef_river@mail.ru

Результаты и их обсуждение

Особенности гидрологического мониторинга ООПТ

Осуществление мониторинга состояния природных комплексов и объектов в пределах ООПТ является одной из важнейших целей научно-технической деятельности, осуществляемой на этой территории.

Цель таких исследований — изучение закономерностей изменчивости природных и антропогенных процессов, оценка и прогноз экологической обстановки, разработка научных основ охраны природы, сохранения ландшафтного и биологического разнообразия, воспроизводства и рационального использования природных ресурсов и предотвращения ущерба природным комплексам и объектам ООПТ. Важным является выявление неблагоприятных тенденций в динамике природных комплексов, определение их причин и прогноз их последствий.

ГМ является частью общего геоэкологического мониторинга, осуществляемого в пределах ООПТ. Он проводится в тесной связи с мониторингом остальных компонентов природной среды, имеет общие цели и задачи. ГМ рассматривается с двух позиций: мониторинг состояния водных объектов и мониторинг состояния водосбора.

Специфическими задачами ГМ являются:

- инвентаризация водных объектов в пределах ООПТ;

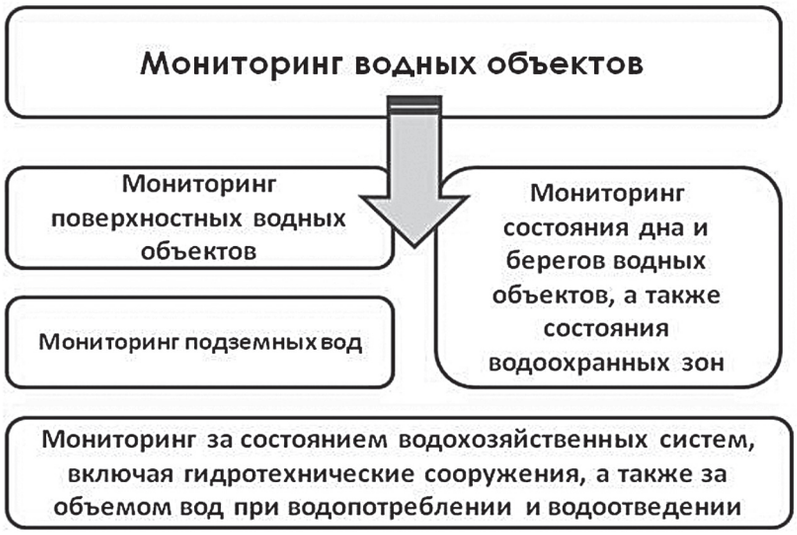


Рис. 1. **Состав ГМ.**

- получение полной и достоверной информации о гидрологических, гидрохимических и других характеристиках водных объектов;
- выявление факторов и закономерностей антропогенного и естественного изменения водных объектов во времени и пространстве; оценка гидроэкологического состояния водных объектов;
- прогноз изменения состояния водных объектов;
- обеспечение безопасности при эксплуатации гидротехнических сооружений;
- мониторинг объемов водопотребления и водоотведения, водохозяйственных сооружений и водоохранных зон.
- природоохранные рекомендации; проведение зонирования ООПТ.

Объектами ГМ являются: снежный покров, водные объекты (родники, колодцы, ручьи, реки, болота, озера, пруды, каналы), гидротехнические сооружения (плотины, дамбы, водозаборы), источники антропогенного воздействия (системы водоотведения, системы сбора и отвода поверхностных вод в пределах населенных пунктов).

ГМ в пределах ООПТ проводится, исходя из общих задач государственного мониторинга водных объектов, изложенных в Водном кодексе РФ (*рис. 1*), однако, имеет свою специфику, связанную с режимом функционирования охраняемых территорий, во многом связанную с отсутствием стационарных пунктов мониторинга, гидрологических станций и постов. Несмотря на то, что система ГМ в пределах ООПТ имеет свои особенности, она, по возможности, должна быть интегрирована в общую систему мониторинга.

При организации ГМ в пределах ООПТ предполагается обосновать:

1) выбор репрезентативных водных объектов, мест отбора проб, пунктов стационарного и оперативного мониторинга. При выборе объектов необходимо учитывать типичность (а в ряде случаев, наоборот, уникальность) физико-географических условий, направления и степени антропогенного воздействия как на региональном, так и на локальном уровнях;

2) перечень наблюдаемых характеристик;

3) состав и периодичность наблюдений за гидрологическими характеристиками водных объектов;

4) учет источников возможного антропогенного воздействия;

5) форму представления полученной информации для принятия управленческих решений.

Важным моментов является разработка правовой и нормативной базы ГМ в пределах ООПТ.

Объекты исследования

Озерно-речная система Боровно–Разлив представляет собой «объединенные гидрографической сетью группы озер, расположенных на разных уровнях в пределах водосборного бассейна озера, завершающего группировку» [1]. Основные «каскадные группировки» озер НП «Валдайский» замыкаются гидротехническими сооружениями, которые позволяют регулировать сток воды озер и использовать их водные ресурсы для хозяйственно-бытовых и промышленных целей.

Исследованные водные объекты — вдхр. Боровновской ГЭС (оз. Разлив), сформировавшееся из озер Разлив, Белое, Боручье, замыкаемое плотиной со сбросом воды по деривационной схеме и оз. Боровно (*рис. 2*).

В 1925 г. при строительстве Боровновской ГЭС в оз. Разлив искусственно был направлен сток верховьев р. Шегринки. Основные притоки водохранилища — реки Шегринка и Веревка. В вдхр. Боровновской ГЭС условно можно выделить два плеса (мелководный — оз. Разлив и оз. Боручье) и глубокий приплотинный (оз. Белое). В группировку вдхр. Боровновской ГЭС входят 13 озер.

В оз. Боровно впадают 6 рек. Сюда же поступают воды вдхр. Боровновской ГЭС через озера Островенок — Плотиченко — протока Вешка, а также сток цепочки озер Беляевское — Волосно — Легоща. Сток из оз. Боровно осуществляется через р. Боровна, зарегулированную в 1,8 км ниже истока Горнешенской плотиной. Горнешенское вдхр.

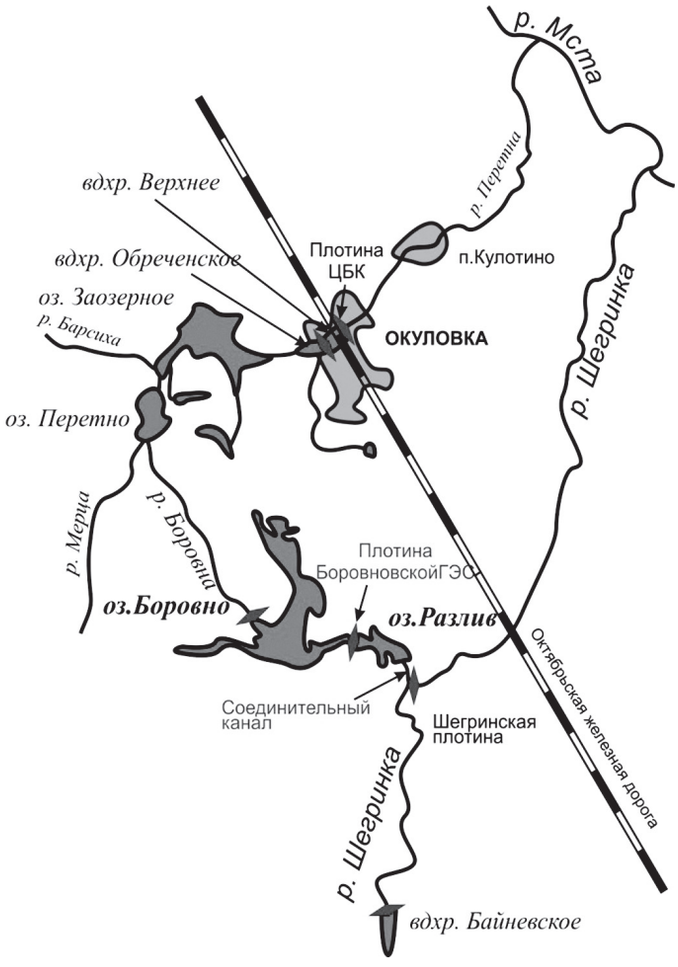


Рис. 2. **Водохозяйственная система Окуловского р-на Новгородской обл.**

было создано для регулирования уровня Обреченского вдхр., обеспечивающего водоснабжение г. Окуловка (*рис. 2*). Оз. Боровно можно условно разделить на три плеса: северный, центральный и южный, связанные между собой узкими протоками, южный плес наиболее обособлен. Северный плес озера соединен с озерами Перестово и Конино. В группировку оз. Боровно входят 29 озер.

Северная и центральная части бассейна оз. Боровно — центральная территория с естественными, ненарушенными хозяйственной деятельностью, условиями формирования стока и химического состава водных объектов; преобладают водотоки с очень малыми уклонами. В южной части исследуемого бассейна бывшие сельскохозяйственные угодья влияют на коэффициент стока — доля осадков, составляющая речной сток, здесь несколько выше по сравнению с залесенными участками.

В районе оз. Разлив зональные ландшафтные условия были нарушены вследствие повышения уровня воды в оз. Разлив и строительства ГЭС. Часть водотоков в этой зоне подверглась заболачиванию, а сток из оз. Разлив в оз. Путиловское был перекрыт дамбами.

Состав и методика экспедиционных работ 2010-2012 гг.

На территории парка, занимающего центральную часть Валдайской возвышенности, насчитывается более 250 озер. Их общая площадь составляет 10,4 % от всей площади парка. Озера — основные объекты, эксплуатируемые как в хозяйственных, так и в рекреационно-туристических и в природоохранных (местообитания редких видов) целях. Северная часть парка, где расположена озерно-речная система Боровно-Разлив, наименее подвержена антропогенному воздействию. Отсутствие на данной территории постоянной сети наблюдений не только за гидрохимическими, но и гидрологическими характеристиками водных объектов повышает значимость комплексных детальных экспедиционных исследований

Уже в течение трех лет силами студентов и преподавателей кафедры гидрологии суши МГУ им. М.В. Ломоносова и сотрудников Института истории естествознания и техники РАН проводятся комплексные гидролого-гидрохимические исследования водных объектов в северной части национального парка «Валдайский» [2-4]. Исследования выполнялись в различные гидрологические сезоны: зимнюю межень, осенний период, летнюю межень и на спаде весеннего половодья. В задачи мониторинга во время полевых работ входили гидрологические исследования для оценки притока воды к озерно-речной системе Боровно-Разлив, пространственной дифференциации модуля стока на исследуемых водосборах и оценки запасов воды в снежном покрове в различных ландшафтных условиях; гидрохимические исследования водных объектов, которые включали детальную гидролого-гидрохимическую съемку озер, водотоков и родников. В ходе проведения съемок были измерены температура, электропроводность и определена концентрация растворенного кислорода. В отобранных при проведении съемок пробах определялись главные ионы, микроэлементы, содержание органического вещества и биогенных элементов. Для определении микроэлементов пробы были отфильтрованы через мембранный фильтр (0,45 мкм) и законсервированы. Лабораторный анализ содержания главных ионов и биогенных элементов выполнен согласно методикам [5, 6].

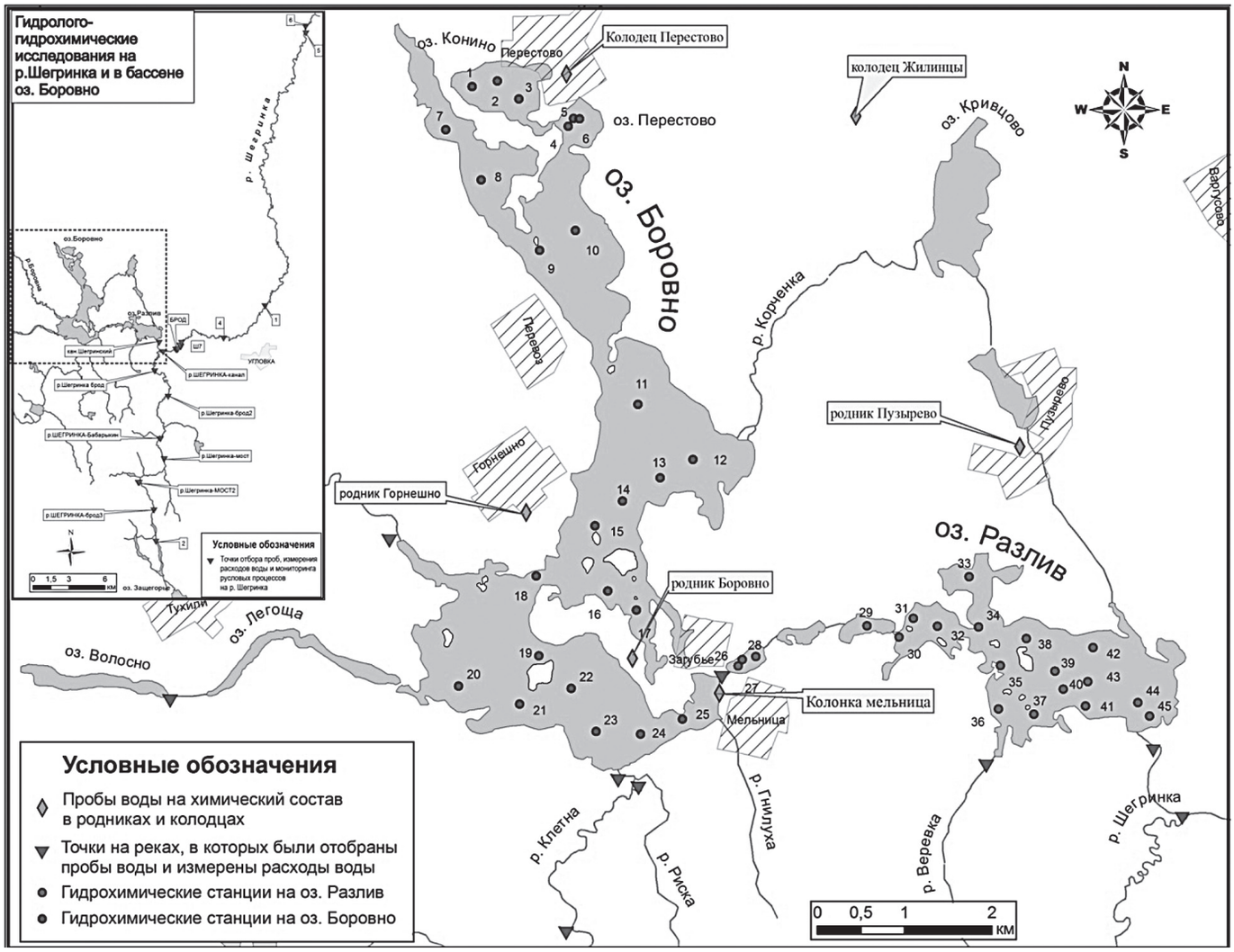


Рис. 3. **Точки отбора проб воды во время экспедиционных работ.**

Для оценки содержания органического вещества определены ПО, ХПК, цветность воды [7]. Растворенные формы микроэлементов определены методом атомной абсорбции [8]. В разные годы менялся набор определяемых гидрохимических показателей, однако выполненные съемки позволили проследить их сезонную изменчивость.

Мониторинг химического состава и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод

Среди видов ГМ на территории ООПТ одним из важнейших является мониторинг химического состава и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод. Поверхностные воды северной части НП «Валдайский» в настоящее время не испытывают значительного антропогенного воздействия на химический состав и гидрохимический режим. Однако, как было отмечено выше, увеличение рекреационной нагрузки и планируемое расширение зоны индивидуальной жилой застройки расширение постоянного проживания на оз. Боровно, частично в его водоохраной зоне, в будущем может привести к ухудшению гидроэкологического состояния водных объектов вследствие увеличения поступления в них биогенных и органических веществ [9].

Озера парка различны по морфометрии котловин, степени трофии и испытываемому антропогенному воздействию. Вода озер северной части парка используется, главным образом, в рекреационных целях (туризм, любительское рыболовство), для обеспечения коммунально-бытовых нужд населения, проживающего в населенных пунктах по берегам озер, а также для обеспечения водными ресурсами производственных нужд предприятий, расположенных за пределами ООПТ (в г. Окуловка, п.г.т. Кулотино).

Озера имеют ряд морфометрических особенностей — изрезанность берегов, обособленность отдельных плесов, разные доли

литоральных и глубоководных частей, разные величины удельных водосборов, которые во многом определяют термический режим, режим растворенного кислорода в озерах и обусловливают накопление в них органических веществ [10].

Воды озерно-речной системы Боровно–Разлив пресные, по классификации О.А. Алекина [11] к гидрокарбонатному классу, группе кальция. В меженный период (как зимой, так и летом) минерализация воды обследованных рек и озер не превышает 200 мг/л, незначительно изменяются соотношения между основными ионами. Воды озер мягкие ($Н_{общ.}$ < 3 мг-экв/л), что обусловлено низким содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. В зависимости от синоптических особенностей минерализация речных и озерных вод в меженный период может изменяться в пределах 10–15 %. Минерализация воды исследованных озер возрастает ко дну, особенно в глубоких частях котловин озер Боручье и Белое, входящих в группировку Боровновской ГЭС, где она почти в 2 раза превышает минерализацию воды поверхностных горизонтов. В периоды половодья минерализация вод в среднем уменьшается на 40-50 мг/л.

Ключевые слова: мониторинг, гидроэкологическое состояние водных объектов, химический состав поверхностных и подземных вод, безопасность гидротехнических сооружений

Заболоченность части водосбора озерно-речной системы Боровно–Разлив обусловливает повышенное содержание органических веществ (**ОВ**) в воде исследованных рек и озер. Ландшафтные условия во многом определяют интенсивность вымывания растворимых гумусовых веществ, чем оказывают влияние на цветность, концентрацию и химический состав водного гумуса в воде рек и озер [12]. Концентрация ОВ зависит также от преобладающего питания водных объектов. Анализ содержания, сезонной изменчивости ОВ и их соотношений указывает на то, что в обследованных речных и озерных водах присутствуют, главным образом, трудноокисляемые биохимически ОВ.

Цветность воды (**ЦВ**) поверхностных вод в меженный период в среднем изменяется от 60 до 90°, на спаде весеннего половодья она несколько выше (70–100°). Величина ЦВ воды ряда озер увеличивается в их придонных слоях, что обусловлено большим содержанием железа, поступающего в воду в результате диффузии из поровых вод в условиях аноксии. ЦВ возрастает более чем в полтора раза в водных объектах, расположенных на заболоченной территории, а также принимающих воды мелиоративных канав, дренирующих бывшие торфяные разработки. В период половодья ЦВ в этих канавах достигает 500°. Для этих же водных объектов в меженный период были характерны повышенные величины ПО и ХПК (соответственно, 12–14 и 36–46 мгО/л), в то время как в среднем эти показатели составили, соответственно, 7,5–10 и 25–33 мгО/л, уменьшаясь в озерах от поверхности ко дну. На спаде весеннего половодья вследствие поступления с водосбора трудноокисляемых биохимически ОВ значения ПО увеличиваются в 1,5-2 раза. В период летней стагнации вертикальное распределение показателей ОВ свидетельствует об их накоплении выше слоя температурного скачка.

Содержание и режим растворенного кислорода (**РК**) — одна из главных характеристик гидроэкологического состояния поверхностных вод озерно-речной системы. Концентрация РК и степень насыщения им водной массы озер определяется протекающими в водоеме процессами по-

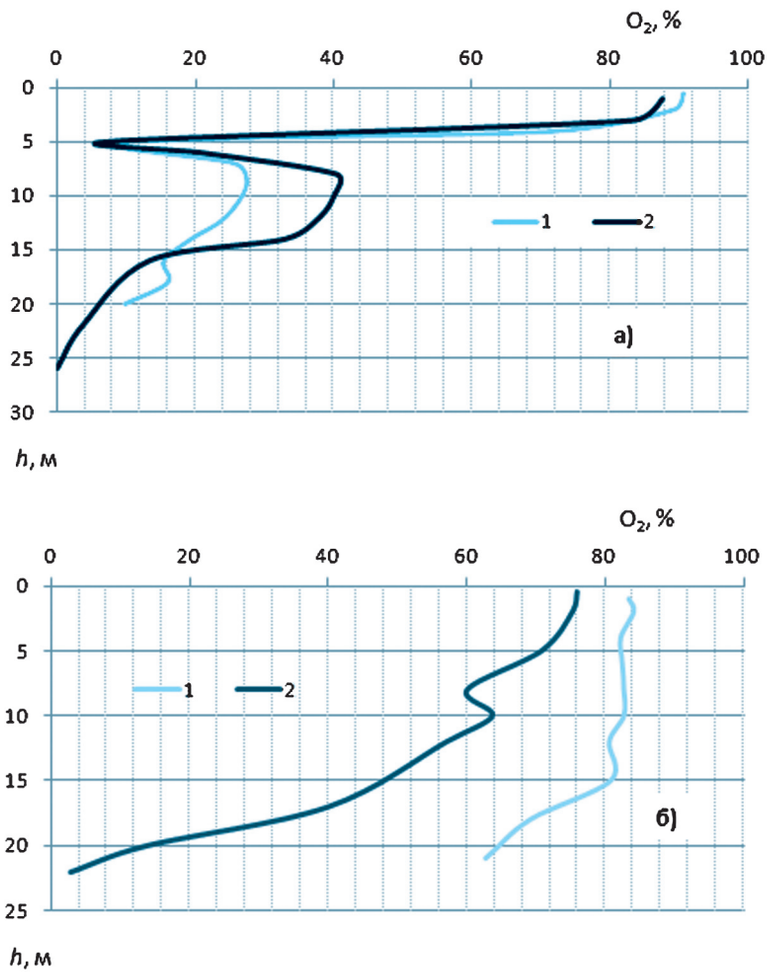


Рис. 4. **Распределение кислорода в озерно-речной системе Боровно–Разлив в периоды летней (а) и зимней (б) стагнации**
(1 — оз. Боровно, северный плес; 2 — оз. Белое (вдхр. Боровновской ГЭС)).

ступления ОВ с водосбора, его образования создания в водоеме и деструкции ОВ, созданного в водоеме и поступившего извне. В период зимней стагнации наличие ледяного покрова, отсутствие перемешивания и фотосинтеза, процессы деструкции ОВ приводят к резкому уменьшению концентрации кислорода в придонных горизонтах до 20 % и менее.

В период летней стагнации замедленный водообмен, большие глубины и поступление большего количества ОВ с заболоченного водосбора этого озера приводят к тому, что в вдхр. Боровновской ГЭС образуются зоны гипоксии и даже аноксии. Проведенные исследования также показали, что во всех озерах системы наблюдается формирование металимниального минимума O_2 на глубинах 4,5-6 м. Относительное содержание кислорода в слое один метр (с 4 до 5 м) падает на 50–60 %.

Таким образом, химический состав поверхностных вод озерно-речной системы Боровно-Разлив можно назвать «условно-фоновым», обусловленным ландшафтными особенностями водосбора, несмотря на то, что по ряду гидрохимических показателей (ПО, содержание Fe и Mn) отмечается превышение рыбохозяйственного и санитарно-гигиенического нормативов. Кроме того, озера характеризуются неблагоприятным кислородным режимом придонных горизонтов в конце периодов зимней и летней стагнаций.

В экологическом отношении подземные воды обладают более стабильным по сравнению с поверхностными водами химическим составом и менее подвержены антропогенному загрязнению. Основным типом водозабора на территории НП «Валдайский» являются колодцы, родники и скважины. Поскольку население использует воды этих источников для питьевых целей, химический состав вод должен соответствовать нормативам [13]. Кроме того, по результатам мониторинга родников — естественного выхода подземных вод — можно судить о состоянии подземных вод, его изменении в различные сезоны года.

Зоны формирования большинства родников на территории НП сложены камовыми и флювиогляциальными песками с включением конечно-моренных отложений и имеют атмосферное, грунтовое и грунтово-напорное питание. На территории парка расположено около 30 родников, находящихся в разных ландшафтных условиях и различающихся по гидрохимическим показателям [14]. По классификации [11] химический состав большей части обследованных родников — гидрокарбонатные воды I и II типов.

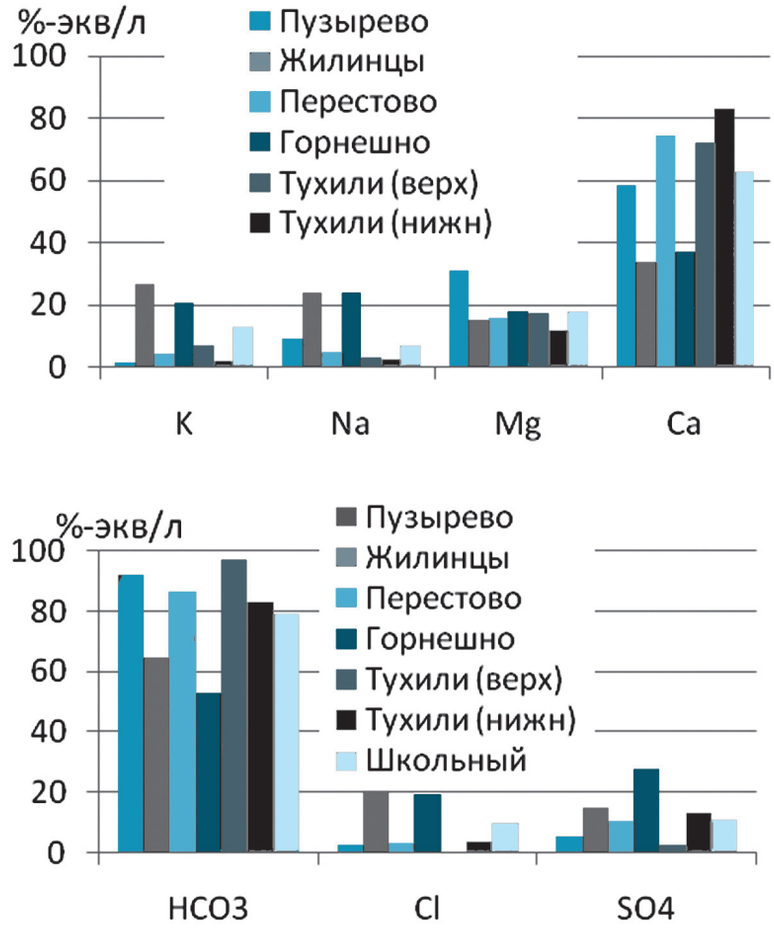


Рис. 5. **Относительная концентрация катионов (слева) и анионов (справа) в пробах воды из колодцев.**

В северной части парка выполнен мониторинг 8 родников (колодцев), воды которых используются населением. Все родники образованы верховодкой или залегающими ниже ненапорными грунтовыми водами. Из 8 опробованных источников 2 имеют минерализацию 300–500 мг/л (*табл. 1*). В ионном составе воды этих источников в течение всего года хорошо выражено преобладание гидрокарбонатов и кальция, незначительно содержание ОВ. В остальных опробованных источниках минерализация воды меньше и составляет от 150 до 300 мг/л, что, скорее всего, обусловлено небольшой глубиной расположения зоны их формирования. В условиях холмистого рельефа родники, как правило, формируются неподалеку от мест, где они выходят на дневную поверхность. Температура воды родников определяется температурой воздуха.

Таблица 1

Результаты химического анализа проб воды родников (колодцев)

Местоположение колодца	период	Температура, ^{0}C	Сумма ионов, мг/л	ПО, мгО/л	ХПК, мгО/л	$P_{мин}$, мкг/л	$N\text{-}NO_3$, мг/л	$Fe_{общ}$, мг/л
д. Перестово	зимняя межень	0,2	228,9	2,70	18,06	37,3	0,53	0,213
	летняя межень	14,2	305,8	9,62	26,35	34,3	–	–
	спад половодья	11,6	254,3	10,88	30,68	158	–	1,153
д. Горнешно	зимняя межень	3,6	107,7	0,96	12,9	19,4	14,0	0,102
	летняя межень	14,3	175,7	3,02	5,08	23,5	–	—-
	спад половодья	8,8	123	4,61	15,3	75	—-	0,419
д. Погост-Боровно	зимняя межень	2,6	148,4	1,68	13,3	117,7	–	0,068
	летняя межень	13,5	218,8	—-	7,52	160,8	–	—-
	спад половодья	8,6	180,0	6,79	25,0	195	–	1,547
д. Пузырево	зимняя межень	3,8	466,1	0,24	4,75	9,6	1,07	–
	летняя межень	—-	554,9	1,37	5,33	23,2	–	—-
	спад половодья	9,7	508,1	0,96	9,47	190	–	0,413
д. Тухили –верхний колодец	зимняя межень	4,4	328,8	0,14	0,95	56,7	2,16	0,147
	летняя межень	8,7	385	2,57	–	50,0	–	–
	спад половодья	7,9	327,5	0,17	9,47	189	–	0,721
д. Тухили –нижний колодец	зимняя межень	2,25	226,4	0,09	6,65	90	0,76	0,056
	летняя межень	9,5	266,1	2,18	3,76	76	–	–
	спад половодья	5,7	210,9	0,35	9,14	178	–	1,110
д. Жилинцы	зимняя межень	1,8	294,3	6,11	27,88	890	15,8	0,039
	летняя межень	–	–	10,42	26,7	905	–	–
	спад половодья	10,3	277,4	9,74	35,58	508	–	0,582

Для химического состава вод родников (колодцев) характерны сезонные изменения, проявляющиеся в изменении минерализации и концентрации гидрохимических показателей. Питание источников осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков. Вероятно, вследствие этого наибольшая минерализация воды в колодцах отмечена в период летней межени и, скорее всего, обусловлена продолжительным отсутствием в этот период атмосферных осадков.

Камовые и флювиогляциальные отложения легко проницаемы не только для атмосферных осадков, но и для загрязняющих веществ антропогенного происхождения (хозяйственно-бытовых стоков, минеральных удобрений, песчано-солевых противогололедных смесей). В результате в воде некоторых колодцев отмечается заметное, хотя и не превышающее ПДК, увеличение содержания сульфатов (в 1,5-2 раза), хлоридов (в 5 раз), натрия и калия (в 6 раз).

В этих же источниках отмечено превышение санитарно-гигиенических нормативов содержания органических и биогенных веществ. Концентрация трудноокисляемых биохимически ОВ (ПО) увеличивается в половодье; в этот же период возрастает содержание минерального фосфора (*табл. 1*). В ряде родников отмечено превышение ПДК по нитратному и аммонийному азоту, что свидетельствует об антропогенном вкладе в химический состав этих вод. Характерной особенностью подземных вод на обследованной территории является повышенное содержание в них растворенного железа, возрастающего в периоды повышенной водности до значений, превышающих ПДК сан-гиг. (*табл. 1*). Сравнение результатов мониторинга, полученных в 2011-2012 гг., с данными 1993 г. позволило

подтвердить устойчивое загрязнение вод колодцев, используемых населением для питьевых нужд, по ряду гидрохимических показателей.

Заключение

Основной целью программы ГМ является создание оптимальной с экономической и информационной точки зрения системы наблюдений за состоянием водных объектов бассейна озерно-речной системы Боровно-Разлив, результаты которых позволят:

- своевременно выявлять и прогнозировать развитие негативных процессов на водных объектах и на водохозяйственных системах;
- обеспечить информационную поддержку принятия управленческих решений по разработке и реализации мер по предотвращению ухудшения экологического состояния рек и озер;
- своевременно выявлять и прогнозировать развитие негативных процессов на водных объектах;
- оценивать эффективность осуществляемых мероприятий по охране водных объектов.

Проведенные кафедрой гидрологии суши географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в течение 2010-2012 гг. исследования позволили наметить план и начать выполнение работ по организации системы ГМ в северной части НП «Валдайский».

На данном этапе созданы тематические карты водосбора озерно–речной системы Боровно-Разлив, основы геоинформационной системы, сформирована база данных, включающая результаты стационарных наблюдений гидрометслужбы (р. Шегринка) и периодических обследований, проведенных на территории парка силами разных организаций. Выбраны репрезентативные рейдовые вертикали в исследуемых озерах. Они располагаются в глубоких частях озерных котловин. При выборе вертикалей использованы морфометрические характеристики озер, полученные в ходе летних исследований 2011 г. Обоснован состав гидрологических и гидрохимических наблюдений в выбранных репрезентативных пунктах. Для характеристики гидроэкологического состояния водных объектов предложено использовать такие показатели как температура и электропроводность воды, содержание растворенного кислорода, органических (Цв, ПО, БО) и биогенных веществ (валовый фосфор, аммонийный и нитратный азот). Осуществляется мониторинг химического состава грунтовых и подземных вод. Гидробиологические исследования водных объектов в зимний период показали, что с точки зрения чистоты воды большинство обследованных рек можно отнести (по методу Вудивиса [15]) к категории чистых и очень чистых.

Дальнейшие работы по созданию системы мониторинга включают:

- сбор данных о гидротехнических сооружениях, создание регистрационных карт памятников истории техники и карт памятников природы, связанных с водными объектами;
- создание реестра водных объектов данной территории на основе созданных ГИС и баз данных;
- классификацию озер по морфологическим и гидрологическим показателям;
- исследование структуры водного баланса озер;
- исследование химического состава атмосферных осадков, характеризующего первый этап формирования химического состава озерных и речных вод; отбор проб жидких осадков и проб снега при проведении снегомерных съемок;
- исследование донных отложений, имеющих важное индикационное значение при изучении особенностей миграции химических элементов;
- оценку антропогенной нагрузки на водные объекты (численность постоянного и временного населения, рекреационная нагрузка, сбор сведений о водопотреблении и водоотведении);
- комплексную оценку гидроэкологического состояния водных объектов;
- зонирование территории для регулирования рекреационной и хозяйственной деятельности на акватории озер и берегах водоемов. Обоснование водоохранных зон.

На последующем этапе возможны создание экспертной системы для оценки водных и биологических ресурсов региона, разработка рекомендаций по оптимальному использованию природных ресурсов водоемов.

Часть работ с высокой степенью детальности может быть проведена раз в 5-10 лет, другие исследования должны проводиться ежегодно с периодичностью 2-3 раза в год.

Авторы статьи благодарят сотрудников национального парка «Валдайский» и ВФ ГГИ за помощь и содействие в работе.

Исследования проводились при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №12-05-00527)

Литература

1. Историко-гидрологические и гидроэкологические исследования в бассейне оз. Боровно (национальный парк «Валдайский»): Отчет зимней экспедиции НСО кафедры гидрологии суши Географического ф-та МГУ им. М.В. Ломоносова / Географический ф-т МГУ. Валдай-Москва, 2010. 58 с.
2. Комаров Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель» / Н.В. Комаров, Я.С. Каменцев. СПб.: Изд. «Веда». 2006. 212 с.
3. Муравьев А.Г. Руководство по определению качества воды полевыми методами. Спб.: Изд-во Красмас+, 1999.
4. Недогарко И.В. Формирование внешней биогенной нагрузки на озерные системы в условиях Северо-Западной озерно-моренной области / Автореф. дисс. канд. геогр. наук. Валдай. 2000. 26 с.
5. Недогарко И.В. Валдайское озеро. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2007. 52 с.
6. Организация гидрологического мониторинга в пределах национального парка «Валдайский»: Отчет зимней экспедиции НСО кафедры Гидрологии суши Географического ф-та МГУ им. М.В. Ломоносова / Географический ф-т МГУ. Руководитель Фролова Н.Л. Валдай-Москва. 2012. 30 с.
7. ПНДФ 14.1:2:4.139–98. Методика выполнения измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, хрома, цинка, марганца, железа, серебра в питьевых, природных и сточных водах методом атомно–абсорбционной спектрометрии. М.: Гос. Комитет РФ по охране окружающей среды. 1998. 18 с.
8. Разработка системы гидрологического мониторинга в пределах особо охраняемых природных территорий (на примере национального парка «Валдайский»). Отчет зимней экспедиции НСО кафедры Гидрологии суши Географического ф-та МГУ им. М.В. Ломоносова / Географический ф-т МГУ. Руководитель Фролова Н.Л. Валдай-Москва. 2011. 55 с.
9. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового Океана. М.: Изд-во ВНИРО. 2003. 202 с.
10. СанПиН 2.1.4.544-96. Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. М. 1996.
11. Скопинцев Б.А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки / Б.А. Скопинцев, И.А. Гончарова // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат. 1987. С. 95 –117.
12. Фролова Н.Л. Особенности природопользования и гидроэкологическое состояние озерно-речной системы Боровно-Разлив (национальный парк «Валдайский») / Н.Л. Фролова, Л.Е. Ефимова, Е.С. Повалишникова, Е.В.Терская, В.А. Широкова // Известия РАН. Серия географическая. 2012. №1. С. 81-90.
13. Химический и бактериологический анализ вод в местах проектируемых колодцев и каптажа родниковых вод — в Рабочем проекте организации туристско-экскурсионных маршрутов в Валдайском национальном парке. Отчет по договору / ВФ ГГИ. Валдай. 1993. 45 с.
14. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 442 с.
15. Вудивис Ф. Биотический индекс р.Трент. Макробеспозвоночные и биологическое обследование //Научные основы контроля качества вод по гидробиологическим показателям. Труды советско-английского семинара. Л.: Гидрометеоиздат, 1977.

L.E. Efimova, N.L. Frolova

HYDROLOGICAL MONITORING FOR SPECIALLY PROTECTED AREAS

Structure, features and goals of hydrological monitoring within specially protected areas were examined. Solution of this problem was studied for northern part of the national park «Valdaisky», where there is the unique system of lakes and rivers named Borovno-Razliv. Hydroecological condition data for the water objects were obtained based on literature, fund materials and own field researches during the two seasons in 2010-2012.

Key words: monitoring, hydroecological conditions of water objects, chemical composition of surface and underground water, safety of hydraulic facilities.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ извлечение никеля из СТОЧНЫХ ВОД и технологических РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЪЕМНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ при КОНТРОЛИРУЕМОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Исследована возможность применения графитовых электродов с развитой поверхностью для процесса электрохимического выделения никеля из промывных вод при его малой концентрации.
В качестве катодных материалов на основе графита рассмотрено использование мягкого графитированного войлока «ГФА–10» и углеродной ткани марки «ТГП–50Р».
Сняты катодные поляризационные кривые выделения никеля с использованием электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (ООО инновационное предприятие «Тетран») в диапазоне токов до 5 А.
На основании полученных экспериментальных данных выбраны оптимальные параметры проведения процесса электрохимического выделения никеля из промвод, характеризующихся низким содержанием никеля и высоким солевым фоном.
Выявлено, что применение объемных электродов обеспечивает сокращение длительности процесса выделения никеля до концентрации ~ 0,1 мг/л в 2 раза.
Показана принципиальная возможность извлечения никеля с использованием объемных графитовых электродов электрохимическим методом из промвод в металлическом виде, до остаточной концентрации в растворе менее 0,1 мг/л.

Введение

Сточные воды (**СВ**) являются самыми многотоннажными отходами промышленного производства. Сброс производственных СВ в водоемы вызывает загрязнение окружающей среды и приводит к безвозвратным потерям значительных количеств ценных компонентов. При этом нерационально используются не только сырьевые и энергетические ресурсы, но и запасы пресной воды.

Основой объем СВ гальванических производств составляют промывные воды, образующиеся после промывок никелированных деталей на предприятиях по переработке вторичного сырья на одной из стадий переработки электронного лома, содержащего драгметаллы, лома цветных и черных металлов, при гальваническом снятии покрытий и т.д.

Методы, используемые в настоящее время для очистки промвод от ионов тяжелых металлов (никеля, хрома, меди и др.) разнообразны — это реагентный метод, экстракция, сорбция, ионный обмен, цементация,

О.В. Чернышова*, доцент кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов ФГБОУ ВПО Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

В.И. Чернышов, ведущий технолог кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, ГБОУ ВПО Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

*Адрес для корреспонденции: oxcher@mail.ru

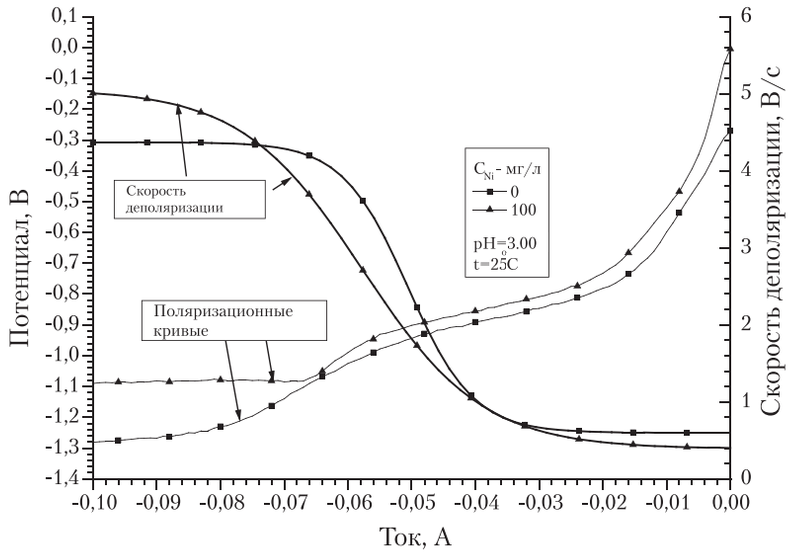


Рис. 1. **Поляризационные кривые и кривые скорости деполяризации процесса выделения никеля.**

электро- и гальванокоагуляция, электролиз, электродиализ [1-12] и т.д. Все вышеперечисленные методы могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетании друг с другом. Использование электрохимических методов является наиболее предпочтительным с точки зрения ограничения вредных стоков и газовых выбросов, однако на практике электрохимическое извлечение металлов с электроотрицательными окислительно-восстановительными потенциалами, например, никеля, ведут только из растворов с высокой концентрацией металла (70-150 г/л); этим способом перерабатывают отработанные электролиты. При достижении остаточных концентраций 3-5 г/л электрохимический процесс прекращают, затем в зависимости от состава раствора вводят либо гидрооксид натрия, либо карбонат натрия, выделяя никель в виде гидрооксида, при этом остаточная концентрация никеля составляет ≈ 1 мг/л [10-12].

Снижение концентрации никеля в растворе до значений ПДК (концентрация никеля в СВ промышленных предприятий, поступающих в городскую канализацию, не должна превышать 0,5 мг/л; ПДК для ионов никеля при сбросе в водоемы хозяйственно-питьевого назначения — 0,1 мг/л [13]) достигается при использовании электрохимического способа только в сочетании с другими методами.

Таким образом, эти задачи определяют актуальность разработки физико-химических основ и способа извлечения никеля при контролируемом потенциале из промвод, характеризующихся низкими концентрациями никеля ≤ 0,1 г/л. Целью работы явилось изучение поведения никеля при его электроэкстракции из разбавленных растворов и разработка способа электрохимического извлечения с получением металлического никеля.

Материалы и методы исследования

Эксперименты по электроэкстракции никеля проводили в электрохимической ячейке, состоящей из анодной и катодной камер, разделенных катионообменной мембраной марки МК-40, с применением электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012, использующего некомпенсационный способ измерения потенциала.

Катод — графитовые материалы (характеристика приведена в *табл. 1*), геометрическая площадь 10 см^2, анод — пучок из платиновых проволок диаметром 0,5 мм (количество проволок 10, длина проволок 50 мм).

Католит — исходный раствор состава: сумма сульфатов — 122 г/л, сумма хлоридов — 0,7 г/л, Ni — до 100 мг/л, pH 9,30. При необходимости корректировка pH раствора осуществлялась добавлением раствора H_2SO_4 (1:1) или насыщенного раствора Na_2CO_3.

В качестве анолита использовали раствор, содержащий Na_2SO_4 — 180 г/л, H_2SO_4 — 0,5 -5,0 г/л.

Электрод сравнения хлорсеребряный (Еэл.ср. = +0,220 В). Температуру ячейки поддерживали термостатом U3 (производство «VEB MLW PRUFGERATE-WERK», ГДР), pH раствора контролировали pH-метром ТУР №5123. Раствор перемешивали турбинными мешалками; скорость вращения варьировали от 0 до 1000 об/мин.

Результаты и их обсуждение

Особенностью процессов электрохимического выделения никеля из водных растворов является его совместное выделение с водородом. Из-за соотношения величин перенапряжений выделения водорода и никеля в сульфатных водных растворах сначала идет реакция восстановления водорода, затем при достижении определенного значения потенциала начинается реакция катодного восстановления никеля.

На величину перенапряжения оказывают влияние многие факторы — pH раствора, температура, состав электролита, а также

Таблица 1

Свойства примененных углеродных материалов

Мягкий графитированный войлок «ГФА – 10»		
Наименование показателя	Значение	
Вес единицы площади, г/м^2	950 ÷ 1100	
Прочность на растяжение, Н/мм^2	продольное – 0,12	поперечное – 0,06
Удлинение при разрыве, %	продольное – 3	поперечное – 15
Удельное электрическое сопротивление, Ом*мм	продольное – 1,5 ÷ 2,5	поперечное – 3,0 ÷ 4,0
Теплопроводность, Вт/м*К	при 30 °С – 0,08	при 1400 °С – 0,43
Удельная площадь, м^2/г	< 1	
Зольность, %	< 0,05	
Сернистость, %	< 0,001	
Ширина, мм	1200	
Толщина, мм	10	
Ткань углеродная с пироуглеродом марки «ТГП – 50Р» (ТУ 1915-002011250473-97)		
Наименование показателя	Значение	
Марка исходного материала	Урал Т-22Р	
Поверхностная плотность, на менее, г/м^2	335	
Массовая доля пироуглерода, %	9 ÷ 20	
Ширина, мм	500	
Толщина, мм	0,5 ÷ 0,7	

плотность тока; в конечном счете все вышеперечисленное будет определять соотношение выделяющихся на катоде продуктов – водорода и никеля.

На поляризационных кривых выделения никеля из промвод при pH 3 и температуре 25°С и концентрацией никеля 100 мг/л (*рис. 1*) не наблюдается четко выраженных участков, соответствующих протеканию двух электрохимических процессов – катодному выделению никеля и водорода. Кривые скорости деполяризации не позволяют дать однозначного толкования электрохимическим процессам, протекающим в определенной области потенциалов.

Идентификация участков, соответствующих различным электрохимическим процессам, протекающим в изучаемой системе, проведена путем сопоставления поляризационных кривых и кривых скорости деполяризации никеля, полученных из промвод, содержащих и не содержащих ионов никеля. На участках поляризационной кривой выделения никеля (*рис.1*) выбраны значения потенциалов: –0,30; –0,90; –1,09 В, при которых проведены технологические процессы с контролируемым потенциалом.

По мере проведения эксперимента технологический процесс через определенные промежутки времени останавливали, снимали поляризационные кривые и кривые скорости деполяризации, определяли содержание никеля в электролите. После окончания каждого технологического процесса был проведен анализ катодного продукта и содержания никеля в электролите. Полученные данные показали, что выделение водорода лежит в области потенциалов –0,00 ÷ –1,06 В, совместное выделение водорода и никеля охватывает область –1,06 ÷ –1,09 В при токах до 0,1 А.

Интенсификация процесса выделения никеля ограничивается скоростью диффузии.

Увеличение производительности может быть достигнуто за счет увеличения площади катода, уменьшения толщины диффузи-

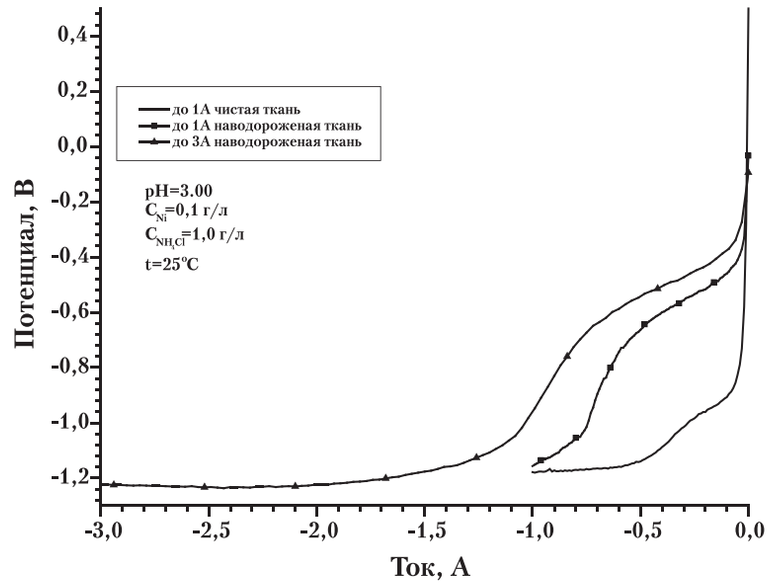


Рис.2. Поляризационные кривые процесса выделения никеля на графитовой ткани «ТГП — 50Р».

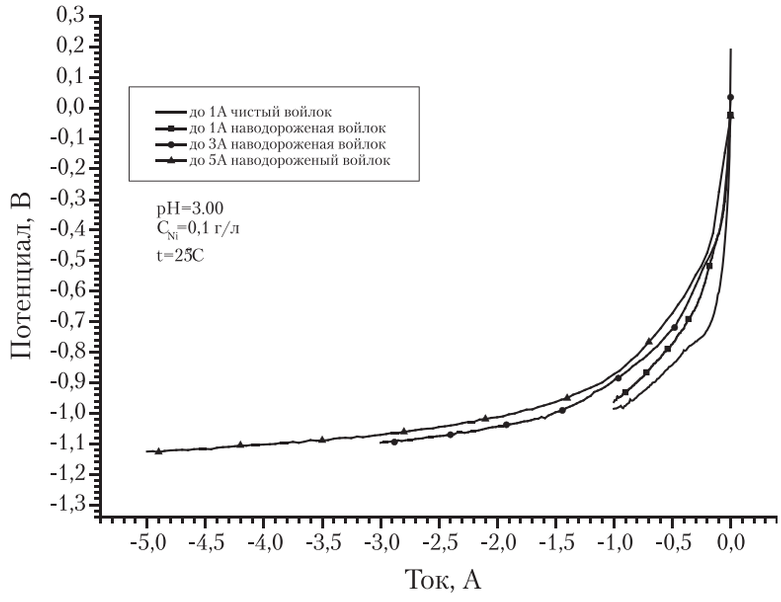


Рис. 3. Поляризационные кривые процесса выделения никеля на графитовом войлоке ТГА-10.

онного слоя за счет интенсивного перемешивания, повышения температуры, что ведет к росту коэффициента диффузии. Влияние скорости перемешивания и температуры на электроэкстракцию никеля из промвод было рассмотрено ранее [14, 15].

В настоящее время широкое применение находят электроды с развитой поверхностью или трехмерные электроды. Использование электродов, поверхность которых в 100 ÷ 1000 раз превосходит геометрическую поверхность, позволяет резко повысить производительность процессов электроэкстракции и сделать их экономически рентабельными.

Номенклатура материалов на основе графита, которые могут применяться в качестве электродов в электрохимических процессах, разнообразна — это графитовые ткани, графитовые войлоки, пенографит. Наиболее перспективными материалами являются ткани и войлоки, т.к. они являются наиболее технологичными, с ними легко работать и они обладают хорошими параметрами по электропроводности и удельной поверхности. Основные характеристики используемых в работе графитовых материалов приведены в *табл. 1.*

Для определения возможности использования данных материалов в качестве катодов и прогнозирования параметров технологических процессов с их применением были сняты поляризационные кривые (*рис. 2, 3*) в широком диапазоне токов.

Из приведенных графиков видно, что от материала катода существенно зависит вид поляризационных кривых. При использовании ткани в области потенциалов -0,4 ÷ -1,0 В имеется ярко выраженный участок деполяризации, связанный с сорбцией ионов хлора и водорода на гладкой поверхности волокон графитовых нитей, из которых состоит ткань. Такой же участок имеется и на поляризационных кривых, полученных на титановом электроде; значение тока, соответствующего этому участку, примерно в 10 раз меньше. Графитированный войлок имеет удельную поверхность примерно 0,1 ÷ 0,3 $м^2/см^2$ в зависимости от глубины реально работающей поверхности, диаметр волокон в 10 ÷ 30 раз меньше, чем у ткани, и характер их расположения хаотичен. Из этого можно предположить, что химическая сорбция ионов хлора и водорода будет значительно выше, т.е. в меньшей степени зависеть от потенциала катода, а рабочая плотность тока выше, чем у графитовой ткани. Это хорошо иллюстрируется поляризационными кривыми, приведенными на *рис. 3.* У кривых практически отсутствует область деполяризации при значениях потенциала -0,4 ÷ -1,0 В, как у графитовой ткани и титана. Все это обуславливает более высокую производительность по никелю при использовании графитового войлока.

Для определения применимости графитовых материалов проведены технологические эксперименты по исследованию кинетики выделения никеля при контролируемом потенциале -1,0 В, температуре 25 °С и pH 3,0. На *рис. 4* приведены графики зависимости

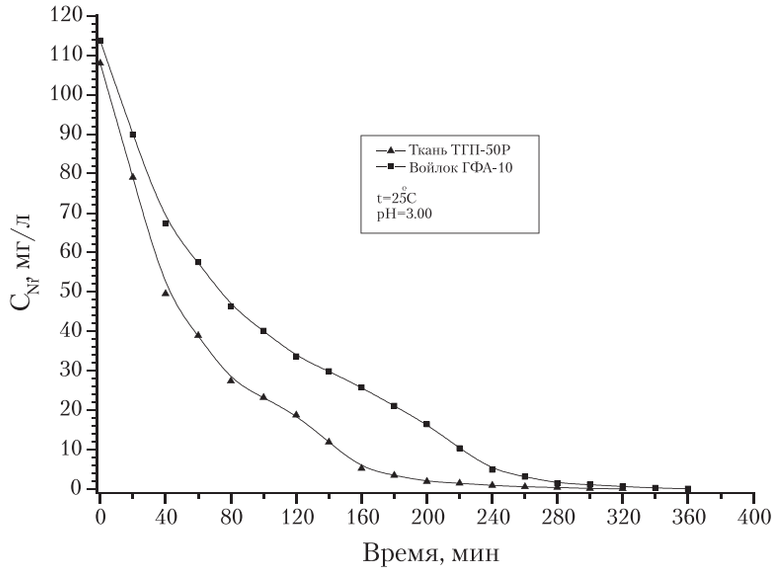


Рис. 4. **Кинетика выделения никеля при потенциале -1,0 В.**

концентрации никеля от времени для катодов из графитовых материалов (*табл. 2*).

Из приведенных экспериментальных данных следует, что при применении графитовых материалов более чем в 2 раза сокращается время, необходимое для завершения цикла извлечения никеля. Качественная оценка полученных катодных осадков никеля (*рис. 5*) была проведена с помощью микроскопа МБС-10 при увеличении 100х. Во всех случаях осадок никеля имеет гладкую и блестящую поверхность с характерным серым металлическим блеском.

Распределение осадка никеля на графитовой ткани равномерное как по поверхности, так и по толщине, т.е. осаждение металла происходит по всему объему катода, тогда как при использовании графитированного войлока рабочий объем катода составляет около 30-40 %.

Регенерация электродов с осажденным слоем никеля для многократного их использования в процессе электроэкстракции никеля из промвод может быть осуществлена путем электрохимического растворения осажденного никеля при контролируемом потенциале.

Было проведено 15 циклов осаждения и растворения никеля на графитовую ткань при выбранных оптимальных условиях проведения процесса. Микроскопический контроль состояния поверхности волокон графита, из которых состоит ткань, не зафиксировал изменения ее состояния. Поверхность волокон оставалась гладкой и блестящей, что дает возможность сделать вывод о возможности многократного проведения процесса растворения никеля, осажденного на графитовой ткани, ресурс использования электрода из графитовой ткани может составить несколько сотен циклов.

Анализируя экспериментальные данные и полученные зависимости, определены оптимальные параметры процесса электроэкстракции никеля (*табл. 3*).

Заключение

Таким образом, применение электродов с развитой поверхностью в процессах электрохимического извлечения никеля из СВ при контролируемом потенциале катода позволяет выделить никель в виде металла до остаточных концентраций ниже 0,1 мг/л — ПДК никеля в воде. Применение данного метода является наиболее перспективным, т.к. он является безреагентным, легко управляется и обеспечивает выделение никеля в металлическом виде.

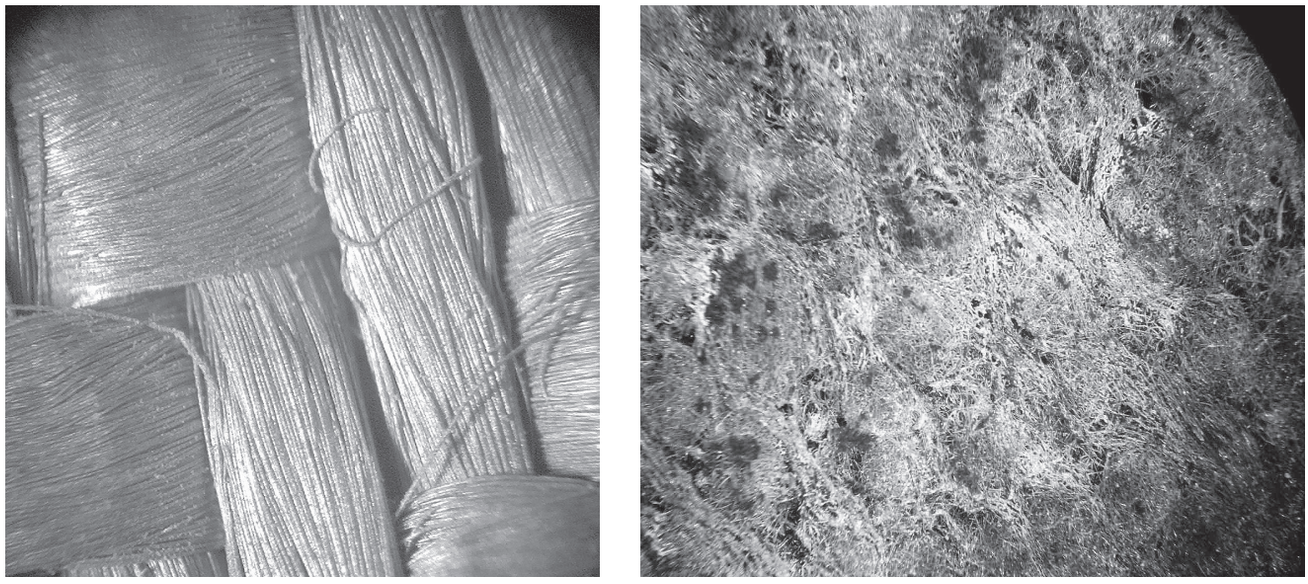
Литература

1. Калашник А.Н. Потери никеля в отходами гальванических производств. / А.Н. Калашник, В.В. Мартышев // Цветные металлы. 1984. №11. С. 23-25.

Таблица 2

Параметры выделения никеля в технологическом процессе при pH 3,00 на графитовых материалах и титане

№п/п	Материал	Начальная концентрация Ni, мг/л	Конечная концентрация Ni, мг/л	Время процесса, мин
1	ТГП — 50Р	107,9	0,08	320
2	ГФА — 10	113,6	0,07	360
3	Титан	108,3	0,07	790



а б

Рис. 5. **Вид электрода с осадком никеля: а — графитовая ткань, б — графитовый войлок.**

2. Пат. №2104316 РФ. / Л.А.Воропанова, О.К. Кузнецов, Г.В. Пожиганова, Т.Е. Мешкова. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод. Заявлено 15.08.1996. Опубликовано 10.02.1998. Бюл. №1. Приоритет 15.08.1996.
3. Пат. №2106415 РФ. / Л.А. Воропанова, Т.Е. Мешкова, В.Ю. Меркулова, В.Б. Цогоев, Е.А. Куликова, С.Г. Рубановская. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Заявлено 27.08.1996. Опубликовано 10.03.1998. Бюл. №2. Приоритет 10.03.1998.
4. Пат. №2113519 РФ. / Л.А.Воропанова, О.К. Кузнецов, Е.А.Куликова. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Заявлено 27.08.1996. Опубликовано 20.06.1998. Бюл. №3. Приоритет 27.08.1996.
5. Пат. №2263718 РФ. / Величко Л.Н., Рубановская С.Г., Козырев Е.Н., Цогоев В.Б. Способ совместного или селективного извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Заявлено 12.04.2004. Опубликовано 10.11.2005. Бюл. №6. Приоритет 12.04.2004.
6. Пат. №2031856 РФ. /Н.К. Грязнов, И.Н. Киселев, А.Э. Перковский.Способ очистки сточных вод. Заявлено 19.06.1991. Опубликовано 27.03.1995. Бюл. №2. Приоритет 19.06.1991.

Таблица 3

Оптимальные параметры процесса электроэкстракции никеля

№п/п	Наименование параметра	Минимальное значение	Максимальное значение
1	Концентрация никеля, мг/л	0,1	100,0
2	Значение pH раствора,	2,5	3,5
3	Температура электролита, °С	40	60
4	Материал катода	Ткань углеродная «ТГП-50Р»	
5	Габаритная плотность тока, А/м^2	200	300
6	Скорость перемешивания электролита, мин$^{-1}$	600	700
7	Скорость потока электролита, м/с	1,2	1,4
8	Потенциал катода, В	-1,02	-0,98
9	Длительность процесса, мин	300	360

7. Тихонов К.И.. Очистка технических растворов гальванических производств от растворов тяжелых металлов / К.И. Тихонов, М.М. Бодягина Л.: ЛДНТП, 1990. С. 12.
8. Костоусова М.Н. Обезвреживание ионов никеля. / М.: Информэнерго, 1989, С. 10-14.
9. Плохов С.В. Утилизации никеля из промывных вод. / С.В. Плохов, Д.В. Кузин, В.А. Плохов, М.Г. Михаленко // Экология и промышленность России. 2001. №4. С. 11-13.
10. Кульский Л.А. Методы очистки сточных вод гальванических цехов. Киев: Техника, 1989. 64 с.
11. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский, В.В. Образцов. Киев: Техника, 1989. 199 с.

Ключевые слова: никель, электрохимическое извлечение, промывные воды, контролируемый потенциал, электрохимический исследовательско-технологический комплекс «ЭКХ-1012», графитовые электроды

12. Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение электрохимических производств. Промышленные и сточные воды М.: МХТИ, 1989. 68 с.
13. ГН 2.1.5.689-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
14. Хейфец В.Л. Электролиз никеля / В.Л. Хейфец, Т.В. Граль М.: Металлургия, 1975, 132 с.
15. Чернышова О.В. Электрохимическое извлечение никеля из сточных вод и технологических растворов при контролируемом потенциале / О.В. Чернышова, В.И. Чернышов, Д.В. Дробот, А.С. Соловьев, В.Н. Суранович //Химическая технология, 2006. №2. С. 37-41.

O.V. Chernyshova, V.I. Chernyshov

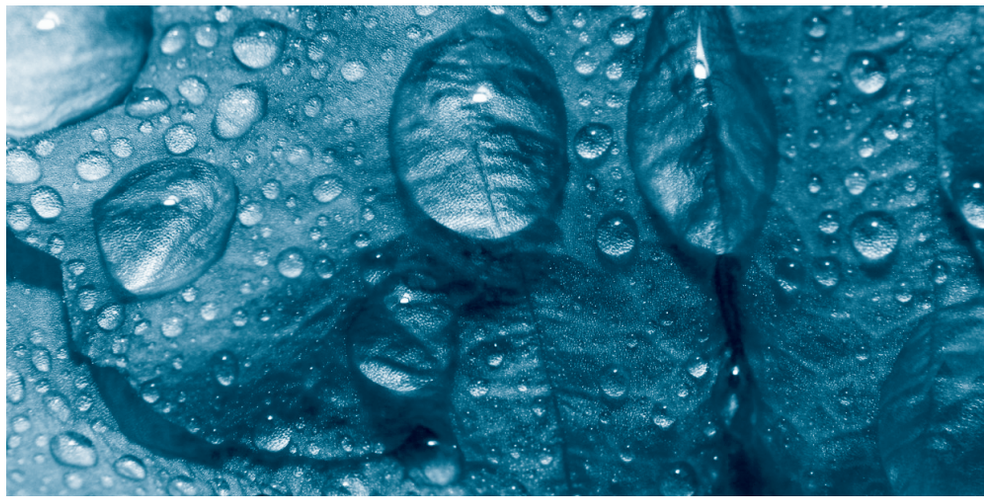
NICKEL ELECTROEXTRACTION FROM WASTE WATER AND TECHNOLOGICAL SOLUTIONS USING VOLUME ELECTRODES AT CONTROLLED POTENTIAL

Application of large-surface electrodes for nickel electroextraction from wash water containing low concentration of nickel was studied. Optimal parameters of the process were selected based on obtained experimental data. Nickel electroextraction from waste water to its solution concentration less than 0.1 mg/L using volume electrodes was snown.

Key words: nickel, electroextraction, wash water, controlled potential, electrochemical research-technological facility «EKhK-1012», graphite electrodes

ЛОКАЛЬНАЯ очистка СТОЧНЫХ ВОД процесса КРАШЕНИЯ КОЖЕВЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Приводятся данные исследований по очистке водного раствора от анионного красителя Acid brown 348. Предложена двухступенчатая схема очистки, включающая коагуляционное извлечение основной массы загрязняющих веществ реагентом на основе полиоксихлорида алюминия Аква-Ауратом™30 с последующим каталитическим окислением пероксидом водорода.



Введение

Одной из приоритетных задач в области охраны окружающей среды является снижение поступления токсичных веществ со сточными водами (**СВ**) и неутилизируемыми отходами промышленных предприятий в биосферу. Особое место занимают предприятия по производству и выделке кож, т.к. использование токсичных химических реагентов (соли тяжелых металлов, фенолсодержащие соединения, растворители, кислоты, красители и др.), высокое потребление воды и энергии обусловили устойчивую тенденцию к перемещению кожевенных производств из Европы на Восток, в том числе и в Россию.

Анализ литературных данных показывает, что очистка СВ на большинстве предприятий данной отрасли осуществляется с использованием традиционных технологий и подходов, а именно путем разделения СВ на два потока (отработанные растворы дубления и прочие воды) с последующим выделением хрома (III) одним из регенерационных методов, дальнейшим усреднением всех вод и их очисткой на единой линии сооружений с применением флотации и отстаивания. Очищенные промстоки, зачастую содержащие загрязняющие вещества в концентрациях, значительно превышающих предельно допустимые значения, подаются в городской коллектор. Состав и концентрация загрязнений СВ зависят от профиля и производительности предприятий.

Учитывая, что на многих предприятиях очистные станции работают малоэффективно, вопрос организации эффективной локальной очистки становится актуальным. Практика разбавления СВ свежей водой до достижения требуемых нормативов предельно-допустимых сбросов ведет к превышению нормы расхода воды на предприятии. С другой стороны, изменение порядка расчета за превышение нормативов на сброс предусматривает поэтапно увеличивающиеся коэффициенты от 5- до 100-кратного значения (до 2016 г.) [1].

Одними из приоритетных загрязнителей СВ кожевенных производств являются органические красители, отработка кото-

М.С. Хандархаева*, кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

М.Р. Сизых, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

*Адрес для корреспонденции: abat@binm.bscnet.ru

рых из рабочих растворов не превышает 50 %. Причем в связи с необходимостью проведения неоднократных промывок объемы окрашенных СВ значительны. Примеси, содержащиеся в образующихся СВ, являются токсичными и биохимически трудноокисляемыми, что обуславливает высокую опасность и сложность их обезвреживания [2].

Целью данной работы являлись разработка технологии локальной очистки СВ процесса крашения кожевенных предприятий.

А.А. Батоева,
доктор технических наук, доцент, заведующая Лабораторией инженерной экологии, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводились на модельных растворах коммерческого красителя для кож анионного темно-коричневого Acid brown 348 ($C_{16}H_{12}N_3NaO_4S$) фирмы «Cemess» концентрацией 1 г/дм^3. В качестве коагулянтов использовали $FeSO_4$*$7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$*$9H_2O$ марки «х.ч.» и Аква-Аурат^{TM}30. Оптимальную дозу реагентов устанавливали методом пробной коагуляции, используя 10 % растворы реагентов. После добавления коагулянта раствор интенсивно перемешивали в течение 1-3 мин, корректировали pH до значений, соответствующих оптимальным значениям интенсивного хлопьеобразования в зависимости от типа используемого коагулянта и отстаивали в течение 30 мин.

Изучение процессов каталитической деструкции красителя проводили в статических условиях в стеклянном реакторе объемом 150 мл с перемешиванием и барботированием воздуха в присутствии пероксида водорода. В качестве катализатора при обработке реагентом Фентона использовали ионы Fe^{2+}. Для введения катионов Fe^{2+} *in situ* без эквивалентного введения анионов использовали процессы химического растворения железосодержащей загрузки (Fe^0) — чугунной дроби мелких фракций (1-2) массой 4 г. Перекись водорода дозировали в виде 1 % раствора. Время контакта раствора с загрузкой составляло 30 и 60 мин. После проведения эксперимента очищенную воду подщелачивали до pH 8 и отфильтровывали.

Концентрацию красителей определяли фотометрическим методом на приборе UV-VIS Agilent 8453 при характеристической длине волны (коэффициент экстинкции $\varepsilon_{384нм}$ = 2013 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$). Одним из важнейших показателей, характеризующих суммарное содержание в воде органических веществ по количеству израсходованного на окисление химически связанного кислорода, является химическое потребление кислорода (**ХПК**), которое определяли бихроматным ускоренным методом [3]. Корректировку реакции среды осуществляли растворами H_2SO_4 и NaOH. Все эксперименты проводились при постоянной температуре 25±0,2 °С.

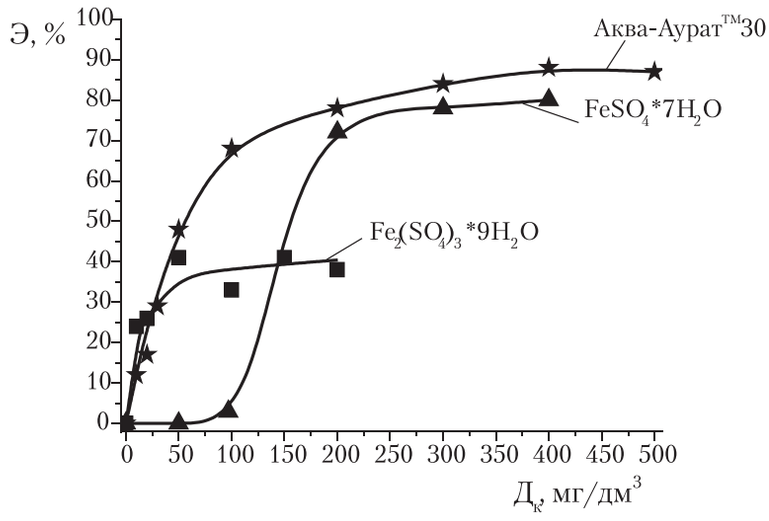


Рис. 1. **Эффективность коагуляционного извлечения красителя Acid brown 348 в зависимости от типа и дозы коагулянта (pH$_{исх}$ 6,4).**

Результаты и их обсуждение

Наиболее широкое распространение в технологиях очистки СВ от красителей получили реагентные методы, т.к. они достаточно эффективны и просты и могут применяться в широком диапазоне концентраций при любых расходах СВ. Для очистки производственных СВ долгое время применяли и применяют до настоящего времени преимущественно сернокислый алюминий и соли железа. Соли железа, как коагулянты, имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах воды; более широкая область оптимальных значений pH среды; большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев; возможность использовать для вод различного солевого состава и т.д. Однако при использовании солей железа образуется значительный объем осадка мелкодисперсной структуры, что создает трудности при отстаивании и обезвоживании.

Одними из современных коагулянтов являются реагенты на основе полиоксихлорида алюминия, которые выпускаются в виде двух товарных форм: в виде растворов —

Таблица 1

Эффективность обесцвечивания раствора красителя и удельный расход реагентов

Реагент	Эффективность очистки, %	Расход реагента, г/г красителя
$Fe_2(SO_4)_3*9H_2O$	40	0,25
$FeSO_4*7H_2O$	72	1,00
Аква-Аурат™30	78	0,68

«Аква–Аурат™10», «Аква–Аурат™14», «Аква–Аурат™18» и в виде кристаллического порошка — «Аква–Аурат™30». Данные коагулянты легко растворяются в воде при комнатной температуре, с ростом температуры растворимость повышается.

Экспериментально установлено, что при использовании в качестве коагулянта $Fe_2(SO_4)_3*9H_2O$ эффективность обесцвечивания раствора красителя не превышает 40 %. Применение $FeSO_4*7H_2O$ позволяет достичь эффективности обесцвечивания 72 % при дозах коагулянта (**Дк**) более 200 мг/дм^3. При Дк < 200 мг/дм^3 эффективность обработки резко снижается, что требует точности дозировки реагента. При использовании Аква–Аурата™30 оптимальная доза составляет 100÷200 мг/дм^3 при эффективности, равной 69-78 %.

Учитывая удельный расход реагентов на удаление 1 г красителя и достигаемую эффективность очистки (*табл. 1*), в качестве коагулянта для извлечения основной массы загрязняющих веществ, с нашей точки зрения, целесообразнее выбрать Аква-Аурат™30.

При необходимости более глубокой очистки возможно реализовать окисление пероксидом водорода в присутствии ионов Fe^{2+} (generated *in situ*), так называемый реагент Фентона [4]. При этом происходит каталитическое разложение перекиси водорода с образованием высоко реакционных частиц активированного кислорода, в первую очередь гидроксильных радикалов $^{\cdot}OH$, которые являются сильными окисляющими агентами (реакция 1):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\cdot}OH + OH^- \qquad (1)$$

При использовании металлического железа вместо его солей основным преимуществом является снижение стоимости процесса и общей минерализации вод. При этом происходит эффективное окисление органического субстрата при меньших концентрациях катализатора [5]. Впоследствии за счет окисления кислородом воздуха Fe^{2+} происходит образование активных коагулянтов в форме гидроксосоединений Fe^{3+}, тем самым создаются условия для сорбционного удаления из обрабатываемой воды продуктов неполного разложения органических соединений [6].

Расход окислителя составил 100 % от стехиометрически необходимого (21 моль H_2O_2 на 1 моль красителя согласно гипотетическому уравнению реакции 2):

$$C_{16}H_{12}N_3NaO_4S + 21H_2O_2 \rightarrow 16CO_2 + H_2O + Na^+ + SO_4^{2-} + 52H^+ + 3NO_3^{2-} \qquad (2)$$

Результаты эксперимента по двухступенчатой очистке растворов от красителей представлены в *табл. 2*. Эффективность очистки по обесцвечиванию составила 99 %, по ХПК — 92 %.

Таблица 2

Эффективность двухступенчатой очистки растворов от красителей

Процесс	Реагент	t, мин	С, мг/дм^3		Э,% по обесцвечиванию	ХПК, мгО /дм^3		Э,% по ХПК
			исх.	кон.		исх.	кон.	
Коагуляция	Аква-Аурат™30	30	1000	260	78	930	223	76
Окисление	Fe^{2+}/H_2O_2	30	260	36	96	223	111	88
		60		13	99		74	92

Очищенную воду можно применять для промывки после процесса крашения, что позволит внедрить на предприятии повторно-оборотную систему водоснабжения, тем самым сократить водопотребление.

Заключение

На основании выполненных исследований предложена двухступенчатая схема локальной очистки стоков крашения кожевенного полуфабриката. На первом этапе рекомендуется проводить коагуляционное извлечение основной массы загрязняющих веществ с использованием Аква-Аурата™30, а на втором этапе окисление пероксидом водорода в присутствии Fe^0. Очищенную воду можно применять в системе повторно-оборотного водоснабжения.

Литература

1. Проект постановления Правительства Российской Федерации «Об утверждении Порядка исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду» Электронный ресурс: http://www.eco-nn.ru/library/doc/prj2273.html.
2. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Р.М. Марутовский, И.Г. Рода. М.: Химия, 1983. 288 с.
3. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
4. Barb W.G. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I — The ferrous ion reaction / W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave // Trans Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 462-500.
5. Bremner D.H. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide / D. H. Bremner, A. E. Burgess, D. Houllemare, K.- C. Namkung // Applied Catalysis B: Environmental. — 2006. — Vol. 63. — P. 15–19.
6. Батоева А.А. Гальванокоагуляционное извлечение фенолов из водных растворов // А.А.Батоева, Д.Б. Жалсанова, О.В. Цыденова, А.А. Рязанцев // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 3-7.

M.S. Khandarkhaeva, M.R. Sizykh, A.A. Batoeva

LOCAL TREATMENT OF WASTE-WATER OF DYING PROCESS IN LEATHER INDUSTRY

The article represents data on water treatment from anionic dye Acid brown 348. A double-stage treatment scheme was suggested. It contains coagulation extraction of most part of pollutants using a reagent based on aluminum polyoxychloride Aqua-Aurat™30 and catalytic oxidation by hydrogen peroxide.ss rate. And state of the system is characterized as critical according to anthropogenic eutrophication rate.

Key words: local treatment of wastewater of dying process, leather industry, reagent coagulation, coagulant dosage, iron peroxide oxidation methods

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ и ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВНЕДРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОАГУЛЯНТОВ в процесс ВЫДЕЛЕНИЯ промышленных ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Показана целесообразность применения полимерных четвертичных солей аммония в качестве флокулянтов для выделения эмульсионных каучуков из латекса. На заводе «Воронежсинтезкаучук» апробирована новая технология коагуляции латексов с помощью поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида. Образцы резины отвечали требованиям ГОСТ. Применение флокулянтов не требует капиталовложений и существенных изменений в технологии выделения каучуков. Показано уменьшение экологического ущерба в России за счет разных факторов.

Введение

Общий объем производства эмульсионных каучуков только в России составляет более 315 тыс. т в год, в мире — более 4000 тыс. т в год. При этом доля эмульсионных каучуков составляет примерно 30 % от общего производства каучуков как в России, так и в мире [1]. Указанные объемы производств, безусловно, приводят к возникновению большого количества отходов в составе промышленных сточных вод. Ранее для различных типов промышленных эмульсионных каучуков авторами данной статьи была показана [2, 3] целесообразность замены широко применяемого промышленного коагулянта NaCl на разнообразные полимерные четвертичные аммонийные соли (**ЧАС**). Сообщалось [2] о реализации на ОАО «Воронежсинтезкаучук» в 1991-1993 гг. в промышленном масштабе нового разработанного процесса выделения каучука СКС-30 АРК из эмульсии с применением катионного полиэлектролита — поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (промышленная марка ВПК-402; производитель ОАО «Каустик», г. Стерлитамак, Башкирия). Следует отметить следующие положительные результаты проведенной работы:

- применение ВПК-402 не потребовало существенных изменений в технологии выделения каучуков из латексов и не потребовало дополнительных капиталовложений;
- были полностью отработаны режимы промышленного производства каучука СКС-30 АРК;
- суммарно было выпущено 327 т каучука;
- по своему качеству каучук отвечал требуемым ГОСТ и ТУ;
- разработанная и внедренная технология позволили значительно уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду;

К.М. Дюмаев, член-корреспондент РАН, советник, Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений РАСХН

С.С. Никулин, доктор технических наук, профессор кафедры инженерной экологии и техноген-

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

не наблюдали отклонений режима работы заводских очистных сооружений от штатного режима работы.

К сожалению, эти работы были прекращены и продолжены на заводе «Воронежсинтезкаучук» лишь в настоящее время, но без ссылок на известные, ранее проведенные научно-исследовательские и прикладные работы.

В данной статье приведены экологические и экономические оценки предлагаемых и реализованных технических решений, базирующиеся на результатах анализа сточных вод, на объемах производства эмульсионных каучуков в России, а также на ценовых характеристиках изученных полимерных ЧАС.

Результаты и их обсуждение

Экологические аспекты разработанной новой технологии

После процесса коагуляции основная масса применяемых коагулянтов (хлориды металлов) удаляется из полимеризационной системы вместе с серумом и промывными сточными водами. Для выделения 1 т эмульсионного каучука необходимо использование до 170 кг NaCl и до 20 кг бишофита. Для обеспечения всего годового производства эмульсионных каучуков в России требуется до 53550 т NaCl и до 7250 т солей двухвалентных металлов (например, бишофита или $CaCl_2$), которые в дальнейшем сбрасываются со сточными водами на очистные сооружения. Коагулянты, попадающие в промышленные стоки, не улавливаются заводскими очистными сооружениями и далее вместе с очищенными в штатном режиме стоками попадают в реки. Внедрение новой технологии позволяет уменьшить сброс минеральных солей до величины 7870 т/год.

При использовании полимерных ЧАС количество NaCl в выделяющейся крошке каучука значительно уменьшается. Поэтому уменьшается количество воды, необходимой для промывки крошки каучука. Расчеты показывают, что применение новой разработанной технологии позволяет уменьшить экологический ущерб от производства эмульсионного каучука только за счет уменьшения объема промышленных стоков до величины 20 %.

Безусловно, нельзя исключать возможность попадания незначительного количества поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида вместе с серумом и промывными сточными водами в промышленные сточные воды. Однако поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид не является токсикантом: он не канцерогенен, не вызывает аллергию, не обладает хронической токсичностью, по параметрам острой токсичности относится к 4 классу малоопасных соединений. Этот полимер разрешен к применению для очистки питьевой воды. Более того, поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид является действующим веществом (субстанцией) в дезинфектанте «Септопол» [4]. Дезинфектант «Септопол» прошел доклинические и клинические исследования; он разрешен к применению Минздравом РФ и выпускается отечественной промышленностью. Номер госрегистрации средства в России №0046-99/9. С применением поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида разработан и зарегистрирован новый более эффективный дезинфектант «Септополплюс» [5, 6]. На основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида разработан фунгицид, предназначенный для защиты от фитофторы и гнили картофеля, томатов, огурцов и фасоли [7]. По этой причине попадание незначительных количеств поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида в почву не приведет к экологической катастрофе.

Основываясь на результатах, приведенных в [2], можно утверждать, что применение полимерных ЧАС приведет также и к уменьшению содержания токсичного лейканола (диспергатор) в сточной воде в ≈20-40 раз в зависимости от выбранного коагулянта. Исходя из общего объема производства эмульсионных каучуков в России и необходимой загрузки лейканола в производстве 1 т каучука (0,3-0,5 масс ч. на 100 масс ч. каучука) общее количество применяемого в промышленности лейканола достигает 1260 т в год. При этом можно ожидать, что в стоки будет попадать не менее 630 т лейканола в год. Остальная часть должна будет захватываться каучуком. Сточные воды очистных сооружений не могут пройти полной очистки от всех компонентов эмульсионной системы (например, минеральные соли, лейканол и др.) и сбрасываются в водоемы. В дальнейшем эти компоненты попадают в подпочвенные грунтовые воды, а затем в воду артезианских скважин, обеспечивающих питьевой водой население. Имеются научные разработки по целевому улавливанию лейканола из стоков, однако они далеки от реального практического применения. В [8, 9] было показано, что четвертичные соли аммония практически полностью связывают лейканол

ной безопасности и кафедры высокомолекулярных соединений, ФГОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий

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

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

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

и другие компоненты эмульсионной системы. Использование в промышленности разработанного процесса может до 50 раз снизить количество компонентов эмульсионной системы, попадающих в сточные воду, сбрасываемые из цехов выделения в очистные сооружения.

Одновременно применение новой технологии выделения каучуков будет способствовать значительному уменьшению величины ХПК сточных вод с ≈1220-1270 до ≈720-840 мг·O_2/дм^3 [2].

Таким образом, применение поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида не только позволяет резко уменьшить или даже исключить экологическую нагрузку на окружающую среду, оказываемую другими, применяемыми в настоящее время в промышленности, коагулянтами, но и само не создает экологическую нагрузку даже в случае его аварийного попадания в промышленные стоки или в почву.

Подобными положительными качествами обладает также катионный полиэлектролит поли-(N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний) хлорид (торговое название «Каустамин-15»). Сравнительный анализ результатов лабораторных исследований позволил в 2005 г. выбрать «Каустамин-15» для проведения опытных работ на пилотной установке по коагуляции латекса. С применением «Каустамина-15» были полностью отработаны режимы опытного производства каучука СКС-30 АРК и выпущена опытная партия каучука в количестве 230 кг. По своему качеству каучук полностью отвечал необходимым ГОСТ и ТУ. Анализ полученных результатов позволил оценить уменьшение экологического ущерба от производства каучука на величины, примерно схожие с величинами, полученными для ВПК-402:

- 8-10 % за счет уменьшения объема промышленных стоков;
- в 85 раз за счет уменьшения количества сбрасываемого в промышленные стоки хлорида натрия.

«Каустамин-15» не токсичен для теплокровных и обладает противомикробной, противовирусной и противогрибковой активностью. В соответствии с санитарно-эпидемиологическим заключением (№ 77.99.04.222.Д.007095.10.02 от 16.10.2002 г.) он предназначен в качестве коагулянта для очистки питьевой воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения и очистки сточных вод.

Таким образом, в случае перехода на новую технологию всех производств эмульсионных каучуков в России экологический ущерб от применения хлоридов металлов может быть уменьшен в год за счет:

- отсутствия сброса, по крайней мере, 53550 т/год хлорида натрия;
- уменьшения объема промышленных стоков на 756 000 м^3/год;
- уменьшения содержания лейканола (ПАВ) в сточной воде на величину не менее, чем 630 т/год.

Базируясь на известных положительных результатах по применению полимерных ЧАС, некоторые предприятия, например Воронежский завод синтетических каучуков, активно начинают использовать в технологии выделения каучуков из латексов катионные полиэлектролиты, в частности ВПК-402.

В настоящее время проведен цикл достаточно полных дополнительных лабораторных исследований по использованию в качестве коагулянтов различных сополимеров N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (*табл. 1*).

Сравнительный анализ результатов лабораторных исследований различных флокулянтов и положительные результаты исследований поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлорида («Каустимин-15») [10] позволил выбрать его для проведения опытных работ на пилотной установке по коагуляции латекса. Дополнительным фактором, способствующим этому выбору, являлось соотношение цен различных полимерных солей (*табл. 1*) в пользу «Каустамина-15». С его применением в 2005 г. была выпущена опытная партия каучука СКС-30 АРК в количестве 230 кг на пилотной установке опытного цеха ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак, Башкирия).

Экономические аспекты разработанной новой технологии

Таким образом, как в лабораторных условиях, так и в промышленном (опытно-промышленном) масштабе испытан ряд полимерных ЧАС [2, 3], отличающихся технологическими и ценовыми характеристиками. В *табл. 1* приведены сравнительные свойства полимерных коагулянтов класса полимерных ЧАС, которые могут быть использованы для организации промышленного выпуска эмульсионных каучуков.

Исходя как из расходных норм, так из ценовых характеристик преимуществом обладает «Каустамин-15». К сожалению, недостаточный объем производства «Каустамина-15» не позволяет пока рекомендовать его для промышленного исполь-

Ключевые слова: локальная очистка сточных вод процесса крашения, кожевенное производство, реагентное коагулирование, доза коагулянта, железопероксидные окислительные методы

Таблица 1

Сравнительные свойства полимерных ЧАС

Коагулянт	Расходная норма в кг на 1 т СК	Наличие на рынке	Ориентировочная цена в $ США за 1 т
Поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ВПК-402)	3,0-5,0	Промышленное производство большого объема	3447
Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с SO_2 (ВПК-10)	3,0-5,0	Промышленное производство	3330
Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой (ВПК-10М)	4,5-5,0	Пилотная установка	3298
Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом	2,0-3,5	Отсутствует	Отсутствует
Поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлорид («Каустамин-15»)	3,0-3,5	Промышленное производство	2166

зования в качестве коагулянта латексов каучуков различных марок.

Весь цикл исследовательских и прикладных работ в целом показал необходимость и возможность полного отказа от применения неорганических солей для выделения промышленных эмульсионных каучуков. Для решения этой технической задачи могут быть использованы полимерные ЧАС. Реализация предлагаемой технологии в промышленности синтетических каучуков позволит решить важные экологические проблемы.

Следует подчеркнуть, что применение катионного полиэлектролитов не требует существенных изменений в технологии выделения каучуков из латексов и не требует никаких капиталовложений.

Безусловно, прямые расходы на выделение каучуков, связанные с применением неорганических солей, много ниже расходов, связанных с использованием полимерных ЧАС. Поэтому формально и экономически более выгодно применение традиционных технологий. Однако косвенные убытки, связанные с экологическим ущербом водным ресурсам России, многократно превышают расходы, связанные с использованием полимерных ЧАС.

Таким образом, экономическая эффективность новой предлагаемой технологии выделения промышленных эмульсионных каучуков определяется следующими факторами:

- не требуется существенных изменений в технологии выделения каучуков из латексов и дополнительных капиталовложений;
- не потребуется введение дополнительной стадии очистки стоков от лейканола;
- исчезают косвенные убытки, связанные с экологическим ущербом водным ресурсам России.

Заключение

Впервые в мире проведен большой комплекс исследований и доказано, что полимерные четвертичные соли аммония могут служить эффективными коагулирующими агентами в технологическом процессе выделения промышленных эмульсионных каучуков из латекса.

Для практической реализации рекомендована и в промышленном масштабе апробирована новая технология коагуляции латексов эмульсионных каучуков с помощью катионного полиэлектролита поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида.

С помощью поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлорида выпущена опытная партия каучука СКС-30 АРК в количестве 230 кг на пилотной установке опытного цеха ОАО «Каустик».

Все полученные образцы каучука и резины отвечают требованиям ГОСТ и ТУ.

Применение катионных полиэлектролитов не требует существенных изменений в технологии выделения каучуков из латексов и дополнительных капиталовложений.

Разработанные реальные промышленные технологии позволяют существенно умень-

шить количество загрязненных сточных вод и количество сбрасываемых в стоки вредных веществ цехами выделения каучука из латекса. Экологический ущерб в России может быть уменьшен в год за счет:

- отсутствия сброса, по крайней мере, 53550 т/год хлорида натрия;
- уменьшения объема промышленных стоков на 756000 м^3/год;
- уменьшения содержания лейканола (ПАВ) в сточной воде на величину не менее чем 630 т/год.

В мире соответствующий ущерб может быть уменьшен на величины 9600000 т/год NaCl и на 3120000 м^3/год объема промышленных стоков.

Литература

1. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности: В 2 т. Казань: КГТУ. 2010.
2. Мисин В.М., Никулин С.С. Применение четвертичных солей аммония для выделения синтетических каучуков в России. Технологические и экологические аспекты. // Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Г.Е. Заикова. С.-Петербург: НОТ. 2008. С. 371-401.
3. Misin V.M., Nikulin S.S., Technological and ecological aspects of the practical application of quaternary ammonium salts in Russia in production of synthetic emulsion rubbers // Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research: Synthesis, Properties and Applications / Ed. By R.A. Pethrick, G.E. Zaikov, J. Pielichowski. New York, Nova Science Publishers inc. 2008. Chapter 21.
4. Федорова Л.С. Исследование бактерицидной, туберкулоцидной и фунгицидной активности нового отечественного дезинфектанта «Септопол»/ Л.С. Федорова, И.М. Цвирова, В.М. Мисин, Г.М. Зайдлин // Дезинфекционное дело. 2000. №4. С. 40-42.
5. Мисин В.М. Новый отечественный дезинфектант широкого спектра действия на основе полимерных четвертичных солей аммония / В.М. Мисин, В.Г. Акимкин // Тр. VI Всерос. науч. семинара с молодежной науч. школой «Химия и медицина», 2007. Уфа: Гилем, С. 193-194.
6. Misin V.M. New desinfectant and fibrous materials based on it / V.M. Misin, L.S. Fedorova // Rare Metals. 2009. V. 28. Iss. 10. P. 600-603.
7. А. с. 1444982 СССР. Фунгицид и бактерицид / Абеленцев В.И., Санин М.А., Кукаленко С.С., Андрианова Н.И., Курганова Л.Б., Курилов В.И., Иванченко Л.В., Борисенок А.С., Черкашин М.И., Мисин В.М., Родоман В.Е. Заявлено 01.10.1986. Непублик.
8. Вережников В.Н. Выделение каучука из латекса СКС-30 АРК с помощью полимерного флокулянта поли-N-диметиламиноэтилметакрилата / В.Н. Вережников, Т.В. Плаксицкая, Т.Н. Пояркова, Ю.К. Гусев, В.Н. Панков, Ю.В. Бредун // Мат. III Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («Фагран-2006»). Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2006. Т. 2. С. 716.
9. Никулин С.С. Применение сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой для выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып.8. С.1382-1388.
10. Никулин С.С. Коагуляция бутадиен-стирольного латекса поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлоридом / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 6. С. 996-1000.

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

ECOLOGIC AND ECONOMIC ASPECTS OF POLYMERIC COAGULATE INTRODUCTION IN SEPARATION PROCESS OF INDUSTRIAL EMULSION RUBBER

Applicability of polymeric ammonium quaternary salts as flocculants for rubber separation from latex was shown. A new technology of latex coagulation using poly-N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride was tested and obtained samples of rubber were up to a federal standard. The flocculant application is cost-efficient and is not require serious technology changes.

Key words: latex, coagulation, polymeric ammonium salts, ecology

РОЛЬ БИОПЛЕНОК в ТРАНСФОРМАЦИИ ГИДРОФОБНЫХ ароматических УГЛЕВОДОРОДОВ

Рассмотрены результаты экспериментального моделирования микробиологической трансформации полициклических ароматических углеводородов (нафталина и фенантрена) при участии бактериобентоса из различных местообитаний. Образование биопленок зависело от температурного режима и характера загрязнения донных отложений ароматическими углеводородами на трансграничном участке р. Амур. При трансформации фенантрена формирование биопленок сопровождалось образованием цветных интермедиатов.

Введение

Загрязнение природных вод нефтепродуктами приняло глобальный характер, а предотвращение углеводородного загрязнения природной среды — одна из самых сложных и актуальных проблем XXI столетия [1]. Отдельную группу ароматических углеводородов образуют полициклические ароматические углеводороды (**ПАУ**). Среди широко распространенных промышленных загрязняющих веществ эти соединения представляют особый интерес из-за их устойчивости к разложению и токсичности. Актуальность исследования трансформации и деградации ПАУ обусловлена масштабностью загрязнения водных объектов этими поллютантами и вызываемыми ими мутагенным, канцерогенным и тератогенным эффектами [2].

Высокомолекулярные ароматические углеводороды характеризуются гидрофобностью, в воде растворяются весьма ограниченно и могут переноситься с водными массами в составе взвешенных веществ, оседать в донные отложения (**ДО**). Наиболее быстро подвергается трансформации бициклический нафталин в связи с более высокой растворимостью (31,7 мг/л), по сравнению с трехциклическим фенантреном (1,29 мг/л). Другие высокомолекулярные ПАУ более стойки к биодеградации из-за их низкой растворимости и большого молекулярного веса [3, 4].

В настоящее время наиболее широко изучены пути деградации нафталина и фенантрена при участии отдельных штаммов бактерий. Информация о механизмах их деградации используется для понимания и прогнозирования интенсивности разложения ПАУ, имеющих более сложную структуру [4, 5].

Известно, что нафталин метаболизируется через *цис*-1,2-дигидрокси-1,2-дигидронафталин до салицилового альдегида, салициловой кислоты и катехола. Нетипичными метаболитами нафталина являются 1-нафтол, 2,2-дигидроксинафталин, 2-карбоксикоричная кислота, фталиевая и бензойные кислоты. Фенантрен в результате последовательных реакций трансформируется до 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Дальнейшие биохимические пути деградации этого соединения могут быть различ-

Л.М. Кондратьева*, доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

З.Н. Литвиненко, аспирант, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

*Адрес для корреспонденции: kondrlm@rambler.ru

ными — возможно образование *о*-фталата и протокатехата, которые далее расщепляются до интермедиатов цикла Кребса [5].

Самоочищение водных экосистем от углеводородного загрязнения — сложный, многофакторный процесс, состоящий из одновременно протекающих физических, химических и биологических процессов. Важную роль в очищении водных экосистем от нефтепродуктов играют микробиологические процессы, в которых принимают участие планктонные и бентосные микробные комплексы.

Микроорганизмы могут выступать в качестве индикаторов поступления природных и антропогенных углеводородов, процессов их преобразования, а также вторичного загрязнения водной среды [3]. Например, бактериобентос принимает участие в самоочищении водных экосистем путем трансформации гидрофобных углеводородов, поступающих на дно в результате седиментации. Однако в отдельных случаях образуются промежуточные продукты разложения (интермедиаты), которые могут выступать в качестве факторов экологического риска в связи со своей высокой растворимостью и токсичностью [6].

Скорость трансформация ПАУ зависит от многих абиотических и биотических факторов, в том числе от способности микроорганизмов вести прикрепленный образ жизни. Установлено, что адгезивная активность микроорганизмов определяет эффективность утилизации углеводородов [7]. Высокая устойчивость к стрессам прикрепленных клеток микроорганизмов обусловлена способностью образовывать биопленки с развитым полисахаридным матриксом. Образование биопленок связано с персистентностью клеток к токсичным веществам, повышенной каталитической активностью и их способностью синтезировать экзогенные ферменты при контакте с гидрофобным субстратом [8, 9]. Клетки, объединенные в биопленки, более активны, чем свободные клетки, их иммобилизация способствует функциональной активности [10-12]. Формирование биопленок имеет важное значение для решения ряда технологических вопросов при очистке сточных вод [8, 13, 14].

Весьма актуальным является исследование активности природных микробных комплексов при загрязнении водных экосистем углеводородами сложного строения. Среди целого ряда экологических проблем Приамурья существует проблема трансграничного загрязнения р. Амур загрязненными

О.Ю. Морозова, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

водами р. Сунгари, водосбор которой расположен на территории Китая. Последствия загрязнения р. Амур связаны с биоаккумуляцией токсичных веществ в рыбе, риском для здоровья населения и проблемами водоподготовки [15, 16]. Поэтому исследование механизмов трансформации стойких органических веществ, включая ПАУ, имеет важное научное и прикладное значение.

Цель наших исследований состояла в определении особенностей трансформации нафталина и фенантрена бентосными микробными комплексами из различных местообитаний при изменении температурного режима.

Материалы и методы исследования

На участке от г. Благовещенска до г. Хабаровска в формировании качества воды и химического состава ДО р. Амур принимают участие три крупных притока — реки Зея, Бурея и Сунгари. Интенсивное развитие промышленности и сельского хозяйства в бассейне р. Сунгари оказывает существенное влияние на качество воды на трансграничном участке от ее устья до водозабора г. Хабаровска. Среди приоритетных загрязнителей р. Амур в зоне влияния стока р. Сунгари были идентифицированы различные органические соединения, включая ПАУ [15, 16].

Для оценки самоочищающей способности р. Амур по отношению к стойким ароматическим углеводородам (бициклический — нафталин и трехциклический — фенантрен) были использованы бентосные микробные комплексы из ДО, отобранных на различных участках р. Амур — выше и ниже устья р. Сунгари, на Нижнем Амуре (с. Савинское).

Культивирование бентосных микроорганизмов проводили в жидкой питательной среде следующего состава (г/л): KH_2PO_4 — 1.33; K_2HPO_4 — 2,67; NH_4CI — 1,0; Na_2SO_4 — 2,0; KNO_3 –2,0; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — следы, $MgSO_4 \cdot H_2O$ — 0,1. Инокулят готовили из расчета 1 г сырой навески ДО на 100 мл дистиллированной воды, встряхивали на шейкере в течение 20 мин. Затем 1 мл суспензии вносили в колбы со 100 мл стерильной питательной среды с предварительно внесенными источниками углерода. Фенантрен и нафталин вносили в горячую питательную среду в виде растертой пудры из расчета 100 мг на 100 мл.

Учитывая сезонность трансформации ПАУ, оценивали влияние трех вариантов температурного режима:

1 вариант: 2 °С — имитация зимнего периода;

2 вариант: 23 °С — условия, приближенные к теплому периоду года (середина лета);

3 вариант: переходный температурный режим — 30 сут культивировали при 2 °С, затем до конца эксперимента при 23 °С.

Длительность эксперимента составляла 80 сут. Для оценки активности трансформации ПАУ каждую неделю проводили описание культуральных характеристик модельных комплексов, учитывая следующие показатели: изменение цветности культуральной жидкости (**КЖ**), разрыхление частиц субстрата, образование биопленок, адгезия на стекле (на дне колб). Качественные показатели выражали в баллах от 0 до 2. Такой подход позволяет определить: активность биосорбции бентосных микроорганизмов на гидрофобных углеводородах; влияние температурного фактора на характер трансформации; адаптационный потенциал к загрязнению местообитаний выше и ниже устья р. Сунгари и на Нижнем Амуре.

Идентификацию продуктов трансформации ПАУ проводили в аналитической лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга природной среды методом хроматомасс-спектрометрии на приборе GCMS-QP 2010 «Shimadzu» по полному ионному току.

Ключевые слова: биопленки, трансформация, нафталин, фенантрен, бактериобентос

Результаты и их обсуждение

Известно, что особую роль в формировании химического состава природных вод играют ДО. Донный ил выступает в роли сорбента и как активная среда для жизнедеятельности бентосных организмов, участвующих в процессах самоочищении водных экосистем. ДО являются индикаторами загрязнения водных объектов стойкими органическими веществами и ионами тяжелых металлов [3]. Исследование микробиологических процессов в ДО позволяет прогнозировать вторичное загрязнение водной среды [6].

Как показали наши исследования, трансформация ПАУ (нафталин, фенантрен) и механизмы биосорбции бентосных микробных комплексов с различных участков р. Амур отличались в разных вариантах культивирования.

Нафталин. В большинстве случаев в вариантах с нафталином биопленки находились в свободном состоянии, реже развивались на частицах субстрата, при встряхивании распадались, что свидетельствовало об обратимой адгезии микробных комплексов. Обратимая адгезия является способом быстрого реагирования микроорганизмов на стресс без изменения жизненной стратегии [8].

Адгезия на частицах нафталина бактериобентоса из проб ДО, отобранных на участке выше устья р. Сунгари, наблюдалась уже на 15 сут при температурах 2 °С и 23 °С. Наиболее активная колонизация частиц нафталина с образованием биопленок происходила при низкой температуре начиная с 10 сут, хотя при температуре 2 °С разрыхление частиц субстрата было отмечено только на 80 сут. При температуре 23 °С, начиная с 30 сут, было отмечено образование биопленок на частицах субстрата и их разрыхление (*рис. 1*). Бактериобентос с Нижнего Амура был менее активным по отношению к нафталину. Образование тонких биопленок наблюдали только при температуре 23 °С.

Фенантрен. Трансформация фенантрена сопровождалась бактериальной адгезией к стеклу (на дне колб) при непосредственном контакте с частицами субстрата. При интенсивном изменении цветности КЖ образовывались слизистые темно-бурые биопленки. Это может быть связано с дифференциацией бактериального сообщества на представителей, способных к необратимой адгезии на стекле и развивающихся в виде биопленок в толще КЖ за счет растворенной составля-

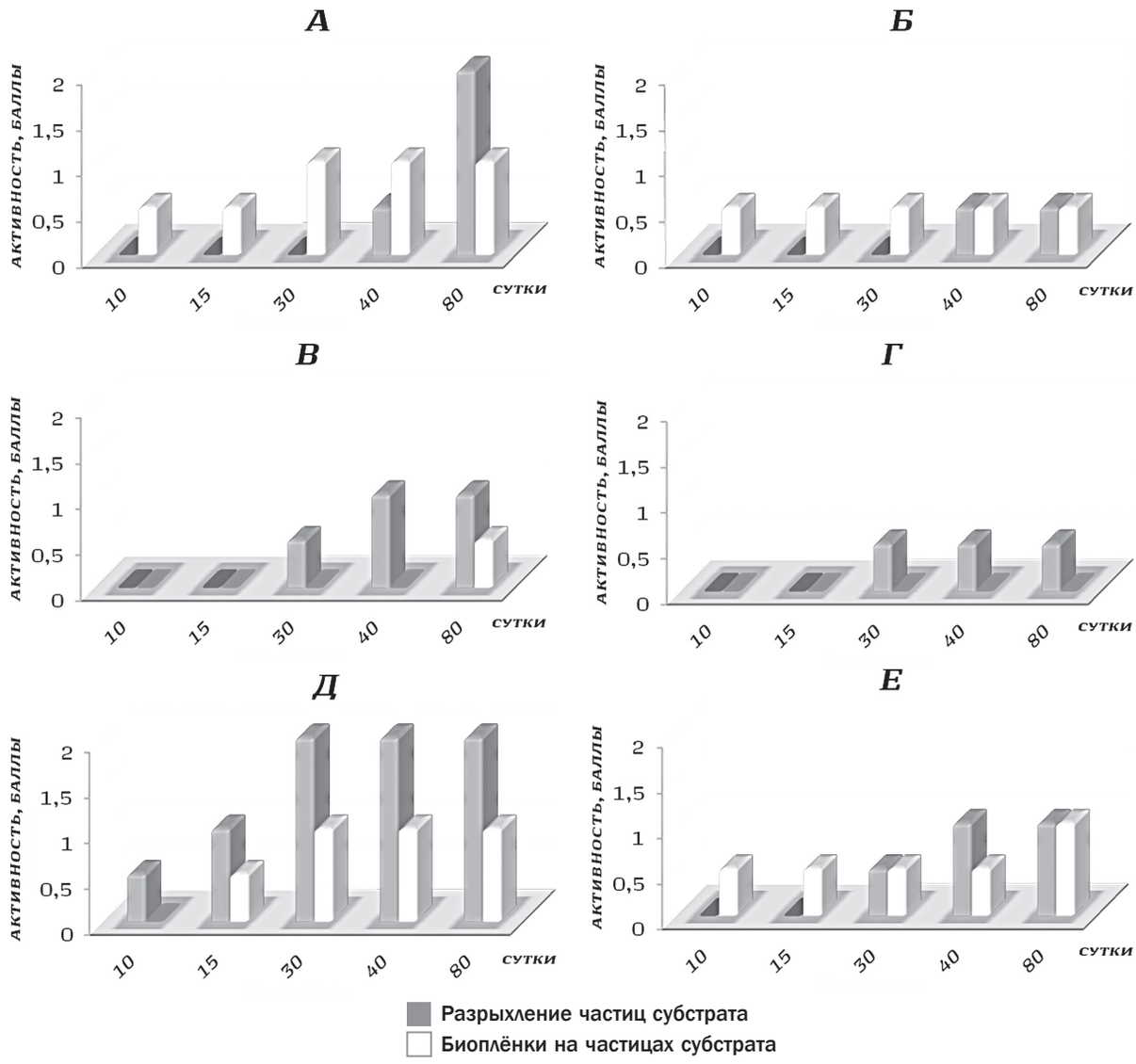


Рис. 1. **Трансформация нафталина бактериобентосом р. Амур при различной температуре: А, Б — при 2 °С выше и ниже устья р. Сунгари; В, Г — при смене температурного режима от 2 °С до 23 °С там же; Д, Е — при 23 °С там же.**

ющей с образованием цветных интермедиатов. Интенсивное образование слизистого матрикса можно связать с защитным механизмом против накопления в КЖ токсичных цветных продуктов деградации ПАУ.

Активное образование биопленок микробными комплексами (местообитания выше и ниже устья р. Сунгари) при культивировании на фенантрене было отмечено уже на 15 сут при температуре 23 °С. Интенсивное образование бурых биопленок к концу эксперимента наблюдали при смене температурного режима при участии бактериобентоса из ДО, отобранных в зоне влияния стока р. Сунгари (*рис. 2*). При температуре 2 °С активность трансформации фенантрена была слабой и не зависела от местообитания бактериобентоса. Микробные комплексы с Нижнего Амура проявляли слабую активность по отношению к фенантрену только при температуре 23 °С, формируя тонкие биопленки на дне колб.

Продукты трансформации.

Экспериментальные исследования показали, что при трансформации ПАУ накопление цветных продуктов определяется температурным режимом и структурой микробных комплексов, зависящей от места отбора проб ДО. Образование токсичных цветных продуктов стимулирует продуцирование защитного слизистого матрикса. Изменение абиотических и биотических факторов оказывает существенное влияние на спектр образуемых токсичных продуктов.

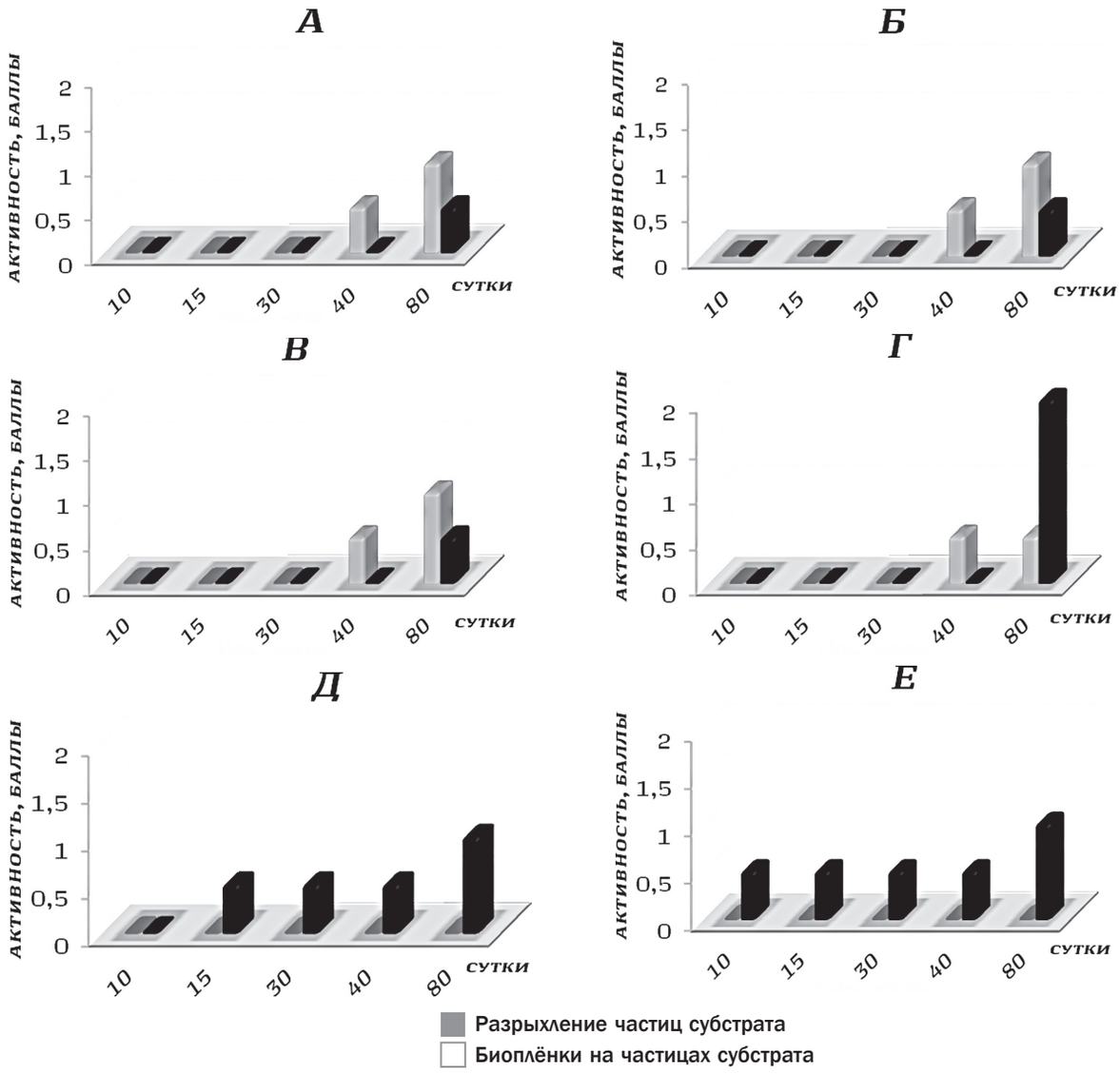


Рис. 2. **Трансформация фенантрена бактериобентосом р. Амур при различной температуре: А, Б — при 2 °С выше и ниже устья р. Сунгари; В, Г — при смене температурного режима от 2 °С до 23 °С там же; Д, Е — при 23 °С там же.**

При трансформации нафталина и фенантрена было отмечено образование диметилбензолов (ксилолов), они накапливались в КЖ независимо от местообитания бактериобентоса. Более высокие концентрации диметилбензолов встречались при трансформации нафталина при низкой температуре, причем доминировали *м-* и *п*-ксилолы.

Экспериментальное моделирование процессов трансформации нафталина позволило выявить вероятность образования в природных условиях целого комплекса метилированных производных бензола (*рис. 3*), которые часто идентифицируются как компоненты, содержащиеся в сточных водах. Максимальное содержание метилбензола (толуола) было отмечено при трансформации нафталина в присутствии дополнительного источника углерода (0,2 % пептона) при 23 °С с участием бактериобентоса, испытывающего хроническое загрязнение в зоне влияния р. Сунгари. Такая ситуация может складываться в условиях эвтрофирования в летнее время, когда в водной среде присутствуют азотсодержащие органические вещества и ПАУ. При низкой температуре трансформация нафталина происходила с образованием диметилбензолов независимо от присутствия ко-субстрата.

Изменение абиотических факторов среды обитания коренным образом влияло на механизмы трансформации фенантрена, не только используемого микроорганизмами в качестве единственного источника углерода, но и

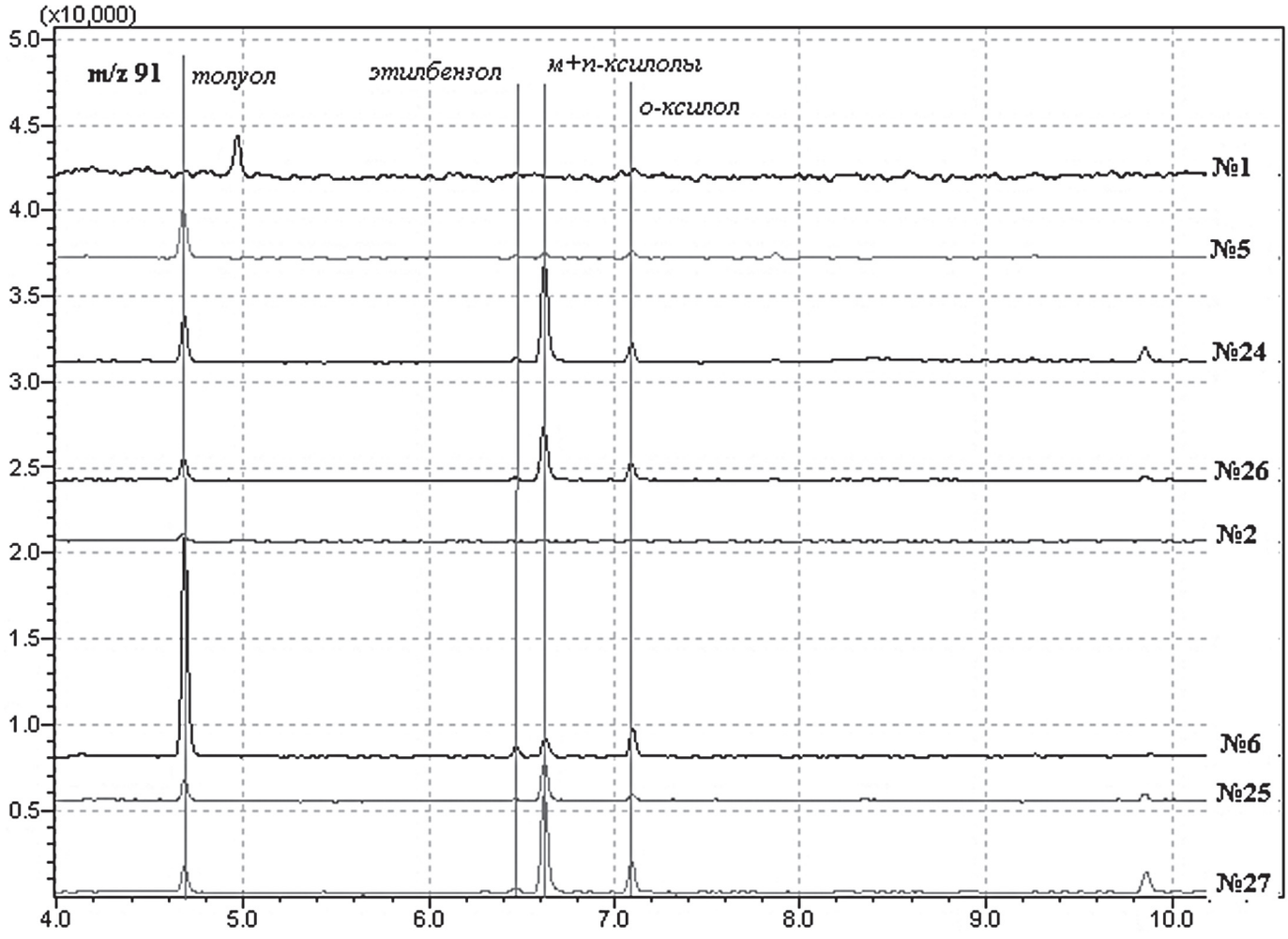


Рис. 3. **Идентификация производных бензола при трансформации нафталина: 1, 5 — бактериобентос из разных местообитаний (выше и ниже устья р. Сунагри) при 23 °С; 24, 26 — то же при 2 °С; 2, 6 — то же в присутствии ко-субстрата при 23 °С; 25, 27 — то же в присутствии ко-субстрата при 2 °С.**

при соокислении с легко доступными органическими веществами. Например, фенантрен в условиях эвтрофирования разлагался очень медленно даже при оптимальном температурном режиме (23 °С). Среди продуктов трансформации в зависимости от условий культивирования присутствовал нафталин. При участии бентосных микробных комплексов в трансформации фенантрена был обнаружен бутилацетат. Токсичность этого интермедиата для гидробионтов недостаточно изучена.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования особенностей трансформации двух представителей ПАУ (нафталина и фенантрена) бентосными микробными комплексами показали, что разнообразие механизмов преобразования сложных органических молекул *in situ* регулируется множеством абиотических и биотических факторов, а также их суммарным воздействием. Ведущим фактором, определяющим механизм трансформации ПАУ, является структура сообществ, сформировавшихся под влиянием конкретных поллютантов благодаря их адаптационным возможностям, включая адгезивную способность.

Принимая во внимание, что стойкие органические вещества разлагаются очень медленно, они вовлекаются в процесс трансформации, происходящий в разные сезоны года при изменяющемся температурном режиме, который в значительной степени определяет ферментативную активность микробных комплексов. Образование биопленок и разрыхление частиц нафталина наиболее активно происходило при участии бактериобентоса, развивающегося выше устья р. Сунгари

при широком диапазоне температур (23 °С и 2 °С).

В зоне влияния р. Сунгари повышенная активность микробных комплексов, культивируемых на фенантрене, отмечалась при температуре 23 °С, а также при смене температурного режима через 30 сут с 2 °С до 23 °С. Изменение температурного режима не повлияло на характер трансформации нафталина.

Использование бентосных сообществ из различных местообитаний позволило выявить особенности трансформации бициклических и трициклических ПАУ на трансграничном участке р. Амур. Полученные данные позволяют предположить, что при медленном разложении ПАУ могут накапливаться вещества, изменяющие цветность водной среды. Изменение цветности можно использовать в качестве маркера активизации микробиологических процессов, происходящих при трансформации ароматических углеводородов, в результате которых образуются токсичные интермедиаты. Отметим, что показатели цветности и образования биопленок не зависели друг от друга. Это может быть связано с различными механизмами утилизации субстрата — потреблением растворенной составляющей фенантрена и при непосредственной сорбции и образовании биопленок на частицах нафталина. Адгезивные свойства и образование биопленок микроорганизмами зависели от места их обитания и характерного загрязнения ДО, обусловленного источниками поступления ПАУ.

При экспериментальном моделировании трансформации нафталина и фенантрена природными микробными комплексами было установлено, что изменение абиотических факторов оказывает существенное влияние на соотношение токсичных летучих продуктов, среди них чаще всего встречались метилированные и этилированные производные бензола. Учитывая субстратную специфичность ферментов, принимающих участие в деструкции ПАУ независимо от их происхождения, можно прогнозировать вторичное загрязнение водной среды при загрязнении ДО ароматическими углеводородами.

Литература

1. Гаев А.Я. К методике изучения углеводородного загрязнения / А.Я. Гаев, В.В. Фетисов, В.И. Якшина, Е.А. Леонтьева // Вестник Воронежского государственного университета. Вып. Геология. 2001. №11. С. 261-263.

2. Озерский А.Ю. Основы геохимии окружающей среды. Красноярск: ИПК СФУ, 2008. 316 с.

3. Кондратьева Л.М. Экологический риск загрязнения водных экосистем. Владивосток: Дальнаука, 2005. 299 с.

4. Jong-Su Seo. Bacterial degradation of aromatic compounds / Jong-Su Seo, Young-Soo Keum, Qing X. Li // Int. J. Env. Res. Pub. He. 2009. №6. P. 278-309.

5. Пунтус И.Ф. Деградация фенантрена бактериями родов Pseudomonas и Burkholderia в модельных почвенных системах / И.Ф. Пунтус, А.Е. Филонов, Л.И. Ахметов, А.В. Карпов, А.М. Боронин // Микробиология. 2008. Т. 77. №1. С. 11-20.

6. Кондратьева Л.М. Вторичное загрязнение водных экосистем //Водные ресурсы. 2000. Т. 27. №2. С. 221-231.

7. Рубцова Е.В. Влияние условий культивирования родококков на их адгезивную активность в отношении жидких углеводородов / Е.В. Рубцова, М.С. Куюкина // Матер. VII Междунар. науч. конф. «Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии», Минск: Беларуская навука, 2010. С. 328-384.

8. Costerton J. W. The Biofilm Primer. Springer Berlin Heidelberg New York, 1 ed, 2007. 199 p.

9. Николаев Ю.А. Ауторегуляция стрессового ответа микроорганизмов. Автореф. дис. д-ра. биол. наук. М., 2011. 48 с.
10. Meyer-Reil L.A. Microbial life in sedimentary biofilms — the challenge to microbial ecologists // Mar. Ecol. Prog. Ser. 1994. V. 112. P. 303-311.
11. Singh R. Biofilms: implications in bioremediation / Singh R., Paul D., Jain R.K. // Trends Microbiol. 2006. V. 14. №9. P. 49-64.
12. Shimada K. Efficacy of forming biofilms by naphthalene degrading Pseudomonas stutzeri T102 toward bioremediation technology and its molecular mechanisms / Shimada K., Itoh Y., Washio K., Morikawa M. // Chemosphere. 2012. №87(3). P. 226-233.
13. Николаев Ю.А. Биопленка — «город микробов» или аналог многоклеточного организма? / Ю.А. Николаев, В.К. Плакунов // Микробиология. 2007. Т. 76. №2. С. 149-163.
14. Плакунов В.К. Микробные биопленки: перспективы использования при очистке сточных вод //Вода: химия и экология. 2008. №2. С. 11-13.
15. 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.
16. Рапопорт В.Л. Загрязнение реки Амур антропогенными и природными органическими веществами / В.Л. Рапопорт, Л.М. Кондратьева // Сибирский экологический журнал. 2008. Т. 15. №3. С. 485-496.

L.M. Kondrat'eva, Z.N. Litvinenko, O.Yu. Morozova

BIOFILM ROLE IN TRANSFORMATION OF HYDROPHOBIC AROMATIC HYDROCARBONS

This work considers the results of experimental modeling of microbial transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalene, phenanthrene) by bacteriobenthos of various habitats. Biofilm formation depended on temperature regime and sediment pollution by aromatic hydrocarbons in the transboundary area of the Amur River. During phenanthrene transformation biofilm formation resulted in production of colored intermediates.

Key words: biofilms, transformation, naphthalene, phenanthrene, bacteriobenthos.

АЛЬГИЦИДНОЕ воздействие БАКТЕРИАЛЬНЫХ ШТАММОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ из альгоцианобактериального КОНСОРЦИУМА оз. ДИЯН ЧИ

Исследована альгицидная активность бактериальных штаммов, выделенных из альгоцианобактериального консорциума эвтрофированного озера Диян Чи (Китай). Наибольший эффект наблюдался в экспоненциальной стадии развития как бактерий, так и автотрофов. Альгицидная активность проявлялась и в отсутствии механического контакта бактерий с автотрофами, что свидетельствует в пользу преимущественно экзометаболитного механизма воздействия. Альгицидная активность снижалась при воздействии на автотрофные организмы иного консорциума.

Введение

Эвтрофикация водоемов, приводящая к массовому развитию цианобактерий и микроводорослей, наносит большой вред как экосистеме водоемов, так и хозяйственной деятельности человека. В России эта проблема особенно актуальна в южных регионах. В Китае избыточное размножение цианобактерий на рисовых чеках может привести к попаданию цианобактериальных токсинов по трофической цепи к консументам высших порядков, включая человека.

Избыточное развитие автотрофных микроорганизмов может послужить причиной ухудшения качества очистки сточных вод в специализированных сооружениях. В частности, их численность может повлиять на результаты биологической очистки сточных вод в условиях контролируемого оксидативного стресса — в методе, при котором используют воздействие оптимальных доз активных форм кислорода при одновременном освещении содержимого аэротенка или подобного сооружения [1, 2]. Неконтролируемый рост автотрофов может повлечь снижение качества очистки из-за выделения ими части органического вещества, образуемого в процессе фотосинтеза [3].

Для борьбы с автотрофами-эвтрофикаторами используются биопрепараты, тем или иным образом контролирующие численность автотрофов, чаще всего вследствие альгицидной активности бактерий. В больших масштабах таким методом легче смещать биологическое равновесие в сторону преобладания микроводорослей над цианобактериями, т.е. использовать биопрепараты как превентивную меру для предотвращения образования токсинов цианобактерий.

Биопрепараты разрабатываются на основе бактериальных культур, способных

Д.А. Миняева, аспирант, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Фу Йиганг, кандидат технических наук, доцент, Колледж экологии и инженерии при Университете Тон Дзи

*Адрес для корреспонденции: ae-kuz@yandex.ru

вследствие своих физиологических особенностей сдерживать рост цианобактерий или обладающих альгицидной активностью [4]. Бактериальные культуры могут быть выделены из природных образцов цианобактериальных сообществ, в которые они входят как организмы-антагонисты, осуществляющие тем или иным образом подавление роста автотрофной составляющей. Необходимость в биопрепаратах возникает в том случае, когда вследствие изменений в экосистеме водоема природного количества бактерий-антагонистов становится недостаточно для поддержания биологического равновесия.

Большинство бактериальных антагонистов цианобактерий осуществляют контроль прироста биомассы автотрофов опосредованно: выделяя экзометаболиты, способные ингибировать жизненные процессы цианобактерий или оказывающие альголитическое воздействие. Таковой экзометаболитной альгицидной активностью обладают бактерии рр. *Bacillus* [5-7], *Pseudomonas* [8-11], *Staphilococcus*, *Arthrobacter* [6], *Achromobacter* [12] и др. Видовое разнообразие цианобактерий, подвергающихся альгицидному действию данных бактерий, включает такие распространенные организмы, как *Anabaena*, *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Nostoc*, *Scenedesmus*, *Peridinium sp*. Считается, что опосредованный механизм альголитического воздействия является преобладающим [13].

Некоторые исследователи ставят под вопрос значимость экзометаболитного лизиса в природных условиях, т.к. быстрое разбавление выделяемых бактериями литических агентов приводит к резкому снижению альгицидной активности [14]. В альгоцианобактериальных консорциумах, образующих скопления (гранулы, маты), важную роль играют механизмы контактного и захватного лизиса, требующие контакта бактериальных клеток с клетками автотрофных организмов. Бактерии, осуществляющие лизис цианобактерий по данному принципу, необязательно выделяют экзометаболиты литического действия; предположительно, лизис осуществляют ферменты, расположенные на поверхности бактериальных клеток [15]. Известные бактерии, осуществляющие контактный или захватный лизис, относятся к рр. *Myxococcus* [15, 16], *Cytophaga* [17].

Данная работа посвящена выделению из альгоцианобактериального консорциума эвтрофированного оз. Диян Чи (Dianchi Lake, Kunming, China) бактериальных штаммов, обладающих альгицидной активностью. Выявлялись условия для наибольшей альгицидной активности, а также механизм альгицидного воздействия выделенных штаммов — контактный или экзометаболитный. Кроме того, исследовано, будет ли альгицидная активность в той же степени проявляться по отношению к автотрофной составляющей иного консорциума, в нашем случае отобранного из лабораторного ферментера.

Л.Л. Вакар, научный сотрудник кафедры биотехнологии Факультета биотехнологии и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

А.Е. Кузнецов*, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры биотехнологии Факультета биотехнологии и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Материалы и методы исследования

Культивирование и характеристика автотрофной составляющей консорциума

Образцы альгоцианобактериального консорциума были отобраны из оз. Диян Чи в октябре 2010 г. Накопительная культура автотрофной составляющей сообщества была получена путем 5-6 последовательных пересевов на среде BG-11: 1,5 г $NaNO_3$, 0,04 г $K_2HPO_4*3H_2O$, 0,075 г $MgSO_4*7H_2O$, 0,036 г $CaCl_2$, 0,006 г лимонной кислоты, 0,006 г цитрата железа (II), 0,001 г ЭДТА, 0,02 г Na_2CO_3, 1 мл раствора микроэлементов А5+Со, 1000 мл дистиллированной воды. Культивирование проводилось в конических колбах общим объемом 250 мл на шейкере при 150 об/мин, круглосуточном освещении 2000-2100 лк и температуре 30-33 °С. Пересев производился на 5 сут культивирования; объем инокулята составлял 5 мл, объем питательной среды — 100 мл.

Для одного из опытов были выбраны автотрофные организмы, развившиеся на освещаемой внутренней поверхности лабораторного ферментера со стеклянной обечайкой, моделирующего аэробную очистку стоков пивоваренного производства. После отбора образец культивировался на среде BG-11.

Видовой состав сообществ автотрофных организмов анализировался под микроскопом с увеличением 16×40, без иммерсии, препарат «раздавленная капля».

Выделение и культивирование бактериальной составляющей консорциума

При помощи рассева Коха, произведенного на агаризованные питательные среды МПБ и Сабуро (40 г глюкозы, 10 г пептона, 1000 мл водопроводной воды), было выделено 12 бактериальных штаммов. Культивирование выделенных штаммов проводилось на агаризованной питательной среде, содержащей 10 г триптона, 5 г дрожжевого экстракта, 10 г сахарозы и 1000 мл водопроводной воды.

Выделенные штаммы культивировали в колбах (30 мл питательной среды, общий объем колб 100 мл) на шейкере при усло-

виях, аналогичных условиям культивирования автотрофной составляющей сообщества. Длительность культивирования — 1,5–2 сут, в отдельных случаях 3–4 сут. Посевным материалом служила биомасса, отобранная из засеянных пробирок со скошенной агаризованной средой.

Тестирование выделенных бактериальных штаммов на наличие альгицидной активности

О наличии у выделенных штаммов альгицидной активности судили по результатам опытов с использованием метода непосредственного контакта.

В пробирки, содержащие одинаковое количество суспензии автотрофной составляющей консорциума, полученной на среде BG-11, помещали одинаковое количество культуральной жидкости (**КЖ**) исследуемых бактериальных штаммов без отделения бактериальных клеток. Объемное соотношение суспензий автотрофной и бактериальной составляющих 5:1. В контрольную пробирку к суспензии автотрофной составляющей добавляли воду (водопроводная нестерильная, в том же количестве, что и КЖ бактериальных штаммов). Пробирки оставляли при температуре 20–24 °С, смешанном освещении днем и искусственном — ночью. Спустя 2,5 недели после начала эксперимента во всех пробах измеряли содержание хлорофилла *a*.

Способ измерения содержания остаточного хлорофилла a [18].

Исследуемые пробы отфильтровывали через бумажные фильтры. Хлорофилл экстрагировали из клеток автотрофов смесью хлороформ:этанол в соотношении 2:1 до полного обесцвечивания экстракта. Оптическую плотность совокупной смеси экстрактов определяли с помощью КФК-3 при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения измеряемых пигментов. Содержание хлорофилла *a* рассчитывали для каждой пробы по формуле:

$$Chla = \frac{k_a D_{644} - k_b D_{647} - k_c D_{630}}{m \times 1000} \times V \times 100\%,$$

где D — оптическая плотность при длинах волн 644, 647, 630 нм, соответственно,
V — объем экстракта, мл,
m — масса навески, мг (во всех образцах принята за 1),
$k = 1/(\varepsilon \cdot l)$ — объединенный коэффициент, для хлорофилла *a* равный 11,85 мг/л, хлорофилла b — 1,54 мг/л, хлорофилла c — 0,08 мг/л,
ε — постоянная, зависящая от свойств растворенного вещества и длины световой волны, л/(мг*см),
l — длина оптического пути, см (0,5 см — ширина кюветы).

По описанному выше методу непосредственного контакта проводили опыты:

- с использованием автотрофной составляющей консорциума и бактериальных штаммов в разных фазах развития — экспоненциальной и стационарной;
- с использованием бесклеточной КЖ бактерий (клетки удалены центрифугированием при 7000 об/мин в течение 30 мин);
- с использованием КЖ бактерий, разбавленной стерильной водопроводной водой в 2, 5, 10 и 100 раз;
- с использованием автотрофов, развившихся на стенках лабораторного ферментера.

Результаты и их обсуждение

Культивирование и характеристика автотрофной составляющей консорциума

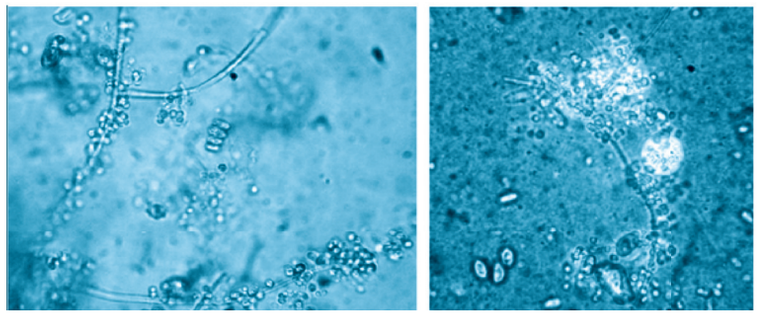
Разнообразие автотрофных организмов в полученной из исходного образца накопительной культуре насчитывает около трех десятков разных родов, в том числе *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Microcystis*, *Pinnularia*, *Synedra*, *Oocystis*, *Oscillatoria*.

Нитчатые автотрофные организмы, такие как *Oscillatoria sp.*, являются каркасом для образования конгломератов (*рис. 1* а). Окрашивание тушью показало, что конгломераты образованы за счет выделения веществ полисахаридной природы, образующих «капсулы» (*рис. 1* б). Вокруг свободных участков нитчатых автотрофов «капсулы» не наблюдаются. Такие особенности отмечены при образовании гранул активного ила, в частности, при метаногенерации в процессе анаэробной переработки стоков в реакторах с восходящим потоком (UASB, EGSB) [3].

Определение бактериальных штаммов, обладающих альгицидной активностью

Из исследованного альгоцианобактериального консорциума были выделени четыре бактериальных штамма, обладающих альгицидной активностью по отношению к автотрофной составляющей консорциума.

При длительном непосредственном контакте бактериальной биомассы с автотрофной составляющей исходного консорциума каждый из выбранных штаммов снижал уро-



а б

Рис. 1. **а) Образование конгломератов на каркасе, которым служат нитчатые фототрофы; б) Формироование полисахаридных «капсул» (окраска тушью). Увеличение 16х40.**

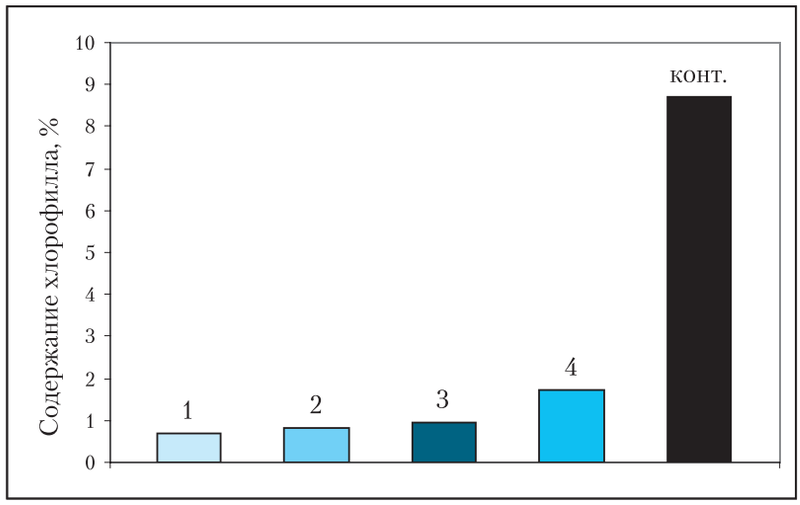


Рис. 2. **Уровень содержания хлорофилла в пробах, обработанных выбранными бактериальными штаммами, по сравнению с контрольной пробой (время контакта 17 сут).**

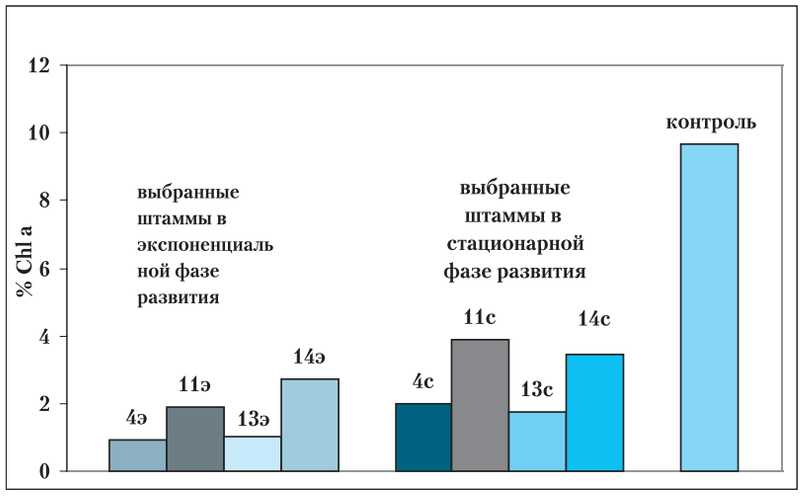


Рис. 3. **Содержание остаточного хлорофилла в пробах при обработке автотрофов исследуемыми бактериальными штаммами, находящимися в экспоненциальной и стационарной фазах развития (время контакта 17 сут).**

вень содержания хлорофилла более чем на 80 % (*рис. 2*).

Определение фазы развития бактерий, характеризующейся наибольшей альгицидной активностью

Экспоненциальная фаза развития выбранных бактериальных штаммов при периодическом культивировании приходится на 1,5–2 сут культивирования, стационарная — на 3–4. В большинстве случаев бактерии, находящиеся ко времени начала эксперимента в экспоненциальной фазе развития, демонстрируют немного более высокую активность, чем находящиеся в стационарной фазе. Однако и в экспоненциальной, и в стационарной фазах развития выбранные штаммы демонстрируют высокий уровень альгицидной активности (*рис. 3*).

Влияние фазы развития автотрофов на альгицидную активность бактерий

Автотрофная составляющая консорциума, находящаяся в стационарной фазе развития (возраст 1,5–2 месяца и более), отличается от таковой в экспоненциальной фазе (возраст около 2 недель) значительно более высокой оптической плотностью суспензии, образованием большего количества конгломератов, большим значением pH среды пребывания.

При проведении опыта с автотрофами в стационарной фазе развития уровень содержания остаточного хлорофилла в пробах после контакта с бактериями, обладающими альгицидной активностью, составляет приблизительно две трети от такового в контрольной пробе, тогда как для экспоненциальной фазы — приблизительно одну треть (*рис. 4*).

Определение механизма альгицидного воздействия

При проведении опыта с использованием КЖ, освобожденной от бактериальных клеток центрифугированием, существенной разницы в альгицидной активности в пробах с бактериальными клетками и бесклеточной не наблюдалось (*рис. 5*).

Однако при удалении бактериальных клеток путем центрифугирования некоторое их количество неизбежно остается в фугате и, теоретически, способно к дальнейшему размножению. В таком случае результаты эксперимента могли быть интерпретированы просто как следствие уменьшения начальной концентрации бактерий. Для выяснения роли данного фактора концентрацию бакте-

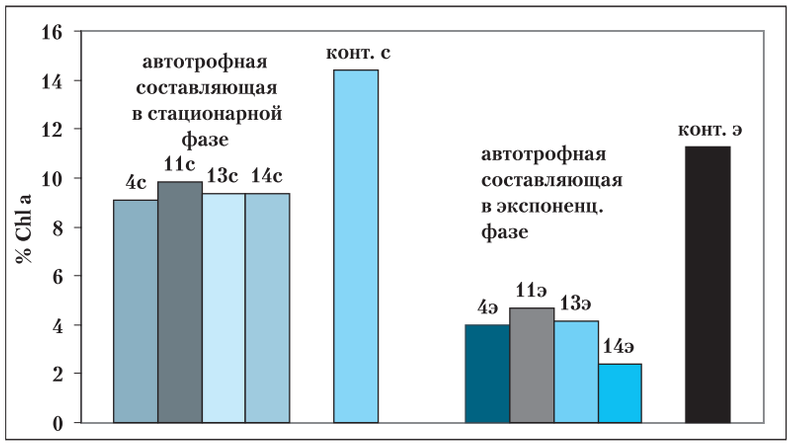


Рис. 4. Содержание остаточного хлорофилла в пробах при обработке исследуемыми бактериальными штаммами автотрофов, находящихся в стационарной и экспоненциальной фазах развития (время контакта 17 сут).

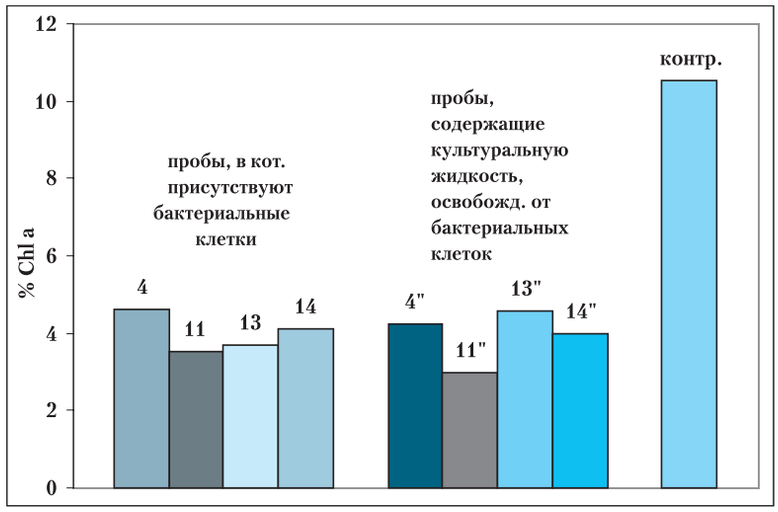


Рис. 5. Содержание остаточного хлорофилла в пробах при обработке автотрофов КЖ исследуемых бактериальных штаммов в присутствии и отсутствии бактериальных клеток (время контакта 17 сут).

риальных клеток уменьшали путем разбавления КЖ, содержащей бактериальные клетки, водопроводной водой. В большинстве случаев наблюдалось существенное снижение альгицидной активности (*рис. 6*). На основании этого можно предположить, что в освобожденной от клеток КЖ присутствуют определенные бактериальные метаболиты, обеспечивающие наличие альгицидной активности.

Испытание альгицидной активности бактерий по отношению к автотрофным организмам консорциума, развивающегося в техногенных условиях

Видовой состав сообщества автотрофных организмов, развивающихся на освещаемых поверхностях лабораторного ферментера, беднее, чем видовой состав природного консорциума. В основном, организмы техногенного консорциума относятся к рр. *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Microcystis*, *Oocystis*. У организмов, адсорбирующихся на стенках ферментера в условиях очистки модельного стока, наблюдается интенсивное образование слизистых чехлов и капсул.

При непосредственном контакте бактериальных штаммов и изолята автотрофных организмов, развившихся в лабораторном ферментере, уровень содержания хлорофилла в пробах снизился не более чем на 76 % за 3 недели (*рис. 7*).

Заключение

Из альгоцианобактериального консорциума оз. Диян Чи (Китай) выделено 4 штамма, обладающих альгицидной активностью по отношению к накопительной культуре автотрофной составляющей консорциума. Уровень содержания остаточного хлорофилла в пробах, обработанных данными штаммами, снижался по сравнению с контрольной пробой, не подвергавшейся бактериальной обработке, более чем на 80 %. В пробах, обработанных другими штаммами, выделенными из консорциума, в некоторых случаях также наблюдалось снижение уровня остаточного хлорофилла, связанное, возможно, с потреблением бактериями некоторого количества биогенных элементов, необходимых для развития автотрофных организмов. В других случаях, напротив, наблюдалось повышение содержания хлорофилла, и, соответственно, прирост численности автотрофов.

Освобожденная от бактериальных клеток КЖ также демонстрировала высокий уровень альгицидной активности в контакте с накопительной культурой автотрофов. Это позволяет охарактеризовать механизм альгицидного воздействия выбранных бактериальных штаммов как экзометаболитный. Метаболиты, обеспечивающие альгицидное действие бактерий, нельзя с уверенностью причислить к первичным либо вторичным, т.к. при обработке автотрофной составляющей по отдельности бактериями в экспоненциальной и стационарной фазах не наблюдалось существенных различий в уровне альгицидной активности.

Автотрофы в стационарной фазе развития оказались более устойчивы к альгицидному воздействию бактерий, чем автотрофы

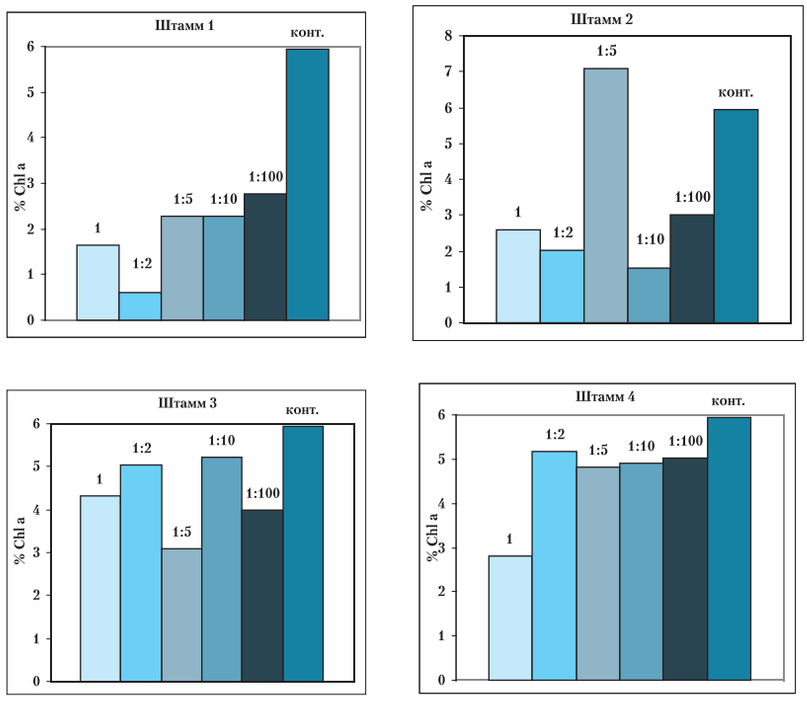


Рис. 6. **Содержание остаточного хлорофилла в пробах при обработке автотрофов разбавленной КЖ исследуемых бактериальных штаммов. Обозначение «1» — неразбавленная КЖ; дробные обозначения соответствуют разведениям в 2, 5, 10 и 100 раз (время контакта 17 сут).**

в экспоненциальной фазе. Это подтверждает то, что выбранные бактериальные штаммы являются антагонистами по отношению к цианобактериям и микроводорослям, а не сапрофитами, осуществляющими разложение мертвого биоматериала автотрофов.

Выбранные бактериальные штаммы были протестированы на альгицидную активность по отношению к автотрофным организмам, отобранным из аппарата, моделирующего очистку сточных вод пивоваренного производства. Альгицидная активность по отношению к аллохтонным автотрофам была ниже, чем по отношению к автотрофам исходного консорциума (уровень содержания остаточного хлорофилла снижался на 50-56 %, лишь в одном случае на 76 %), и требовалось больше времени для ее проявления.

В дальнейшем целесообразно проверить альгицидную активность выделенных бактериальных штаммов при их совместном воздействии, а также выяснить влияние на альгицидную активность физико-химических факторов окружающей среды — температуры, показателя pH, различной концентрации биогенных элементов; установить наименьшую действующую концентрацию бактериальных клеток и экзометаболитов.

Работа поддержана госконтрактом Минобрнауки «Биоинженерия и биологическая основа новых высокоэффективных методов культивирования микроорганизмов и их применение в микробиологическом синтезе, при переработке отходов и биологической очистке» ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 02.740.11.0784).

Литература

1. Пат. 2209186 РФ / Кузнецов А.Е., Сафронов В.В. Способ биологической очистки сточных вод от органических соединений. Заявлено 26.12.2000. Опубликовано 27.07.2003. Бюл. №7. Приоритет 26.12.2000.

2. Кузнецов А.Е. Ресурсосберегающий метод совершенствования технологий биологической очистки загрязненных вод с использованием контролируемого окислительного стресса / А.Е. Кузнецов, Фу Йиганг, Л.Л. Вакар, А.В. Белодед, В.Д. Смирнова, С.В. Каленов // Мат. Моск. междун. конф. «Биотехнология: экология крупных городов». Москва, 2010. М.: ЗАО Экспо-биохимтехнологии, 2010. С. 74–75.

3. Кузнецов А.Е. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие, в 2 т. / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова, С.В. Лушников, М. Энгельхарт, Т. Вайссер, М.В. Чеботаева. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. Т.1 629 с.

4. Sigee D.C. Biological control of cyanobacteria: principles and possibilities / D.C. Sigee, R. Glenn, M.J. Andrews, E.G. Bellinger, R.D. Butler, H.A.S.

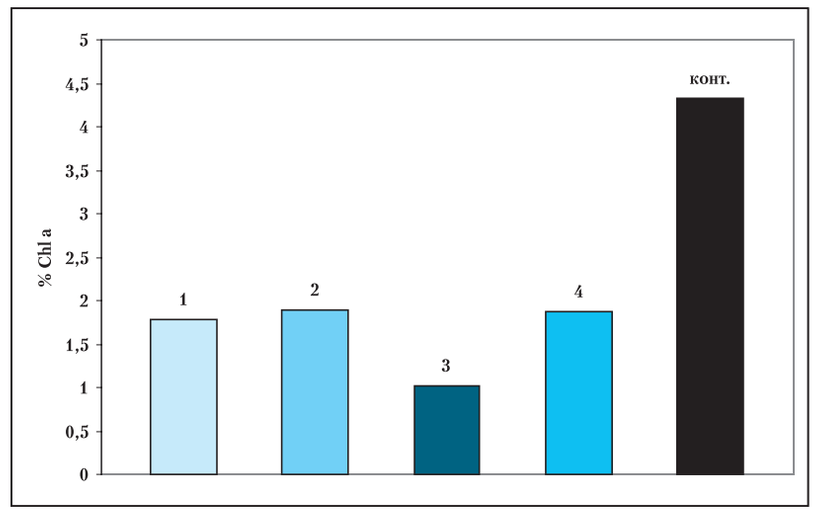


Рис. 7. **Содержание остаточного хлорофилла в пробах в опыте с автотрофными организмами, отобранными с поверхности лабораторного ферментера (время контакта 21 сут, температура культивирования 20-24 °С).**

Epton, R.D. Hendry // Hydrobiologia 1999. V. 395–396. P. 161-172,
5. Fukami K. Isolation and properties of a bacterium inhibiting the growth of *Gymnodinium nagasakiense* / K. Fukami, A. Yuzawa, T. Nishijima, Y. Hata // Nippon Suisan Gakkaishi 1992. V. 58. P. 1073–1077.
6. Peng C. Isolation and identification of three algae-lysing bacteria and their lytic effects on blue-green algae (Cyanobacteria) / C. Peng, G. Wu, Y. Xi, Y. Xia, T. Zhang, Y. Zhao // Res. Environ. Sci. 2003 V. 16. P. 37–40
7. Pei H. Lytic characteristics and identification of two alga-lysing bacterial strains / H. Pei, W. Hu // Journal of Ocean University of China (Oceanic and Coastal Sea Research). 2006. V. 5. No 4. P. 368-374.
8. Kang Y.K. Isolation, identification and characterization of algicidal bacteria against *Stephanodiscus hantzschii* and *Peridinium bips* for the control of freshwater winter algal blooms / Y.K. Kang, S.Y. Cho, Y.H. Kang, T. Katano, E-S. Jin, K-S. Kong, M-S. Han // J. Appl. Phycol. 2008. V. 20. P. 376–386
9. *Shi* S. The algae-lytic ability of bacterium DC10 and the influence of environmental factors on the ability / S. Shi, Y. Liu, Y. Shen, G. Li // Science in China Ser. C Life Sciences. 2005. V.48. No.3. P. 250–255.
10. Ren H. The potential use of bacterium strain R219 for controlling of the bloom-forming cyanobacteria in freshwater lake / H. Ren, P. Zhang, C. Liu, Y. Xue, B. Lian // World J. Microbiol. Biotechnol. 2010. V. 26. P. 465–472.
11. Kim J. (2007). Alga-lytic activity of *Pseudomonas fluorescens* against the red tide causing marine alga *Heterosigma akashiwo* (*Raphidophyceae*) / J. D. Kim, B. Kim, C.G. Lee // Biol. Control. 2007. V. 41. No 3. P. 296–303.
12. Wang H. Investigations of the characteristics and mode of action of an algalytic bacterium isolated from Tai Lake / H. Wang, L. Liu, Z.P. Liu, S. Qin // J. Appl. Phycol. 2010. V. 22. P. 473–478.
13. Dakhama A. Isolation and identification of antialgal substances produced by *Pseudomonas aeruginosa* / A. Dakhama, J. Delanoue, M.C. Lavoie // J. Appl. Phycol. 1993. V. 5. P. 297–306.
14. Daft M. Algal blooms: consequences and potential cures / M.J. Daft, J. C. Burnham, Y. Yamamoto // J. Appl. Bact. 1985. V.59. P. 175S–186S.
15. Daft M. Bacterial pathogens of freshwater blue-green algae / M. J. Daft, W. D. Stewart // New Phytol. 1971. V. 70. P. 819–829.
16. Burnham, J. C. Entrapment and lysis of the cyanobacterium *Phormidium luridum* by aqueous colonies of *Myxococcus xanthus* PCO2 / J. C. Burnham, S. A. Collart, B. A. Highison // Archives of Microbiology. 1981 V. 129. P. 285–294.
17. Mitsutani, A. Lysis of *Skeletonema costatum* by *Cytophaga* sp., isolated from the coastal water of the Ariake sea / A. Mitsutani, K. Takesue, M. Kirita, Y. Ishida // Nippon Suisan Gakkaishi. 1992, V. 58. P. 2158–2167.
18. Тренкеншу Р.П. Основы промышленного культивирования дуналиэллы солоноводной (Dunaliella salina teod.) / Р.П. Тренкеншу, Р.В. Геворгиз, А.Б. Боровков. Севастополь, 2005. 104 с.

Ключевые слова: эвтрофикация, альгоцианобактериальные консорциумы, альгицидная активность бактерий

D.A. Minyaeva, Fu Iigang, L.L. Vakar, A.E. Kuznetsov

ALGICIDAL IMPACT OF BACTERIAL SPECIES ISOLATED FROM CYANOBACTERIAL COMMUNITY OF THE DIYAN CHI LAKE

The article represents results on algicidal activity of bacterial species isolated from cyanobacterial community of the eutrophicated Diyan Chi Lake (China). Maximum effect was observed in exponential growing cells of bacteria and autotrophs. The activity also appears without mechanical contact between bacteria and autotrophs that demonstrates exo-metabolic mechanism of the impact. Algicidal activity decreased after influence of other community on autotroph organisms.

Key words: eutrophication, cyanobacterial communities, bacterial algicidal activity.

Компонентный **СОСТАВ ЛЕТУЧИХ** НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ органических ВЕЩЕСТВ *Nuphar lutea (Nymphaeaceae)* в НАЧАЛЕ **ВЕГЕТАЦИОННОГО** СЕЗОНА

Впервые проведен хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла *Nuphar lutea* (L.) Smith, произрастающей на территории России (отдельно для плавающих листовых пластинок и их черешков). Выявлено 139 летучих низкомолекулярных органических веществ (ЛНОВ), из которых идентифицировано 122. Среди ЛНОВ кубышки желтой (листовые пластинки и черешки) преобладали жирные кислоты (66 % и 19 %), спирты (11 % и 50 %) и эфиры (по 10 %). Наиболее обильными компонентами были гексадекановая кислота (48,75 % и 10,44 %) и маноол (1,63 % и 44,79 %). Показано, что состав ЛНОВ плавающих листовых пластинок (92 компонента) и их черешков (103 компонента) значительно различается (только 55 общих веществ). Особое внимание уделено обсуждению ЛНОВ с выраженной биологической и экологической функцией.

Е.А. Курашов*, доктор биологических наук, заведующий лабораторией гидробиологии, ФГБУН Институт озероведения Российской академии наук, профессор кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов,

*Адрес для корреспонденции: evgeny_kurashov@mail.ru

Введение

Кубышка желтая (*Nuphar lutea* (L.) Smith) сем. *Nymphaeaceae* — обычное в озерах, старицах, реках и водохранилищах растение [1-3], встречается преимущественно на глубине 0,5–1 м, иногда до глубины 3–5 м и более [4, 5], обладает евро-западноазиатским умеренным ареалом [6].

Экосистемная роль кубышки в водоемах и водотоках значительна. Сообщества кубышки оказывают влияние на развитие погруженных растений и водных беспозвоночных, участвуют в процессах очищения воды, представляют интерес как лекарственные и декоративные растения [4, 5, 7-13].

Известна активная фитонцидная и аллелопатическая деятельность кубышки — она способна подавлять развитие других растений, препятствует «цветению воды», угнетает патогенные организмы [11, 14, 15].

Наиболее хорошо известны состав и функции алкалоидов кубышки [16-20], при этом существует мнение, что именно алкалоиды являются основными аллелохимическими агентами *N. lutea* [21]. В то же время, состав летучих низкомолекулярных органических веществ (**ЛНОВ**) этого растения изучен слабо, а их экологическая роль явно недооценена.

Известно, что наибольшей биологической активностью растения характеризуются в начальный период вегетации, что обусловливает их наибольшую защищенность от растительноядных организмов [22]. В этой связи целью настоящей работы являлось изучение состава ЛНОВ кубышки желтой (отдельно для листовых пластинок плавающих листьев и их черешков) в начальный период вегетационного сезона растений, а также рассмотрение их возможной экологические роли.

Материалы и методы исследования

Сбор растительного материала (плавающие листовые пластинки с черешками) проводился 19 мая 2010 г. на малой р. Ильд — притоке Рыбинского вдхр. (Ярославская обл., Некоузский р-н). Растения были собраны на одном из участков реки (N 57°53’32,0’’ E 038°03’40,7’’), который характеризовался замедленной скоростью течения воды, вязким или-

стым грунтом (толщина ила более 25 см) и поступлением богатых биогенами сточных вод с близлежащей животноводческой фермы.

В лабораторных условиях листовые пластинки и черешки кубышки тщательно очищали от загрязнений и обрастаний, после чего высушивали при комнатной температуре без доступа прямых солнечных лучей до воздушно-сухого состояния.

Эфирное масло, содержащее ЛНОВ, из высушенных растений получали стандартным методом Клевенджера путем перегонки высушенного и предварительно измельченного в блендере Waring BB-25ES до порошкообразного состояния растительного материала (черешки — 10,0 г; листья — 14,2 г) с водяным паром [23] в течение 6 ч. Полученный дистиллят экстрагировали гексаном и хранили в морозильной камере.

Состав ЛНОВ в эфирном масле *N. lutea* выявляли в гексановых экстрактах на хромато-масс-спектрометрическом комплексе TRACE DSQ II («Thermo Electron Corporation») с квадрупольным масс-анализатором. Использовали колонку Thermo TR-5ms SQC 15 м×0,25 мм с фазой ID 0,25 мкм. В качестве газа-носителя служил гелий. Масс-спектры снимали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30-580 m/z) в программированном режиме температур (35 °С — 3 мин, 2 °/мин до 60 °С — 3 мин, 2 °/мин до 80 °С — 3 мин, 4 °/мин до 120 °С — 3 мин, 5 °/мин до 150 °С — 3 мин, 15 °/мин до 240 °С — 10 мин) с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию обнаруженных веществ проводили с использованием библиотек масс-спектров «NIST-2005» и «Wiley». Для более точной идентификации применяли индексы Ковача, полученные с использованием стандартов алканов C_7 — C_{30}. Количественный анализ выполняли при помощи внутренних стандартов декафторобензофенона и бензофенона.

Результаты и их обсуждение

В результате впервые проведенного хромато-масс-спектрометрического анализа эфирного масла *N. lutea*, произрастающей на территории России, в начальный период вегетационного сезона (отдельно для плавающих листовых пластинок и их черешков) было выявлено 139 ЛНОВ (*табл. 1*), из которых идентифицировано 122. При этом суммарная концентрация ЛНОВ в сухих образцах была выше в черешках, чем в листовых пластинках (0,217 и 0,147 мг/г). Среди ЛНОВ кубышки желтой (листовые пластинки и их черешки) преобладали жирные кислоты (66 % и 19 %), спирты (11 % и 50 %) и эфиры (по 10 %) (*табл. 2*).

Исследование показало, что состав ЛНОВ плавающих листовых пластинок и их черешков сильно различается. Так, в эфирном масле, полученном из листовых пластинок, было обнаружено 92 компонента, а в эфирном масле из черешков — 103 компонента, причем общими для листовых пластинок и черешков были только 55 веществ (*табл. 1*). Данный факт свидетельствует, что черешки у *N. lutea* являются важной частью листа в биохимическом и экологическом плане, а не только выполняющим транспортные и механические функции.

Из 17 неидентифицированных компонентов наиболее интересны 4 вещества с RT = 41,73; 45,26; 48,16 и 56,78 мин, имевшие наибольшее относительное содержание (*табл. 1*, *рис. 1*). При этом вещество с RT = 41,73, по-видимому, является азотсодержащей производной бензола. Вещество с RT = 45,26 имеет масс-спектр, близкий к таковому у азотсодержащей производной фенантрена 4A-метил-1,3,4,4A,5,10B-гексагидро-2H-фенантридин-6-она ($C_{14}H_{17}NO$), а спектр вещества с RT = 56,78 сходен в значительной степени с масс-спектром циклобарбитала ($C_{12}H_{16}N_2O_3$). Следует отметить, что в листовых пластинках неидентифицированных компонентов было больше, чем в черешках (12 и 9) (*табл. 1*), и только 4 вещества были для них общими. Суммарная доля в эфирном масле неидентифицированных компонентов была невелика (0,5 % и 1,57 % всех ЛНОВ в черешках и листовых пластинках, соответственно).

Основными (содержание свыше 1 %) в образцах плавающих листовых пластинках и черешках были 15 веществ (*табл. 1*): 2-гексанон; фурфурол; 2-пентилфуран; тетрадекановая кислота; 6,10,14-триметилпентадекан-2-он; диизобутилфталат; сандаракопимарадиен; дибутилфталат; гексадекановая кислота; маноол; метил (5E,8E,11E)-гептадека-5,8,11-триеноат; фитол; метилоктадеканоат; (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота; 2-этилгексил (E)-3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат. Наиболее обильными компонентами были гексадекановая кислота (48,75 % и 10,44 %) и маноол (1,63 % и 44,79 %).

ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет
Ю.В. Крылова, кандидат географических наук, доцент кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет
А.М. Чернова, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук
Г.Г. Митрукова, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт озероведения Российской академии наук

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла из плавающих листовых пластинок (ПЛП) и черешков плавающих листовых пластинок (ЧПЛП) *Nuphar lutea* в начале вегетации (19/05/2010) (RT — время удерживания, мин; IK — индекс Ковача; % — доля вещества в эфирном масле; $C_{ср}$ — концентрация вещества в сухом растении, мг/г)

	Вещество	Формула	RT	IK	%		Ccp, мг/г	
					ПЛ	ЧПЛ	ПЛ	ЧПЛ
1	3-гексанон	$C_6H_{12}O$	2,30	804	-	0,21	-	0,0005
2	***2-гексанон***	***$C_6H_{12}O$***	***2,37***	***806***	***1,58***	***0,60***	***0,0023***	***0,0013***
3	3-гексанол	$C_6H_{14}O$	2,48	811	0,11	-	0,0002	-
4	*гексаналь*	*$C_6H_{12}O$*	*2,52*	*812*	*0,13*	*0,52*	*0,0002*	*0,0011*
5	4-метилпентан-2-ол	$C_6H_{14}O$	2,57	814	0,13	0,18	0,0002	0,0004
6	***фуран-2-карбальдегид; [фурфурол]***	***$C_5H_4O_2$***	***3,12***	***836***	***2,22***	***1,43***	***0,0033***	***0,0031***
7	3-метилциклопентан-1-ол	$C_6H_{12}O$	3,42	848	0,05	-	0,0001	-
8	3-метилциклопентан-1-он	$C_6H_{10}O$	3,45	849	0,06	0,06	0,00008	0,0001
9	(E)-гекс-2-еналь	$C_6H_{10}O$	3,62	856	-	0,18	-	0,0004
10	(E)-гекс-2-ен-1-ол	$C_6H_{12}O$	3,65	857	0,11	-	0,0002	-
11	фуран-2-илметанол	$C_5H_6O_2$	3,81	864	0,02	-	0,00003	-
12	1,2-диметилбензол	C_8H_{10}	3,98	871	0,03	-	0,00004	-
13	*1-гексанол*	*$C_6H_{14}O$*	*4,25*	*881*	-	*0,53*	-	*0,0011*
14	гексан-2,4-дион	$C_6H_{10}O_2$	4,36	886	-	0,05	-	0,0001
15	N-(бутил-иденамин)-N-метилметанамин	$C_6H_{14}N_2$	4,40	887	0,04	-	0,0001	-
16	5-метилгексан нитрил	$C_7H_{13}N$	4,53	892	0,02	-	0,00003	-
17	неидентифицированное m/z 106 [M^+], 91 (100)	?	4,63	896	0,05	-	0,0001	-
18	2-гептанон	$C_7H_{14}O$	4,75	901	-	0,06	-	0,0001
19	4-метилгексан-2-он	$C_7H_{14}O$	4,81	904	0,03	-	0,00004	-
20	(Z)-гепт-4-еналь	$C_7H_{12}O$	4,98	910	0,03	0,01	0,00005	0,00001
21	гептаналь	$C_7H_{14}O$	5,15	917	0,03	0,08	0,00004	0,0002
22	4,4-диметилциклопент-2-ен-1-он	$C_7H_{10}O$	5,51	925	-	0,04	-	0,0001
23	оксолан-2-илметанол	$C_5H_{10}O_2$	5,61	927	0,11	-	0,0002	-
24	оксолан-2-илметилацетат	$C_7H_{12}O_3$	5,63	928	-	0,06	-	0,0001
25	бензальдегид	C_7H_6O	7,21	964	0,05	0,05	0,0001	0,0001
26	4-оксо-5-метокси-2-пентен-5-олид	$C_6H_6O_4$	7,28	965	0,10	-	0,0002	-
27	(E)-гепт-2- еналь	$C_7H_{12}O$	7,31	966	-	0,06	-	0,0001
28	5-метилфуран-2-карбальдегид [метилфурфурол]	$C_6H_6O_2$	7,58	973	0,18	0,21	0,0003	0,0004
29	1-циклогексилэтанон	$C_8H_{14}O$	7,99	982	0,11	0,10	0,0002	0,0002
30	гептан-1-ол	$C_7H_{16}O$	8,18	986	-	0,04	-	0,0001
	7-метилоктан-4-он	$C_9H_{18}O$	8,28	989	-	0,07	-	0,0002
31	октан-2,3-дион	$C_8H_{14}O_2$	8,74	999	-	0,07	-	0,0002
32	***2-пентилфуран***	***$C_9H_{14}O$***	***8,86***	***1002***	***1,02***	***0,30***	***0,0015***	***0,0007***
33	2-[(Z)-пент-2-енил]фуран	$C_9H_{12}O$	9,36	1013	0,37	0,21	0,0005	0,0004
34	1,3-диоксолан-4-он, 2-(1,1-диметилэтил)-5-метилен-, (S)-	$C_8H_{12}O_3$	11,29	1047	0,19	-	0,0003	-
35	2-фенилацетальдегид	C_8H_8O	11,44	1050	0,48	0,15	0,0007	0,0003
36	(E)-окт-2-еналь	$C_8H_{14}O$	12,57	1070	-	0,08	-	0,0002
37	2-метил-1-бензофуран	C_9H_8O	14,32	1100	0,04	0,08	0,0001	0,0002
38	(2E,6Z)-нона-2,6-диеналь	$C_9H_{14}O$	18,85	1162	0,11	0,16	0,0002	0,0003
39	(E)-нон-2-еналь	$C_9H_{16}O$	19,44	1170	0,23	0,22	0,0003	0,0005
40	2,6,6-триметилциклогекса-1,3-диен-1-карбальдегид; [дегидро-β-циклоцитраль], [сафраналь]	$C_{10}H_{14}O$	21,86	1201	0,04	-	0,0001	-
41	додекан	$C_{12}H_{26}$	22,72	1213	0,06	-	0,0001	-

42	5-пентил-3Н-фуран-2-он	$C_9H_{14}O_2$	27,28	1273	-	0,05	-	0,0001
43	2,10,10-триметил-6-метилиден-1-оксоспиро[4.5]дец-7-ен; [витиспиран]	$C_{13}H_{20}O$	27,32	1274	0,16	-	0,0002	-
44	4-этенил-2-метоксифенол	$C_9H_{10}O_2$	30,68	1320	0,29	-	0,0004	-
45	1,1,6-триметил-2Н-нафтален	$C_{13}H_{16}$	32,89	1353	0,21	-	0,0003	-
46	4,4,7-триметил-2,3-дигидро-1Н-нафтален; [ионен]	$C_{13}H_{18}$	33,26	1359	0,02	-	0,00003	-
47	тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	36,77	1412	0,08	0,06	0,0001	0,0001
48	6,10-диметилундекан-2-он,	$C_{13}H_{26}O$	36,99	1416	-	0,03	-	0,0001
49	4-(2,6,6-триметил-2-циклогексинил)-3-бутен-2-он; [α-ионон]	$C_{13}H_{20}O$	37,62	1431	-	0,02	-	0,00007
50	(3Е)-4-(2,4,4-триметил-1,5-циклогексадиен-1-ил)-3-бутен-2-он	$C_{13}H_{18}O$	37,77	1435	0,33	0,16	0,0005	0,0004
51	(3Е,5Е)-8,8,9-триметилдека-3,5-диен-2,7-дион	$C_{13}H_{20}O_2$	38,67	1457	-	0,05	-	0,0001
52	6,10-диметил-5,9-ундекадиен-2-он; **[**геранилацетон**]**	$C_{13}H_{22}O$	39	1465	0,13	0,05	0,0002	0,0001
53	неидентифицированное m/z 234 [M⁺], 191 (100)	?	39,07	1466	-	0,04	-	0,0001
54	5,8а-диметил-3-пропан-2-ил-2,3,4,4а,5,6,7,8-октагидро-1Н-нафтален; [селинан]	$C_{15}H_{28}$	39,45	1475	-	0,03	-	0,0001
55	4,6,10,10-тетраметил-5-оксотрицикло[4.4.0.0(1,4)]дец-2-ен-7-ол	$C_{13}H_{20}O_2$	39,64	1480	0,07	0,21	0,0001	0,0005
56	4-(2,6,6-триметил-1-циклогексинил)-3-бутен-2-он; [β-ионон]	$C_{13}H_{20}O$	40,04	1489	0,33	0,33	0,0005	0,0007
57	неидентифицированное m/z 212 [M⁺], 125 (100)	?	40,27	1495	0,04	0,01	0,0001	0,00004
58	неидентифицированное m/z 195 [M⁺], 191 (100)	?	40,63	1504	0,04	0,02	0,0001	0,00004
59	пентадекан	$C_{15}H_{32}$	40,93	1511	0,03	0,05	0,00005	0,0001
60	2(4Н)-бензофуранон, 5,6,7,7α -тетрагидро-4,4,7 α-триметил-; [дигидроактинидиолид]	$C_{11}H_{16}O_2$	41,25	1518	0,08	-	0,0001	-
61	5,5-диметил-2-пропилциклогексан-1,3-дион	$C_{11}H_{18}O_2$	41,3	1520	0,11	0,19	0,0002	0,0004
62	*8а-метилгексагидро-1,8(2Н,5Н)- нафталендион*	*$C_{11}H_{16}O_2$*	*41,52*	*1525*	*0,28*	*0,78*	*0,0004*	*0,0017*
63	неидентифицированное m/z 201 [M⁺], 132 (100)	?	41,73	1530	0,07	0,11	0,0001	0,0002
64	неидентифицированное m/z 204 [M⁺], 91 (100)	?	41,95	1535	0,03	-	0,00004	-
65	2,5-диметил-4-(4-метоксифенил)оксазол (изомер)	$C_{12}H_{13}NO_2$	42,25	1542	-	0,04	-	0,0001
66	*2,5-диметил-4-(4-метоксифенил) оксазол*	*$C_{12}H_{13}NO_2$*	*43,55*	*1573*	-	*0,50*	-	*0,0011*
67	неидентифицированное m/z 203 [M⁺], 134 (100)	?	43,56	1574	0,07	-	0,0001	-
68	додекановая каслота	$C_{12}H_{24}O_2$	44,38	1593	0,12	-	0,0002	-
69	[2,4,4-триметил-1-(2-метилпропаноилокси)пентан-3-ил] 2-метилпропаноат	$C_{16}H_{30}O_4$	44,65	1600	0,2	-	0,0003	-
70	*4-фуран-3-ил-1,7-диметил-2,3,4,6,7,8,9,9а-октагидро-1Н-хинолизидин; [дезоксинуфаридин]*	*$C_{15}H_{23}NO$*	*44,75*	*1602*	*0,15*	*0,64*	*0,0002*	*0,0014*
71	гексадекан	$C_{16}H_{34}$	45,06	1609	0,16	0,17	0,0002	0,0004
72	неидентифицированное m/z 232? [M⁺], 200 (100)	?	45,26	1614	0,11	-	0,0002	-
73	3-(1-гидрокси-2-метилпроп-2-енил)-2,4,4-триметилциклогекс-2-ен-1-он; [***4***-оксо-β-изодамаскол]	$C_{13}H_{20}O_2$	46,29	1643	0,04	-	0,0001	-

74	2-[(2R,4aR,8aS)-4a-метил-8-метилиден-1,2,3,4,5,6,7,8a-октагидронафтален-2-ил]пропан-2-ол; [β-эудесмол]	$C_{15}H_{26}O$	46,34	1644	-	0,03	-	0,0001
75	3-(4-трет-бутоксифенил)-2-метилпропанал	$C_{14}H_{20}O_2$	46,66	1653	-	0,09	-	0,0002
76	неидентифицированное m/z 232? [M$^+$], 69 (100)	?	46,99	1662	0,04	-	0,0001	-
77	*2-пиперидинпропанол,6-(3-фуранил)-а,а,3-триметил-(2S,3S,6S)-[3-эпинуфарамин]*	*$C_{15}H_{25}NO_2$*	*47,48*	*1676*	-	*0,95*	-	*0,0021*
78	неидентифицированное m/z 212 [M$^+$], 148 (100)	?	47,56	1678	0,05	-	0,0001	-
79	2-метилфенантро[9,10-с]пирролл	$C_{17}H_{13}N$	47,83	1685	0,17	0,41	0,0002	0,0009
80	2,2,4a,7a-тетраметил-1,2a,3,4,5,6,7,7b-октагидроциклобута[е]инден-5-ол	$C_{15}H_{26}O$	48,14	1694	0,07	-	0,0001	-
81	неидентифицированное m/z 232 [M$^+$], 107 (100)	?	48,16	1694	-	0,16	-	0,0003
82	неидентифицированное m/z 250? [M$^+$], 105 (100)	?	48,46	1702	-	0,02	-	0,0000
83	гептадекан	$C_{17}H_{36}$	48,71	1709	0,09	0,13	0,0001	0,0003
84	2,6-ди(пропан-2-ил)нафтален	$C_{16}H_{20}$	48,86	1714	0,03		0,00004	
85	(3R,6R,9R,9aS)-6-(фуран-3-ил)-3,9-диметил-1,2,4,6,7,8,9,9a-октагидро хинолизидин-3-ол	$C_{15}H_{23}NO_2$	48,87	1714	-	0,04	-	0,0001
86	*пентадеканаль*	*$C_{15}H_{30}O$*	*49,07*	*1721*	*0,83*	*0,36*	*0,0012*	*0,0008*
87	неидентифицированное m/z 232? [M$^+$], 95 (100)	?	49,44	1734	0,05	-	0,0001	-
88	N,N-диэтилнафтален-1-амин	$C_{14}H_{17}N$	49,62	1741	0,03	0,05	0,00004	0,0001
89	неидентифицированное m/z 219 [M$^+$], 150 (100)	?	49,86	1749	-	0,05	-	0,0001
90	фенантрен	$C_{14}H_{10}$	49,96	1752	0,03	0,11	0,00004	0,0002
91	бензилбензоат	$C_{14}H_{12}O_2$	50,14	1759	0,05	0,04	0,0001	0,0001
92	неидентифицированное m/z 245 [M$^+$], 95 (100)	?	50,36	1766	0,07	0,04	0,00012	0,0001
93	2-изопропил-5-метилциклогексил(неопентил)фосфина хлорид	$C_{15}H_{30}ClP$	50,41	1768	-	0,07	-	0,0002
94	неидентифицированное m/z? [M$^+$], 148 (100)	?	50,51	1772	-	0,05	-	0,0001
95	(3,8,8-триметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-2-нафталенил)метил ацетат	$C_{16}H_{26}O_2$	50,67	1777	0,03	-	0,00005	-
96	***тетрадекановая кислота***	***$C_{14}H_{28}O_2$***	***50,97***	***1788***	***3,89***	***1,51***	***0,0057***	***0,0033***
97	*N-[4-(трифлуорометокси)фенил]-4Н-пиразол-3-карбоксамид*	*$C_{11}H_8F_3N_3O_2$*	*51,6*	*1810*	*0,47*	*0,89*	*0,0007*	*0,0019*
98	3-[H]-7-метил-10-метоксибензо[ij] хинолизин-5-он	$C_{14}H_{13}NO_2$	51,99	1822	0,05	0,06	0,0001	0,0001
99	10,13-диметилспи ро[1,2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16-тетрадекагидроциклопента[а] фенантрен-17,2'-оксиран] [5b-андростан, 17-спиро-2'-оксиран]	$C_{20}H_{32}O$	52,17	1828	0,12	0,31	0,0002	0,0007
100	(2E,6E)-3,7,11-триметилдодека-2,6,10-триеновая кислота	$C_{15}H_{24}O_2$	52,52	1840	-	0,07	-	0,0002
101	1-[3-(3-метоксифенил)пропил]-2b-метилгексагидроциклопропа[cd] пентален-2(1H)-он (изомер)	$C_{18}H_{22}O_2$	52,79	1848	0,26	-	0,0004	-
102	*(3S,5S,8S,9S,10S,13S,14S)-10,13-диметил-2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидро-1Н-циклопента[а] фенантрен-3-ол; [андростанол]*	*$C_{19}H_{32}O$*	*52,8*	*1849*	-	*0,62*	-	*0,0013*

103	***6,10,14-триметилпентадекан-2-он; [фитон]***	***$C_{18}H_{36}O$***	***53***	***1855***	***0,96***	***1,16***	***0,0014***	***0,0025***
104	***бис (2-метилпропил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диизобутилфталат]***	***$C_{16}H_{22}O_4$***	***53,67***	***1877***	***0,63***	***1,03***	***0,0009***	***0,0022***
105	*пентадекановая кислота*	*$C_{15}H_{30}O_2$*	*54,2*	*1894*	*0,82*	*0,43*	*0,0012*	*0,0009*
106	1-метил-7-пропан-2-ил-1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидрофенантрен	$C_{18}H_{26}$	54,35	1899	-	0,27	-	0,0006
107	4b,8,8-триметил-5,6,7,8a,9,10-гексагидрофенантрен-3-ол	$C_{17}H_{24}O$	54,45	1902	-	0,16	-	0,0003
108	бутил 2-метилпропил-1,2-бензолдикарбоксилат; [1-бутил 2-изобутил фталат]	$C_{16}H_{22}O_4$	54,82	1919	-	0,04	-	0,0001
109	(5E,9E)-6,10,14-триметилпентадека-5,9,13-триен-2-он; [фарнезилацетон]	$C_{18}H_{30}O$	54,9	1924	0,30	-	0,0004	-
110	***(4aS,4bS,7S,10aS)-7-этенил-1,1,4a,7-тетраметил-3,4,4b,5,6,9,10,10a-октагидро-2H-фенантрен; [сандаракопимарадиен; пимарадиен]***	***$C_{20}H_{32}$***	***54,92***	***1925***	***-***	***1,53***	***-***	***0,0033***
111	метилгексадеканоат	$C_{17}H_{34}O_2$	55,13	1940	0,30	-	0,0004	-
112	*10a,12a-диметил-1,2,3,4,4a,4b,5,6,6a,7,8,9,10,10b,11,12-гексадекагидрохризен; [D-гомоандростан]*	*$C_{20}H_{34}$*	*55,13*	*1940*	-	*0,50*	-	*0,0011*
113	*(E)-6-метил-8-(2,6,6-триметил циклогексен-1-ил)окт-5-ен-2-он*	*$C_{18}H_{30}O$*	*55,2*	*1944*	-	*0,50*	-	*0,0011*
114	3,7,11,15-тетраметилгексадец-1-ен-3-ол; [изофитол]	$C_{20}H_{40}O$	55,43	1960	0,41	0,16	0,0006	0,0004
115	***дибутил-1,2-бензолдикарбоксилат; [дибутилфталат]***	***$C_{16}H_{22}O4$***	***55,58***	***1970***	***3,23***	***3,80***	***0,0047***	***0,0082***
116	***гексадекановая кислота***	***$C_{16}H_{32}O_2$***	***55,97***	***1996***	***48,75***	***10,44***	***0,0717***	***0,0225***
117	***5-[(1S,4aS,8aS)-5,5,8a-триметил-2-метилиден-3,4,4a,6,7,8-гексагидро-1H-нафтален-1-ил]-3-метилпент-1-ен-3-ол; [маноол]***	***$C_{20}H_{34}O$***	***56,63***	***2056***	***1,63***	***44,79***	***0,0024***	***0,0972***
118	*неидентифицированное m/z 276 [M+], 207 (100)*	*?*	*56,78*	*2071*	*0,95*	-	*0,0014*	-
119	***метил (5E,8E,11E)-гептадека-5,8,11-триеноат***	***$C_{18}H_{30}O_2$***	***56,81***	***2074***	***-***	***1,66***	***-***	***0,0036***
120	2,4B-диметил-8-метилен-2-винил-1,2,3,4,4A,4B,5,6,7,8,8A,9-додекагидрофенантрен	$C_{19}H_{28}$	57,06	2099	0,48	0,33	0,0007	0,0007
121	метил (9Z,12Z,15Z)-октадека-9,12,15-триеноат	$C_{19}H_{32}O_2$	57,11	2104	0,27	-	0,0004	-
122	генэйкозан	$C_{21}H_{44}$	57,13	2106	-	0,40	-	0,0009
123	(2E,5E)-3,5-диметил-4-(2-пирролидин-1-илэтил)гепта-2,5-диен-4-ол	$C_{15}H_{23}NO$	57,18	2111	0,08	-	0,0001	-
124	***3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол; [фитол]***	***$C_{20}H_{40}O$***	***57,26***	***2121***	***8,03***	***3,74***	***0,0118***	***0,0081***
125	***метил октадеканоат***	***$C_{19}H_{38}O_2$***	***57,38***	***2136***	***2,98***	***2,76***	***0,0044***	***0,0060***
126	***(9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота***	***$C_{18}H_{32}O_2$***	***57,53***	***2155***	***12,45***	***6,60***	***0,0183***	***0,0143***
127	***2-этилгексил (E)-3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат (изомер)***	***$C_{18}H_{26}O_3$***	***57,61***	***2165***	***-***	***2,78***	***-***	***0,0060***
128	(8R,9S,10R,13S,14S)-10,13-диметил-2,6,7,8,9,11,12,14,15,16-декагидро-1H-циклопента[a]фенантрен-3,17-дион; [андростендион]	$C_{19}H_{26}O_2$	58,08	2226	-	0,08	-	0,0002

129	(3R)-3α-этенил-2,3,4a,5,6,6aα,7,9,9a,9bα-декагидро-3,4aβ,7,7,9aβ-пентаметилциклопента[f][1]бензопиран-8(1H)-он; [коленсенон]	$C_{19}H_{30}O_2$	58,3	2258	-	0,08	-	0,0002
130	3α-гидрокси-5β-прегнан-20-он; [прегнанолон]	$C_{21}H_{34}O_2$	58,53	2291	-	0,13	-	0,0003
131	трикозан	$C_{23}H_{48}$	58,61	2303	0,03	0,13	0,00004	0,0003
132	2-этилгексил (E)-3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат (изомер)	$C_{18}H_{26}O_3$	58,75	2325	-	0,04	-	0,0001
133	8-(2,5,5,8A-тетраметил-1,4,4A,5,6,7,8,8A-октагидро-1-нафталенил)-6-метил-5-октен-2-ол	$C_{23}H_{40}O$	58,81	2335	-	0,35	-	0,0008
134	метил(E)-5-[5-(гидроксиметил)-5,8a-диметил-2-метилиден-3,4,4a,6,7,8-гексагидро-1H-нафтален-1-ил]-3-метилпент-2-еноат	$C_{21}H_{34}O_3$	59,18	2395	-	0,17	-	0,0004
135	(4,10,13-триметил-3-оксо-1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-додекагидроциклопента[a]фенантрен-17-ил) ацетат	$C_{22}H_{32}O_3$	59,64	2468	-	0,08	-	0,0002
136	пентакозан	$C_{25}H_{52}$	59,86	2503	0,06	0,06	0,0001	0,0001
137	бис (2-этилгексил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диэтилгексилфталат]	$C_{24}H_{38}O_4$	60,19	2548	0,09	0,07	0,0001	0,0002
138	1-оксоандростан-3,17-диил диацетат	$C_{23}H_{34}O_5$	61,67	2712	-	0,24	-	0,0005
139	2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен; [сквален]	$C_{30}H_{50}$	63,12	2824	0,3	0,08	0,0004	0,0002
	Суммарная концентрация веществ в сухом растении, мг/г						0,147	0,217
	Общее число веществ						92	103
	из них неидентифицированных						12	9
	Число совпадающих веществ						55	
	из них неидентифицированных						4	

Примечание: «-» — компонент не обнаружен; **полужирным курсивом** выделены вещества, доля которых хотя бы в одной из частей органа растения превышала 1 %, а курсивом — вещества с долей от 0,5 до 1 %.

Целый ряд выявленных в листовых пластинках и черешках кубышки ЛНОВ обладают выраженной биологической активностью, т.е. имеют антибактериальное, противовирусное, фунгицидное действие, участвуют в аллелопатических взаимодействиях, выполняют защитные и медиаторные функции и т.д. В частности, в работах [24, 25] сообщается об антимикробной и противовирусной активности маноола, производных фенола, бензальдегида.

Известно, что значимую роль в защите растений от фитофагов играют фитоэкдистероиды (производные стерана) [22]. Можно было бы предположить, что наибольшие концентрации этих веществ должны быть в плавающих листовых пластинках, наиболее активно подвергающихся воздействию со стороны беспозвоночных. Однако наибольшее число производных циклопентанпергидрофенантрена у кубышки (вещества с RT = 52,17; 52,8; 58,08; 58,53; 59,64; 61,67 мин) и их концентрации выявлены в черешках плавающих листьев (1,46 мг/г), а в самих листовых пластинках обнаружено только одно вещество (RT = 52,17; 0,12 мг/г) (*табл. 1*).

По-видимому, у *N. lutea* основную защитную роль играют жирные кислоты (тетрадекановая; (2E,6E)-3,7,11-триметилдодека-2,6,10-триеновая; пентадекановая; гексадекановая (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота), содержание которых велико как в листовых пластинках, так и в черешках (66 % и 19 %, соответственно) (*табл. 2*). Эти вещества, очевидно, играют немаловажную роль и в аллелопатических взаимодействиях кубышки желтой подобно тому, как среди аллелохимических веществ, выделяемых *Myriophyllum*

spicatum L. против цианобактерий, жирные кислоты занимают ведущее место [26].

Сообщается, что одним из основных аллелохимических агентов в выделениях кубышки является резорцинол [27, 28]. Однако он не был нами выявлен в исследованных образцах.

Из алкалоидов, синтезируемых кубышкой, в составе ЛНОВ обнаружены три (RT = 44,75; 47,48; 48,87 мин), из которых только дезоксинуфаридин и 3-эпинуфарамин имели относительно высокие концентрации (*табл. 1*). При этом в листовых пластинах содержался только дезоксинуфаридин.

В работе [14] показано, что водные экстракты из плавающих листьев (не разделяли на части) *N. lutea* обладали даже несколько большим аллелопатическим эффектом в отношении тест-объектов (проростки салата *Lactuca saliva* L. и ряска *Lemna minor* L.), чем экстракты из корней с корневищами, а по силе этого эффекта кубышка превосходила 16 других исследованных гидрофитов. В работе [29] приведены результаты сравнительного исследования, показывающие, что аллелопатический потенциал кубышки превосходит таковой 25 других гидрофитов, при этом он был в 10 раз выше, чем у второго по значимости растения *Nymphaea odorata* Aiton. Если основными аллелохимическими агентами в корнях и корневищах кубышки являются алкалоиды [18, 29], то, как показывают наши данные, для плавающих листьев это, по-видимому, прежде всего другие вещества, входящие в состав ЛНОВ, поскольку относительное содержание алкалоидов (особенно в листовых пластинках) невелико (*табл. 2*).

К наиболее значимым аллелохимическим веществам листовых пластинок и черешков *N. lutea* могут быть отнесены уже упомянутые жирные кислоты, а также терпеновые соединения, среди которых преобладал маноол.

Экологическая роль маноола в водных экосистемах не изучена, однако, можно предполагать, что она, подобно другим терпеновым веществам, связана с защитными функциями растения. Природный маноол интересен также как ценный ресурс для отраслей медицины, фармацевтики и парфюмерии [30, 31].

Концентрация маноола была особенно велика в черешках плавающих листьев (*табл. 1*), и по классификации, приведенной в [32], кубышка желтая по способности к синтезу маноола может быть отнесена к группе растений-концентраторов с умеренным содержанием данного вещества.

Среди водных растений маноол впервые был выявлен у *Ceratophyllum demersum* L. и *Potamogeton pusillus* L. [33, 34]. При этом если у первого растения концентрация маноола невелика (0,25 мкг/г с.в.), то у второго может достигать 356 мкг/г с.в. Следовательно, по содержанию этого вещества (97,2 мкг/г с.в.) кубышка желтая занимает промежуточное положение среди изученных водных растений. Полученные данные показывают также, что содержание маноола в *N. lutea* сравнимо или выше, чем во многих наземных растениях, в которых было найдено это соединение [35-38].

Достаточно высокий вклад в концентрацию ЛНОВ у кубышки вносят фталаты (диизобутилфталат, 1-бутил 2-изобутил фталат, дибутилфталат, диэтилгексилфталат), на долю которых приходится 4-5 %.

Фталаты наряду с жирными кислотами являются одними из основных аллелохимических веществ у *Nymphaea lotus* L. [39] и *C. demersum* [40], ингибирующими развитие других растений (*Oryza sativa* L., *Microcystis aeruginosa* Kützing). Эти вещества были нами также выявлены у *C. demersum,* произрастающим в Северо-Западном регионе России [34], у которого суммарное содержание фталатов в эфирном масле (14,36 %) было выше, чем у кубышки. У роголистника темно-зеленого, произрастающего на территории Китая, содержание фталатов в сухих образцах (16,4 %) [40, 41] было также выше, чем у кубышки. Имеющиеся данные по обнаружению фталатов у водных растений, а также у других организмов (наземные растения, базидиомицеты, актиномицеты) [42-45], которые способны их синтезировать для выполнения, в основном, защитных функций, говорят о том, что эти соединения не должны рассматриваться как загрязнители окружающей среды, поскольку продуцируются самими организмами и выполняют защитную роль.

Заслуживает внимания обнаружение среди метаболитов *N. lutea* в достаточно большой концентрации (как в листовых пластинках, так и в черешках) фурфурола — вещества, широко используемого в химической и в химико-фармацевтической промышленности как исходное сырье для синтеза различных соединений, в том числе и антимикробных препаратов группы нитрофуранов, таких как, например, фурацилин [46]. В то же время фурфурол является обычным компонентом в составе эфирных масел многих растений [47-50]. Показано, что среди метаболитов наземных растений фурфурол — одно из основных химических соединений, ингибирующих развитие патогенных бактерий и грибов [51, 52].

Таблица 2

Сравнительное содержание (% по отношению к цельному эфирному маслу) основных групп веществ в плавающих листовых пластинках (ПЛП) и их черешках (ЧПЛП) *N. lutea* в начале вегетации (19/05/2010)

Группа веществ	ПЛП	ЧПЛП
жирные кислоты	66,03	19,05
спирты	10,54	49,82
эфиры	9,55	10,04
кетоны	4,31	4,67
альдегиды	1,93	1,87
полифункциональные соединения	4,05	7,41
углеводороды	1,29	2,97
ароматические углеводороды	0,35	1,63
азотсодержащие вещества	0,23	0,41
алкалоиды	0,15	1,63
неидентифицированные соединения	1,57	0,5

В работе [53] показано, что под влиянием фурфурола улучшается рост растений и подавляется развитие растительных паразитических нематод *Rotylenchulus reniformis* Linford & Oliveira и *Meloidogyne arenaria* Chitwood. В то же время выявлено [54], что свободно живущие нематоды не столь восприимчивы к воздействию фурфурола, как паразитические. После соответствующих исследований (включая экспериментальные) фурфурол (в том числе в составе эфирных масел) был предложен в качестве природного биопестицида против растительных паразитических нематод *Meloidogyne incognita* (Kofoid & White) Chitwood, *M. arenaria*, *Heterodera glycines* Ichinohe, and *Pratylenchus* spp. при поражении ими культур тыквы, бамии и сои [54-57].

В работе [58] также показано, что такие компоненты эфирного масла, как бензальдегид и фурфурол ингибировали размножение корневых патогенных нематод и иммобилизовывали их, причем в тех случаях, когда другие альдегиды были неэффективны.

Фунгицидная активность бензальдегида была установлена еще в 1926 г. [59], а о его нематоцидном действии сообщается в работах [56, 60]. По-видимому, фурфурол и бензальдегид и у кубышки могут выполнять соответствующие защитные функции.

Функция аллелохимичского агента может быть свойственна витиспирану, подобно тому, как это вещество является одним из основных компонентов, обеспечивающим фитотоксические свойства эфирного масла *Anisomeles indica* (L.) Kuntze [61]. Из наземных растений велико содержание витиспирана в видах рода *Rosa* (от 1,8 до 10,3 %) [42]. Витиспиран является пахучим веществом и входит в состав многих ароматов (вина, малина, маракуйя, чай) [62]. Как пахучее вещество, витиспиран имеет очень низкий порог восприятия [63], и можно предположить, что его экологический эффект будет проявляться даже при очень низких концентрациях.

Показано, что 2-пентилфуран начинает активно синтезироваться *O. sativa* в ответ на воздействие патогенных микроорганизмов [64]. Эти данные позволяют предположить, что достаточно высокие концентрации данного вещества у кубышки (*табл. 1*) обеспечивают ее хорошую защищенность против микробиальных атак. В большинстве работ, в которых 2-пентилфуран был выявлен в составе ЛНОВ растений, сообщается о его невысоких концентрациях (от следовых количеств до десятых долей) [65-69]. В редких случаях его содержание превышает 1 %, например, как у видов рода Stachys [70]. У водных растений 2-пентилфуран был выявлен у зеленой водоросли *Capsosiphon fulvescens* (C. Agardh) Setchell and Gardner [71]. Возможно также, что функции 2-пентилфурана связаны с обеспечением механизмов роста растения. Так, было экспериментально установлено, что из всех ЛНОВ, выделяемых в среду ризобактерией *Bacillus megaterium* именно 2-пентилфуран усиливал и ускорял рост *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. [72].

Обнаруженный в значительном количестве в черешках плавающих листьев сандаракопимарадиен входит в систему терпеноидной защиты хвойных против растительноядных насекомых и патогенных грибов [73]. Возможно, и у кубышки это вещество выполняет подобную функцию. О значительной антимикробной и антифунгальной активности одной из производных сандаракопимарадиена сообщается в [74].

В составе ЛНОВ плавающих листовых пластинок кубышки найдено активное аллелохимическое соединение дигидроактинидиолид, которое ранее было обнаружено среди метаболитов *C. demersum*, произрастающе-

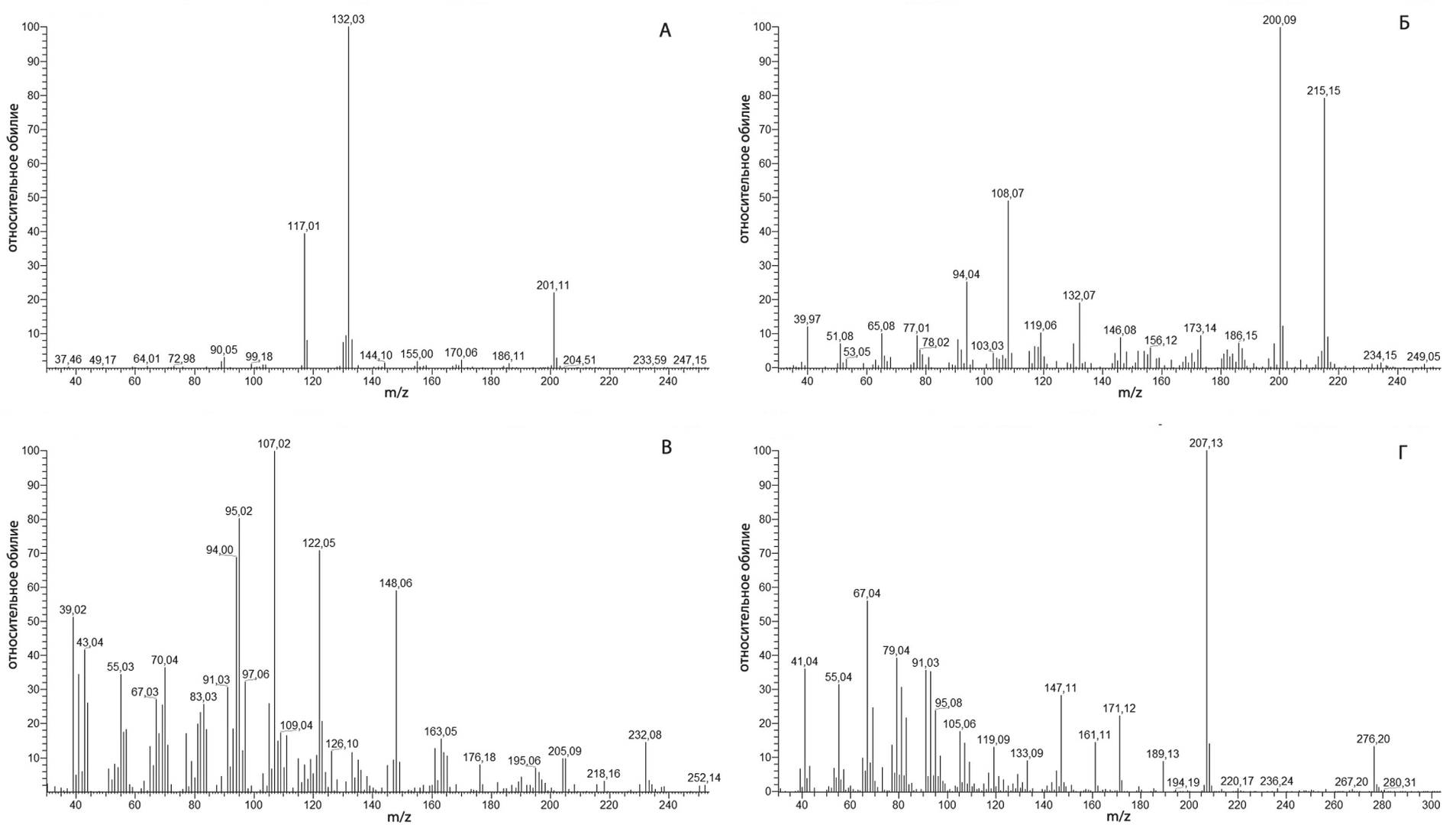


Рис. 1. **Масс-спектры основных неидентифицированных до химической формулы веществ *N. lutea* (А — RT=41,73 мин, Б — RT=45,26 мин, В - RT=48,16 мин, Г — RT=56,78 мин)**

го в Северо-Западном регионе России [34] и Китае [41]. Это вещество также выделяет в воду *Eleocharis* spp., что приводит к подавлению роста других водных растений, особенно водорослей [75].

Содержащийся как в листовых пластинках, так и в черешках в значительном количестве дитерпеновый спирт фитол (*табл. 1*) обладает выраженной антибактериальной активностью [76]. О высокой биологической активности этого вещества сообщается также в [77].

Заключение

Мы рассмотрели лишь некоторые биологические и экологические (реальные или потенциальные) функции только для некоторых (в основном, наиболее обильных) веществ в составе ЛНОВ кубышки желтой. Однако и для многих других вторичных метаболитов *N. lutea*, представленных в *табл. 1*, несомненно, характерны определенные биологические, физиологические и экологические функции, рассмотреть которые в рамках отдельной статьи не представляется возможным. Многообразие соединений в составе ЛНОВ кубышки, имеющих сходные биологические функции (например, защитные, аллелохимические), указывает на вариативность реакций растения на имеющиеся факторы окружающей среды, включая биологическое окружение, а также на то, что специфическая биохимическая функциональная активность водных макрофитов обеспечивается не одним, а целым комплексом соединений. Данное утверждение подкрепляется результатами, полученными при исследовании наземных растений [78] и водорослевых сообществ [79, 80].

Таким образом, имеющаяся к настоящему времени информация по составу ЛНОВ *N. lutea* указывает на то, что многие из этих соединений заслуживают пристального внимания исследователей для познания их роли в эколого-биохимических взаимодействиях, например, кубышки с другими представителями литоральных биоценозов в пресноводных водоемах. Многие из этих вторичных метаболитов, по-видимому, являются значимыми регуляторами различных процессов в пресноводных экосистемах, определяют развитие популяций водных организмов и их пространственное распределение в пределах литоральной зоны водоемов. Актуальным для изучения является также вопрос о сезонной изменчивости состава ЛНОВ в различных органах и их частях *N. lutea*, ответ на который позволит более объективно судить об эколого-биохимической роли кубышки на протяжении вегетационного сезона.

Ключевые слова: *Nuphar lutea,* кубышка желтая, летучие низкомолекулярные органические вещества, компонентный состав, газовая хромато-масс-спектрометрия

Литература

1. Сырейщиков Д.П. Иллюстрированная флора Московской губернии / Под ред. А.Н. Петунникова. Ч. II. М.: Типо-литография И.Н. Кушнерев и К⁰, 1907. 444 с.
2. Федченко Б.А. Флора Европейской России. Иллюстрированный определитель дикорастущих растений Европейской России и Крыма: В 3 частях. / Б.А. Федченко, А.Ф. Флеров. СПб: Типография Министерства Путей Сообщения (Товарищества И.Н. Кушнерев и К⁰), 1909. Ч. 2. 710 с.
3. Флора СССР. VII / Под ред. В.Л. Комарова. М.-Л.: АН СССР. 1937. 792 с.
4. Смиренский А.А. Водные кормовые и защитные растения в охотничье-промысловых хозяйствах. Вып. II. М.: Заготиздат, 1952. 183 с.
5. Шретер А.И. Лекарственные растения Костромской области / А.И. Шретер, В.В. Шутов, А.М. Задорожный. М.: Экология, 1992. 365 с.
6. Цвелев Н.Н. Определитель сосудистых растений Северо-Западной России (Ленинградская, Псковская, Новгородская области). СПб.: СПХФА, 2000. 781 с.
7. Гаевская Н.С. Роль высших водных растений в питании животных пресных водоемов. М.: Наука, 1966. 327 с.
8. Гаммерман А.Ф. Дикорастущие лекарственные растения СССР / А.Ф. Гаммерман, И.И. Гром. М.: Медицина, 1976. 288 с.
9. Дубына Д.В. Кувшинковые Украины (видовой состав, распространение, запасы, биология, использование, охрана и обогащение). Автореф. дис.... канд. биол. наук. Киев, 1976. 26 с.
10. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР. М., 1980. 340 с.
11. Дубына Д.В. Кувшинковые Украины. Киев: Наук. Думка, 1982. 232 с.
12. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. М., 1992. 477 с.
13. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 1. Семейства Magnoliaceae — Juglandaceae, Ulmaceae, Moraceae, Cannabaceae, Urticaceae / Отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб.-М.: Тов. науч. изд. КМК, 2008. 421 с.
14. Elakovich S.D. Allelopathic potential of *Nuphar lutea* (L.) Sibth. & Sm. (Nymphaeaceae) / S.D. Elakovich, J.W. Wooten // J. Chem. Ecol. 1991. V. 17. №4. P.707-714.
15. Негробов В.В. Консорционный анализ семейства кувшинковых Nymphaeaceae Salisb. Бассейна

Среднего Дона / В.В. Негробов, К.Ф. Хмелев. Воронеж: ВГТУ, 1999. 184 с.
16. Wróbel J.T. *Nuphar* alkaloids // The alkaloids: Chemistry and Physiology. 1977. V. 16. P. 181-248.
17. Cybulski J. *Nuphar* Alkaloids / J. Cybulski, J.T. Wróbel // The Alkaloids: Chemistry and Pharmacology. 1989. V. 35. P. 215-257.
18. Elakovich S.D. Structures and allelopathic effects of *Nuphar* alkaloids: Nupharolutine and 6,6′-dihydroxythiobinupharidine / S.D. Elakovich, J. Yang // J. Chem. Ecol. 1996. V. 22. №. 12. P. 2209-2219.
19. Баланда О.В. Алкалоиды кубышки желтой (*Nuphar lutea* (L.) Smith.) и их влияние на жизнедеятельность цианобактерий и водорослей / О.В. Баланда, В.А. Медведь, А.И. Сакевич // Гидробиол. журн. 2004. Т.40. № 4. С. 106-118.
20. Баланда О.В. Алкалоїди водяних рослин та їх вплив на функціональну активність гідро біонтів. Автореф. дис.... канд. биол. наук. Киев, 2005. 20 с.
21. Macías F.A. Allelopathic agents from aquatic ecosystems: potential biopesticides models / F.A. Macías, J.L.G. Galindo, M.D. García-Díaz, J.C.G. Galindo // Phytochem. Rev. 2008. V. 7. P. 155–178.
22. Jacobsen D. Variability of invertebrate herbivory on the submerged macrophytes *Potamogeton perfoliatus* / D. Jacobsen, K. Sandjensen // Freshwater Biol. 1995. №34. P. 357-365.
23. ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. М.: Изд-во стандартов, 1980. 31 с.
24. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 815 с.
25. Рощина В.Д. Выделительная функция высших растений / В.Д. Рощина, В.В.Р ощина. М, 1989. 214 с.
26. Nakai S. Anti-cyanobacterial fatty acids released from *Myriophyllum spicatum* / S. Nakai, S. Yamada, M. Hosomi // Hydrobiologia. 2005. V. 543. P. 71-78.
27. Sutfeld R. Resorcinol in exudates of *Nuphar lutea* / R. Sutfeld, F. Petereit, A. Nahrstedt // J. Chem. Ecol. 1996. 22. P. 2221-2231.
28. Sutfeld R. Polymerization of resorcinol by a cryptophycean exoenzyme // Phytochemistry. 1998. 49. P. 451-459.
29. Elakovich S.D. Phytochemical inhibitors from the Nymphaeceae *Nymphaea odorata* and *Nuphar lutea* / S.D. Elakovich, S. Spence, J. Yang // Biologically Active Natural Products. Agrochemicals. CRC Press. 1999. P. 49-56.
30. Dimas C., Demetzos C., Marsellos M., Sotiriadou R., Malamas M., Kokkinopoulos D. (1998) Cytotoxic activity of labdane type diterpenes against human leukemic cell lines in vitro // Planta Med. 1998. V. 64. P. 208–211
31. Sell C. S. A fragrant introduction to terpenoid chemistry.UK., 2003. 410 p.
32. Тимофеев Н.П. Промышленные источники получения экдистероидов. // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты. Сб. науч. тр. 2003. Ч. 1. Вып. 9. С. 64-86.
33. Курашов Е.А. Теоретические и практические аспекты изучения метаболитов макрофитов и их роли в пресноводных экосистемах / Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова, Г.Г. Митрукова // Мат. I(VII) Междунар. конф. по водным макрофитам «Гидроботаника 2010» Ярославль: Принт Хаус, 2010. С. 176-178.
34. Курашов Е.А. Компонентный состав летучих низкомолекулярных органических веществ *Ceratophyllum demersum* L. во время плодоношения / Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова, Г.Г. Митрукова // Вода: химия и экология. 2012. №6. С. 107 — 116.
35. Байкова Е.В. Компонентный состав эфирных масел некоторых видов рода *Salvia* L., выращенных в условиях Новосибирска (Россия) / Е.В. Байкова, Е.А. Королюк, А.В. Ткачев // Химия растительного сырья. 2002. №1. С. 37-42.
36. Bernotienė G. Essential oil composition variability in sage (*Salvia officinalis* L.) / G. Bernotienė, O. Nivinskienė, R. Butkienė, D. Mockutė // Chemija. 2007. V. 18, №4. P. 38-43.
37. Saïdana D. Antibacterial and antifungal activities of the essential oils of two Saltcedar species from Tunisia / D. Saïdana, S. Mahjoub, O. Boussaada, J. Chriaa, M.A. Mahjoub, I. Cheraif, M. Daami, Z. Mighri, A.N. Helal // J. Am. Oil Chem. Soc. 2008. V. 85. P. 817-826.
38. Ristic N., Lazarevic J., Radulovic N., Palic R. Antimicrobial activity of the essential oils of selected *Stachys* species / N. Ristic, J. Lazarevic, N. Radulovic, R. Palic // Chem..Nat. Compd. 2008. V. 44. No 4. P. 522-525.
39. Hegazy A.K. Allelopathic effect of *Nymphaea lotus* L. on growth and yield of cultivated rice around Lake Manzala (Nile Delta) / A.K. Hegazy, W.M. Amer, A.A. Khedr // Hydrobiologia. 2001. V. 464. P. 133-142.
40. Qiming X. Allelopathic activity of volatile substance from submerged macrophytes on *Microcystin aeruginosa* / X. Qiming, C. Haidong, Z. Huixian, Y. Daqiang // Acta Ecologica Sinica. 2006. V. 26, №11. P. 3549-3554.
41. Qiming X. Chemical composition of essential oils of two submerged macrophytes, *Ceratophyllum demersum* L. and *Vallisneria spiralis* L. / X. Qiming, C. Haidong, Z. Huixian, Y. Daqiang // J. Flavour Fragr. 2006. V. 21. P. 524-526.
42. Nowak R. Chemical composition of hips essential oils of some *Rosa* L. Species // Verlag der Zeitschrift fur Naturforschung. 2005. V. 60. №.5-6. P. 369-378.
43. Xuan T.D. Identification of phytotoxic substances from early growth of barnyard grass (*Echinochloa crusgalli*) root exudates / T.D. Xuan, M. Chung, T.D. Khanh, S. Tawata // J. Chem. Ecol. 2006. V. 32. P. 895-906.

44. Roy R.N. Dibutyl phthalate, the bioactive compound produced by *Streptomyces albidoflavus* 321.2 / R.N. Roy, S. Laskar, S.K. Sen // Microbiol. Res. 2006. V. 161, №2. P. 121-126.
45. Курашов Е.А. Компонентный состав низкомолекулярных органических веществ мицелия грибов *Trametes pubescens* и *Flammulina velutipes* / Е.А. Курашов, Е.П. Ананьева, Ю.В. Крылова // Микология и фитопатология. 2012. Т. 46. Вып. 2. С.145-153.
46. Электронный ресурс: http://ru.wikipedia.org/wiki/Фурфурол.
47. Yamaguchi K. Volatile constituents of Castanopsis flower / K. Yamaguchi, T. Shibamoto // J. Agr. Food Chem. 1979. №27(4). P. 847-850.
48. Habu T. Volatile components of Rooibos tea (*Aspalathus linearis*) / T. Habu, R.A. Flath, T.R. Mon, J.F. Morton // J. Agr. Food Chem. 1985. №33(2). P. 249-254.
49. Wong K.C. The essential oil of the leaves of *Murraya koenigii* Spreng. / K.C. Wong, D.Y. Tie // J. Essent. Oil Res. 1993. №5. P.371-374.
50. Pino J. Volatile constituents of fruits of *Garcinia dulcis* Kurz. from Cuba / J. Pino, R. Marbot, A. Rosado, C. Vázquez // Flavour Fragr. J. 2003. №18. P. 271-274.
51. Bajpai V.K. Chemical composition and inhibitory parameters of essential oil and extracts of *Nandina domestica* Thunb. to control food-borne pathogenic and spoilage bacteria. / V. K. Bajpai, A. Rahman, S.C. Kang // Int. J. Food Microbiol. 2008. V. 125. P. 117–122.
52. Radulović N. Chemical composition and antimicrobial activity of the volatile oils of *Geranium sanguineum* L. and *G. robertianum* L. (Geraniaceae) / N. Radulović, M. Dekić, Z. Stojanović-Radić // Med. Chem. Res. 2012. №21. P. 601–615.
53. Rajendran G. Cropguard — a botanical nematicide for the management of *Meloidogyne arenaria* and *Rotylenchulus reniformis* in groundnut. / G. Rajendran, S. Ramakrishnan, S. Subramanian // Proceed. of National Symposium on Biodiversity and Management of Nematodes in Cropping Systems for Sustainable Agriculture, Jaipur, India, 2003. P. 122-125.
54. Spaull V.W. On the use of furfural to control nematodes in sugarcane // Proceedings of the Annual Congress –South African Sugar Technologists Association. 1997. V. 71. P. 96.
55. Rodriguez-Kabana R. Control of plant parasitic nematodes with furfural — a naturally occurring fumigant / R. Rodriguez-Kabana, J.W. Kloepper, C.F. Weaver, D.G. Robertson // Nematropica. 1993. №26. P. 63-73.
56. Bauske E.M. Management of *Meloidogyne incognita* on cotton by use of botanical aromatic compounds / E.M. Bauske, R. Rodriguez-Kabana, V. Estaun, J.W. Kloepper, D.G. Robertson, C.F. Weaver, P.S. King // Nematropica 1994. №24. P. 143-150.
57. Kokalis-Burelle N. Allelochemicals as biopesticides for management of plant-parasitic nematodes / N. Kokalis-Burelle, R. Rodriguez-Kabana // Allelochemicals: Biological Control of Plant Pathogens and Diseases / Inderjit and K.G. Mukerji (eds.). Springer. 2006. P. 15-29.
58. Oka Y. Nematicidal activity of essential oil components against the root-knot nematode *Meloidogyne javanica* // Nematology. 2001. №3. P. 159-164.
59. Flor H.H. Fungicidal activity of furfural // Iowa State College J. Science. 1926. №1. P.199-227.
60. Chavarria-Carvajal J.A. Changes in populations of microorganisms associated with organic amendments and benzaldehyde to control plant parasitic nematodes / J.A. Chavarria-Carvajal, R. Rodriguez-Kabana, J.W. Kloepper, G. Morgan-Jones // Nematropica. 2001. №31. P. 165-180.
61. Batish D.R. Chemical characterization and phytotoxicity of volatile essential oil from leaves of *Anisomeles indica* (Lamiaceae) / D.R. Batish, H.P. Singh, M. Kaur, R.K. Kohli, S. Singh // Biochem. Syst. Ecol. 2012. V. 41. P. 104-109.
62. Blažević I. Free and bound volatiles of Garlic Mustard *(Alliaria petiolata)* / I. Blažević, J. Mastelić // Croatica Chemica Acta. 2008. V. 81, №4. P. 607-613.
63. Ferreira A.C.S. Nor-isoprenoids profile during port wine ageing—influence of some technological parameters / A.C.S. Ferreira, P.G. de Pinho // Anal. Chem. 2004. №513. P. 169-176.
64. Forlani G. *Magnaporthe oryzae* cell wall hydrolysate induces ROS and fungistatic VOCs in rice cell cultures / G. Forlani, A. Occhipinti, S. Bossi, C.M. Bertea, C. Varese, M.E. Maffei // J. Plant Physiol. 2011. V. 168, №17. P. 2041-2047.
65. Ustun O. Study of the essential oil composition of *Pinus sylvestris* from Turkey / O. Ustun, E. Sezik, M. Kurkcuoglu, K. H. C. Baser // Chem.Nat.Compd. 2006. V. 42, №1. P. 26-31.
66. Javidnia K. Constituents of the essential oil of *Scabiosa flavida* from Iran / K. Javidnia, R. Miri, A. Javidnia // Chem. Nat. Compd. 2006. V. 42, №5. P. 529-530.
67. Ozek G. Composition of essential oils from *Salvia anatolica*, a new species endemic from Turkey / G. Ozek, T. Ozek, K. H. C. Baser, E. Hamzaoglu, A. Duran // Chem. Natural Compd. 2007. V. 43, №6. P. 667-671.
68. Kivcak B. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Anthemis wiedemanniana* from Turkey / B. Kivcak, T. Mert, H. Saglam, T. Ozturk, M. Kurkcuoglu, K. H. C. Baser // Chem. Nat. Compd. 2007. V. 43, №1. P. 47-51.
69. Effmert U. Volatile mediated interactions between bacteria and fungi in the soil / U. Effmert, J. Kalderás, R. Warnke, B. Piechulla // J. Chem. Ecol. 2012. V. 38, №6. P. 665-703.

70. Conforti F. Comparative chemical composition, free radical-scavenging and cytotoxic properties of essential oils of six *Stachys* species from different regions of the Mediterranean Area / F. Conforti, F. Menichini, C. Formisano, D. Rigano, F. Senatore, N.A. Arnold, F. Piozzi // Food Chem. 2009. V. 116, №4. P. 898-905.
71. Sun S.-M. Volatile compounds of the green alga, *Capsosiphon fulvescens* / S.-M. Sun, G.-H. Chung, T.-S. Shin // J. App. Phycology. Online First™, 27 September 2011. DOI 10.1007/s10811-011-9724-x.
72. Zou C. *Bacillus megaterium* strain XTBG34 promotes plant growth by producing 2-pentylfuran / C. Zou, Z. Li, D. Yu // The Journal of Microbiology. 2010. V. 48. №4. P. 460-466.
73. Huber D.P.W. The role of terpene synthases in the direct and indirect defense of conifers against insect herbivory and fungal pathogens / D.P.W. Huber, J. Bohlmann // Multigenic and Induced Systemic Resistance in Plants. 2006. P. 296-313 (DOI: 10.1007/0-387-23266-4_13)
74. van Puyvelde L. Active principles of *Tetradenia riparia*. I. Antimicrobial activity of 8(14),15-sandaracopimaradiene-7 alpha,18-diol / L. van Puyvelde, S. Nyirankuliza, R. Panebianco, Y. Boily, I. Geizer, B. Sebikali, N. de Kimpe, N. Schamp // J. Ethnopharmacol. 1986. V. 17. P. 269-275.
75. Ashton F.M. Spike-rush (*Eleocharis spp.*): a source of allelopathic for the control of undesirable aquatic weeds / F.M. Ashton, J.M. Ditomasco, L.W.J. Anderson // J. Aquat. Plant Managem. 1984. V. 22. P. 52–56.
76. Inoue Y. Biphasic effects of geranylgeraniol, teprenone, and phytol on the growth of *Staphylococcus aureus* / Y. Inoue, T. Hada, A. Shiraishi, K. Hirose, H. Hamashima, S. Kobayashi // Antimicrob. Agent. Chemother. 2005. №49. P. 1770–1774.
77. Bazin M. Synthesis of oxysterols and nitrogenous sterols with antileishmanial and trypanocidal activities / M. Bazin, P.M. Loiseau, C. Bories, Y. Letourneux, S. Rault, L. El Kihel // Eur. J. Med. Chem. 2006. №41. P. 1109–1116.
78. Пида С.В. Алелопатичні особливості формування і функціонування симбіотичних систем *Bradyrhizobium sp.* (Lupinus) — Lupinus L. // Фізіологія рослин: проблеми та перспективи розвитку: збірник наук. праць у 2-х т. / Под. ред. В.В. Моргун. Киев: Логос. 2009. Т.1. С. 404-416.
79. Кірпенко Н.І. Механізми біотичного взаємовпливу прісноводних мікроводоростей. Автореф. дис.... д-ра биол. наук. Киев., 2011. 39 с.
80. Кирпенко Н. И. Компонентный состав экзометаболитов в культурах некоторых водорослей / Н.И. Кирпенко, Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова // Гидробиологический журнал. 2012. Т. 48. №1. С. 65-78.

E.A. Kurashov, Yu.V. Krylova, A.M. Chernova, G.G. Mitrukova

COMPONENT COMPOSITION OF LOW-MOLECULAR VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS OF *NUPHAR LUTEA (NYMPHAEACEAE)* AT THE BEGINNING OF VEGETATION

Chromatography-mass spectrometric analysis of essential oil of growing in Russia Nuphar lutea (separately for blades and petioles) has been carried out for the first time. 139 low-molecular volatile organic compounds (LMVOCs) were found and 122 of them were identified. Among LMVOCs of yellow water-lily (floating leaves and petioles) fatty acids (66% and 19% respectively), alcohols (11 and 50%) and esters (in 10%) predominated. The most abundant components were hexadecanoic acid (48.75 and 10.44%) and manool (1.63 and 44.79%). It is shown that the composition of LMVOCs of floating leaves (92 components) and their petioles (103 components) are very different (only 55 common substances). Particular attention is paid to the discussion on LMVOCs with marked biological and ecological functions.

Key words: *Nuphar lutea*, yellow water-lily, low-molecular volatile organic compounds, component composition, gas chromatography-mass spectrometry.

ИССЛЕДОВАНИЯ **АДАПТАЦИИ** флокулянтов ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА для очистки **ПРОМЫШЛЕННЫХ** СТОЧНЫХ вод на РОССИЙСКИХ нефтеперерабатывающих **ПРЕДПРИЯТИЯХ**

Работа посвящена очистке промышленных сточных вод и разделению нефтешламов Волгоградского нефтеперерабатывающего завода флокулянтами зарубежного производства. Сточные воды имеют различное происхождение, т.е. образованы в результате осуществления разных технологических процессов. Представлены результаты оценки эффективности очистки сточных вод, выявлены флокулянты с наилучшими показателями.

В.М. Осипов*, доктор технических наук, заместитель главного инженера по экологической и технической безопасности, МКП ДРСУ №1, г. Волгоград

В.Ф. Желтобрюхов, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности, ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный технический университет

Н.В. Колодницкая, кандидат технических наук, начальник отдела научных исследований ВРОНО «Экологическая академия»

Введение

Многолетний опыт работы авторов как в области синтеза и разработки технологии получения флокулянтов, так и в сфере их применения на очистных сооружениях (**ОС**) подтвердил, что только сочетание знаний физико-химических свойств флокулянтов, их эксплуатационных характеристик и характеристик обезвоживающего оборудования или сооружений позволяет подобрать эффективный реагент для конкретного вида осадка, сточной или природной воды.

*Адрес для корреспонденции: osipovvm@mail.ru

Широкое использование флокулянтов при очистке питьевой воды, канализационных стоков позволит значительно интенсифицировать технологические процессы, снизить затраты, улучшить условия труда, извлечь из промышленных стоков металлы (такие как цинк, медь, ртуть и др.).

К флокулянтам относятся природные и синтетические водорастворимые органические полимеры неионного, катионного, анионного или амфотеонного типа, способствующие эффективному отделению твердой фазы от жидкой. Добавка флокулянта нейтрализует заряд частиц осадка, связывая их в крупные прочные агрегаты, при этом происходит отделение коллоидно-связанной воды [1].

В зарубежной практике флокулянты используют уже более сорока пяти лет в процессе очистки сточных вод для интенсификации работы всевозможных фильтров, отстойников, механического оборудования, иловых площадок. Ведущими фирмами мира по разработке технологии получения и применения флокулянтов являются фирмы Великобритании, Японии, Германии, США, Франции и Финляндии.

В связи с тем, что более 30 % всех выпускаемых флокулянтов используется в сфере охраны окружающей среды (очистка природных, хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, обработка осадков [2]), работы в области синтеза, разработки технологии получения и применения флокулянтов стали одним из главных направле-

ний программ по охране окружающей среды. Коагуляционные свойства флокулянтов зависят от химического состава, т.е. от наличия соотношения и расположения в макромолекуле различных функциональных групп, молекулярной массы и степени разветвленности макромолекул, величины и знака заряда. Кроме того, свойства зависят от соотношения количества макромолекул различной молекулярной массы, структурных и химических неоднородностей полимерных цепей и некоторых других труднофиксируемых факторов. Вместе с тем, все перечисленные свойства в основном определяются двумя показателями, которые задаются разработчиками — химическим составом выбранных исходных мономеров (их соотношением в случае сополимеризации), а также технологическими особенностями проведения процесса синтеза флокулянтов. Что касается возможности регулировать свойства флокулянтов, то, несмотря на ограниченное количество мономеров, пригодных для получения синтетических водорастворимых флокулянтов, возможность модификации полимеров привела к созданию большого ассортимента таких продуктов с достаточно широким спектром эксплуатационных характеристик. С учетом этого практически каждая ведущая фирма, занимающаяся выпуском флокулянтов, представляет свой ассортимент, включающий не менее десятка марок.

А.В. Карпов, начальник отдела экологии, ООО ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка
О.А. Макаров, кандидат технических наук, директор, филиал ЗАО Индустриальный риск
Г.К. Лобачева, доктор химических наук, профессор кафедры Экология и природопользование, ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный университет

Современному потребителю фирмы предлагают флокулянты в различной выпускной форме. Это гелеобразные продукты, крошки, водные растворы и эмульсии (дисперсии) в органических растворителях. Вариант выпускной формы для той или иной марки флокулянта выбирается в зависимости от химических свойств сырья, технологии получения, условий и длительности хранения продукта, расстояния при доставке продукта потребителю. Каждый вариант выпускной формы флокулянтов имеет особенности, которые следует учитывать при приготовлении рабочих растворов.

Подбор марки флокулянта для решения определенной экологической задачи обычно предполагает работу с конкретным видом осадка или сточной воды. Однако, зная состав, знак и величину заряда макромолекулы флокулянта и его молекулярную массу, можно предсказать эффективность применяемого флокулянта в той или иной области.

Таблица 1

Результаты исследования эффективности очистки стоков

Дата	Вид стоков	№пробы	Содержание н/п, мг/дм³	ХПК, мг O_2/дм³	Содержание взвешенных в-в, мг/дм³	Наименование флокулянтов
Нормы для очищенных стоков			Не более 25	Не более 500	Не более 20	
16.02.2011	Нейтральные стоки ПК-116/2	1	558	230	184	Исходная проба
		2	58,5	170	22	Superfloc 498
		3	63	178	25	Superfloc 498 HMB
		4	211	81	20	Superfloc 494 VP
		5	51	178	9,7	Zetag 8160
18.02.2011	Сернисто-щелочные стоки РУ 213/3-1.2.	1	9,7	1056	13	Исходная проба
		2	7,7	771	8,4	Superfloc 498
		3	6,7	974	2,2	Superfloc 498 HMB
		4	4,1	974	3,3	Superfloc 494 VP
		5	3,7	771	7	Zetag 8160
22.02.2011	Стоки ЭЛОУ (на выходе из НО-212/2-1.2.)	1	148	276	65,45	Исходная проба
		2	15	162	30,5	Superfloc 498
		3	24	195	22	Superfloc 498 HMB
		4	37	122	16	Superfloc 494 VP
		5	49	138	26	Zetag 8160
05.03.2011	Нейтральные стоки ПК-116/2	1	423	843	129	Исходная проба
		2	60	280	53,5	Superfloc 498
		3	23	173	4,6	Superfloc 498 HMB
		4	34	156	4,3	Superfloc 494 VP
		5	31	181	28	Zetag 8160

Часть I

Ключевые слова: промышленные сточные воды, нефтепродукты, нефтешлам, флокулянт, очистка

Материалы и методы исследования

В феврале-марте 2011 г. в лабораториях Волгоградского нефтеперерабатывающего завода проведены исследования эффективности флокулянтов производства фирмы «Kemira» (Финляндия):

- для очистки сточных вод, поступающих с завода на ос;
- для разделения вновь образованных нефтешламов на ос.

Всего для исследований было предоставлено 3 образца флокулянтов производства вышеуказанной фирмы: Superfloc C 498, Superfloc C 498 HMB, Superfloc C 494 VP.

Для сравнения эффективности данных флокулянтов параллельно были проведены испытания с флокулянтами производства фирмы «BASF» — Zetag 8160 (для очистки сточных вод) и Zetag 8165 (для разделения вновь образованных нефтешламов), применяемыми в настоящее время на ос.

1. Исследования по очистке сточных вод.

Исходные сточные воды отбирались:

- нейтральные стоки — из приемной камеры ПК-116/2;
- сернисто-щелочные стоки — из резервуаров-усреднителей РУ-213/3-1.2;
- стоки электрообессоливающих установок (**ЭЛОУ**) — после нефтеотделителей НО-212/2-1.2.

Порядок проведения испытаний при очистке сточных вод:

1. анализ исходных сточных вод;
2. приготовление водных растворов флокулянтов с концентрацией 0,2 % масс.;
3. смешение раствора флокулянта с исходной сточной водой (интенсивное встряхивание 1-3 мин; дозировка флокулянта — 3 г/м^3;
4. отстаивание испытуемых проб в течение 0,5 ч при температуре 20-25 ^{0}С.
5. исследование средней части отстоявшихся «очищенных» стоков на содержание загрязнений (содержание нефтепродукта, взвешенных веществ, **ХПК**).

Результаты I а. Эффективность очистки стоков определялась по разности содержания нефтепродукта, взвешенных веществ и ХПК до и после испытаний.

Результаты исследования эффективности очистки стоков (нейтральных, сернисто-щелочных и ЭЛОУ) приведены в *табл. 1.*

По результатам проведенного исследования из флокулянтов производства фирмы «Kemira» выбраны наиболее эффективные - Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP.

Используемый в настоящее время флокулянт Zetag 8160 производства фирмы «BASF»,при равных условиях испытания (температура, время отстаивания, дозировка флокулянта), показал результаты по эффективности очистки стоков, сопоставимые с результатами эффективности флокулянтов Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP.

2. Исследования по разделению нефтешламов.

Проведены исследования по разделению нефтешлама с помощью этих же флокулянтов производства фирмы «Kemira». Для сравнения эффективности работы этих образцов флокулянтов был испытан используемый на узле разделения нефтешлама ос флокулянт фирмы «BASF» — «Zetag 8165».

Исходный нефтешлам отобрали из нефтеловушки 1-й очереди.

Испытания проводили в следующей последовательности:

1. анализ исходной пробы нефтешлама;
2. приготовление водных растворов флокулянтов с концентрацией 0,2 % масс.;
3. смешение раствора флокулянта с нефтешламом (подогретым до 60±5 ^{0}С) при дозировке флокулянта в количестве 0,25 кг/т, интенсивное перемешивание смеси;
4. отстаивание полученной смеси в течение 24 ч;
5. исследование нефтяной фазы по ТУ 0256-009-00148599-01.

Результаты I б. Определены основные показатели качества, предусмотренные техническими условиями. Полученные результаты представлены в *табл. 2.*

Результаты и их обсуждение

По результатам проведенного исследования из флокулянтов производства фирмы «Kemira» выбраны наиболее эффективные - Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP.

Используемый в настоящее время флокулянт Zetag 8165 производства фирмы «BASF»,при равных условиях испытания (температура, время отстаивания, дозировка флокулянта), показал результаты по эффективности разделения нефтешламов, сопоставимые с результатами эффективности флокулянтов Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP.

Таблица 2

Дата	№пробы	Содержание нефтепродукта, % масс.	Содержание воды, % мас.	Содержание взвешенных в-в, % масс.	Наименование флокулянтов
17.02.2011	16	25,2	67,2	7,6	Исходная проба
	17	33,5	62,5	4	Superfloc 498
	18	39,2	54,5	6,3	Superfloc 498 HMB
	19	43,9	50	6,1	Superfloc 494 VP
	20	31,2	64	4,8	Zetag 8165

Часть II

Материалы и методы исследования

В настоящее время на ос ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» производятся пусконаладочные работы и ввод в эксплуатацию установок по очистке стоков [3].

Эксплуатация установки очистки стоков ЭЛОУ показала, что с использованием неорганического коагулянта Аква-Аурат 30 и полиакриламидного катионного флокулянта Zetag 8160 не удается достичь требуемой степени очистки стоков. На выходе из импеллерных флотаторов по системе ЭЛОУ наблюдается вынос взвешенных веществ и повышенное содержание нефтепродуктов.

Цель проводимых исследований состояла в осуществлении проверки работоспособности флокулянтов Zetag 8160, Zetag 8180, 8165, 8185 и подбора доз неорганического коагулянта, а также в проведении обследования процесса очистки стоков.

Необходимо отметить, что лабораторные испытания флокулянтов проводились на горячих стоках ЭЛОУ, температура стоков была максимально приближена к температуре стоков в импеллерных флотаторах. Для очистки стоков ЭЛОУ тестировались флокулянты Zetag 8180, 8165, 8185 и 8160. Лучшие результаты показал флокулянт Zetag 8160.

В первый лабораторный стакан помещались стоки ЭЛОУ, отобранные после напорного нефтеотделителя в количестве 100 мл. Затем в стоки добавлялся рабочий раствор коагулянта Аква-Аурат 30 (3,2 % по Al_2O_3) в объеме 0,01 мл и производилось быстрое перемешивание в течении 5 с и последующее отстаивание в течение 60 с. Затем в стоки добавлялся органический флокулянт Zetag 8160 в виде 0,1 % раствора в объеме 0,3 мл на 100 мл стоков и производилось быстрое перемешивание в течении 5 с и последующее отстаивание в течение 60 с.

Во второй лабораторный стакан помещались стоки ЭЛОУ, отобранные после напорного нефтеотделителя в количестве 100 мл. Затем в стоки одновременно добавлялся рабочий раствор коагулянта Аква-Аурат 30 (3,2 % по Al_2O_3) в объеме 0,01 мл и флокулянт Zetag 8160 в виде 0,1 % раствора в объеме 0,3 мл на 100 мл стоков и производилось быстрое перемешивание (5 с) и отстаивание (60 с).

На *рис. 1* приведены визуальные данные по очистке стоков ЭЛОУ композицией реагентов Аква-Аурат 30+флокулянт Zetag 8160.

Для очистки стоков I и II коллекторов тестировались флокулянты Zetag 8180, 8165, 8185 и 8160. Все тестируемые флокулянты Zetag показали одинаковые результаты.

В лабораторные стаканы помещались стоки I и II коллекторов в количестве 100 мл. Затем в стоки добавляли рабочий раствор коагулянта Аква-Аурат 30 (3,2 % по Al_2O_3) в объеме 0,01 мл и производили быстрое пе-

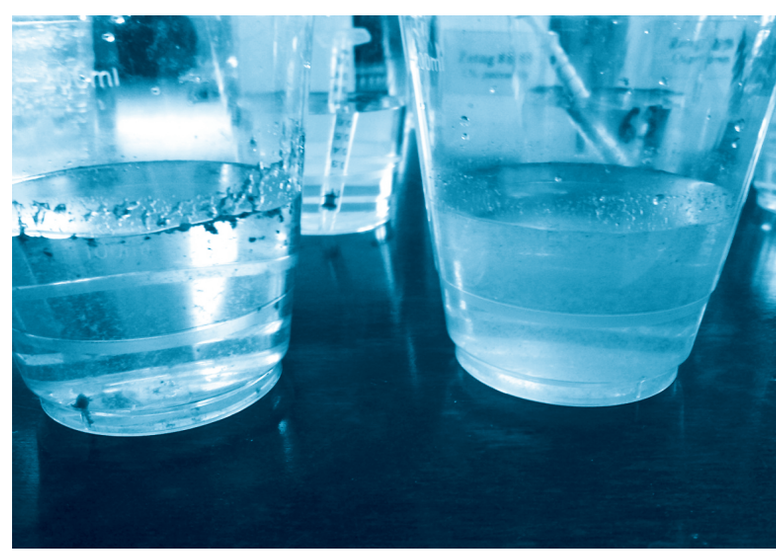


Рис. 1. **Очистка стоков ЭЛОУ (слева) при раздельном введении неорганического коагулянта и флокулянта (справа) при одновременном введении реагентов.**

ремешивание (5 с) с последующим отстаиванием (60 с). Затем в стоки добавлялись органические флокулянты Zetag в виде 0,1 % раствора в объеме 0,1 0,2 и 0,3 мл на 100 мл стоков и производились вышеописанные процедуры перемешивания и отстаивания.

Наилучшие результаты по прозрачности стоков и крупности флоккул были достигнуты при дозировке флокулянта 0,3 мл 0,1 % раствора на 100 мл стоков (3 г/м^3 по сухому флокулянту). На *рис. 2* приведены визуальные данные по очистке стоков I и II коллекторов композицией реагентов Аква-Аурат 30+флокулянт Zetag (3 г/м^3 по сухому флокулянту).

Рис. 2. **Очистка стоков композицией реагентов Аква-Аурат 30+флокулянт Zetag 8180 и 8185.**

Результаты и их обсуждение

При отборе проб стоков ЭЛОУ после напорного нефтеотделителя было выявлено следующее:

- рабочий раствор (3,2 % по $A1_20_3$) неорганического коагулянта Аква-Аурат 30 вводится в одну точку вместе с органическим флокулянтом Zetag 8160;
- неорганический коагулянт в результате гидролиза не успевает сформировать крупные хлопья гидроокиси алюминия и адсорбировать на них частицы загрязняющих веществ из стоков ЭЛОУ;
- на не полностью сформированный хлопок неорганического коагулянта сразу адсорбируются молекулы флокулянта, что приводит к формированию мелких флоккул с низкой адсорбционной емкостью по отношению к загрязняющим веществам;
- мелкие флоккулы обладают низкой механической прочностью и при попадании в зоны высокой турбулентности импеллерных флотаторов разрушаются, что приводит к выносу взвешенных веществ из импеллерных флотаторов и повышенному содержанию нефтепродуктов.

Заключение

В лабораториях проведены испытания по определению эффективности флокулянтов Superfloc C 498 HMB, Superfloc C 494 VP, Superfloc C 498 производства «Kemira» (Финляндия) для очистки сточных вод, поступающих на ос, и разделения нефтешламов.

По результатам экспериментов, проведенных при равных условиях и дозировке флокулянтов 3 г/м^3, наиболее эффективными для очистки стоков флокулянтами являются Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP. Используемый в настоящее время флокулянт Zetag 8160 производства фирмы «BASF», при равных условиях испытаний показал близкие результаты по эффективности очистки стоков.

По результатам экспериментов, проведенных при равных условиях и дозировке флокулянтов 0,25 кг/т, наиболее эффективными для разделения нефтешлама флокулянтами фирмы «Kemira» являются Superfloc 498 HMB и Superfloc 494 VP. Флокулянт Zetag 8165 фирмы «BASF»,при равных условиях испытаний показал результат, немногим худший по эффективности разделения нефтешламов.

Для снижения остаточной концентрации нефтепродуктов и взвешенных веществ после импеллерных флотаторов ЭЛОУ необходимо осуществлять раздельное введение неорганического коагулянта и флокулянта Zetag 8160.

Предлагается вводить неорганический коагулянт Аква-Аурат 30 перед напорными нефтеотделителями ЭЛОУ.

Необходимо оценить влияние добавки коагулянта на качество уловленного нефтепродукта в напорных нефтеотделителях ЭЛОУ, т.к. нефтепродукт после напорных нефтеотделителей поступает на повторную переработку в основные цеха завода.

В случае невозможности подачи неорганического коагулянта перед напорными нефтеотделителями ЭЛОУ из-за ухудшения

качества уловленного нефтепродукта возможно осуществление его подачи в одну из последних камер нефтеотделителя.

Для очистки стоков I и II коллекторов предлагается добавлять 0,1 л рабочего раствора коагулянта (3,2 % по $A1_2Oз$) на 1 м^3 стоков с последующим введением 3 г на 1 м^3 стоков флокулянта Zetag 8160.

Особо необходимо отметить, что любое лабораторное тестирование флокулянтов подтверждает правильность выбора марки флокулянта и не отражает промышленных условий использования флокулянта с учетом гидравлических, гидродинамических, температурных и других воздействий в аппаратах и сооружениях для очистки стоков. В связи с этим рекомендуем при вводе в эксплуатацию нового технологического оборудования изменять один параметр технологического процесса при постоянстве остальных параметров. Например, снизить расход флокулянта с 3 г/м^3 до 2-2,5 г/м^3 при постоянном уровне дозирования неорганического коагулянта и в течение двух недель оценить изменения процесса очистки сточных вод.

Литература

1. Лобачева Г.К. Синтез и применение флокулянтов для очистки промышленных стоков, содержащих СОЖ / Г.К. Лобачева, А.И. Гучанова, М.Ю. Платонов, А.А. Смирнов, О.П. Чадов, Т.Ю. Клопова, Н.Г. Киреева, Н.В. Колодницкая, И.Ж. Гучанова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. 2011. №5. С. 145-148.
2. Лобачева Г.К. Состояние поверхностных и подземных вод Волгоградской области и способы их защиты от загрязнения / Г.К. Лобачева, О.Г. Смотрова, И.Ж. Гучанова, А.И. Филиппова, Н.В. Колодницкая, В.И. Сметанин // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. 2012. №6. С. 101-109.
3. Лобачева Г.К. Природные геохимические барьеры — факторы предотвращения химического загрязнения подземных вод / Г.К. Лобачева, В.Ф. Желтобрюхов, Н.В. Колодницкая, В.М. Осипов, А.В. Карпов, О.А. Макаров, И.А. Гучанова, А.И. Филиппова, И.А. Полозова // Вода: химия и экология. 2012. №11. С. 3-9.

V.M. Osipov, V.F. Zheltobryukhov, N.V. Kolodnitskaya,
A.V. Karpov, O.A. Makarov, G.K. Lobacheva

STUDY OF ADAPTATION OF FOREIGN-MADE FLOCCULENTS FOR INDUSTRIAL WASTE WATER TREATMENT IN RUSSIAN REFINERIES

This article discusses industrial waste water treatment and oil sludge separation using foreign-made flocculents in the Volgograd refinery. The waste water is formed in various technological processes. Results of performance evaluation of waste water treatment are given and optimal flocculents are detected.

Key words: industrial waste water, oil products, oil sludge, flocculent, treatment

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ содержания хлорит- и гипохлорит-ионов в ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

Для избирательного фотометрического определения хлорит- и гипохлорит-ионов с пределом обнаружения 0,03-0,04 мг/л в питьевых водах, содержащих оксоанионы хлора, предлагается использовать редокс–индикатор метиленовый голубой. Относительная погрешность анализа не превышает 10 %. Рекомендуемая методика характеризуется достаточной избирательностью и низким пределом обнаружения; по сравнению с другими фотометрическими способами является менее затратной и более чувствительной; отличается от метода ионной хроматографии доступностью аппаратуры.

Введение

Согласно нормативным документам [1, 2] предусмотрено проведение регулярного контроля качества воды централизованных систем питьевого водоснабжения, содержащей остаточное количество «свободного» хлора (гипохлориты и хлор в свободном состоянии — не более 0,5 мг/л) и «суммарного» хлора («свободный» хлор и хлорамины — не более 1,2 мг/л). Вместе с тем, в регламенте не указано определение хлорит-ионов — продуктов обеззараживания вод, величина ПДК для которых составляет 0,2 мг/л.

С целью раздельного определения в питьевых водах низких содержаний гипохлорит- и хлорит–ионов наряду с методами ионной хроматографии [3, 4] и проточно–инжекционного анализа [5, 6] чаще всего используют фотометрические способы с применением таких органических реагентов как N,N'–диэтил–n–фенилендиамин, о–толидин, тирозин и др. [7-10]. Однако на избирательность определения хлорита и гипохлорита оказывают влияние сопутствующие продукты дезинфекции питьевых вод.

Среди индикаторных систем в титровании особое место занимают необратимые и деструктивные редокс-индикаторы, интерес к которым сохраняется весьма продолжительное время [11, 12].

К необратимым индикаторам относится метиленовый голубой (**МГ**) — наиболее доступный и заслуживающий внимания представитель фенотиазиновых красителей, поскольку способ его синтеза позволяет получить вещество с хорошим выходом и достаточной степенью чистоты [13, 14].

Нами даны теоретические обоснования и исследована избирательность фотометрического определения оксоанионов хлора с использованием редокс–индикаторов, в том числе с применением МГ [15]. Однако практическое использование таких редокс–реакций оставалось не реализованным.

Е.В. Наянова*, магистрант, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Г.М. Сергеев, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

*Адрес для корреспонденции: lenochka_nayanov@mail.ru

Целью настоящей работы являлось применение МГ в качестве необратимо окисляющегося редокс–индикатора для избирательного фотометрического определения низких содержаний хлорит– и гипохлорит–ионов в питьевых водах.

Е.В. Елипашева,
кандидат химических наук, старший преподаватель, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
П.Н. Куликов,
аспирант, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Материалы и методы исследования

МГ (98 % основного вещества) был очищен перекристаллизацией из 0,1 М раствора HCl, затем дважды промыт бидистиллированной водой и высушен на воздухе. Исходный ($2{,}5\cdot10^{-5}$ М) раствор МГ хранили в темной посуде не более 4-5 сут. с момента приготовления. Спектры поглощения растворов МГ соответствовали литературным данным [16, 17].

Для приготовления первичных стандартных растворов гипохлорит- и хлорит-ионов (5 мг/л) использовали реактивы NaClO «х.ч.» и $Ca(ClO_2)_2\cdot3H_2O$ «ч.д.а.». Вторичные растворы более низких концентраций были приготовлены разбавлением первичных растворов непосредственно перед опытом.

Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-46 при длинах волн 600 нм (величина молярного коэффициента светопоглощения ε $4{,}5\cdot10^4$моль$^{-1}\cdot$см$^{-1}\cdot$л) и 670 нм (ε $3{,}3\cdot10^4$моль$^{-1}\cdot$см$^{-1}\cdot$л), соответственно, для слабокислых (pH 5-6) и сильнокислых (1 М H_2SO_4) сред. Принимая во внимание большие значения ε, использовали кюветы с толщиной поглощающего слоя 1мм для того, чтобы относительное изменение величины оптической плотности ($\Delta A/A_0$, где $\Delta A = A_0 - A_{исс}$) было наибольшим при незначительном изменении концентрации аналита, который обесцвечивает индикатор.

Реакционную способность хлорит- и гипохлорит-ионов по отношению к МГ оценивали, используя в расчетах относительное количество (α) вступившего в реакцию индикатора: $\alpha = \Delta A/A_0$, где A_0 — разность оптических плотностей «холостой» пробы и исследуемого раствора [18]. С увеличением содержания оксоанионов хлора значения ΔA и, следовательно, α закономерно возрастают. Соотношение между параметром α и концентрацией аналита описывается в общем случае уравнением линейной регрессии: $\alpha = (a \pm \Delta a)\cdot C + (в \pm \Delta в)$.

Относительная погрешность не отличается от известных в фотометрии [7] и не превышает 10 %. Пределы обнаружения искомых аналитов рассчитывали по 3s-критерию; нижняя граница определяемых содержаний отвечала величине относительного стандартного отклонения $s_r = 0{,}33$ [19].

Методика раздельного фотометрического определения хлорит- и гипохлорит-ионов

1. Вначале определяют содержание ClO_2^--ионов при pH 5-6 (HCl). Для построения градуировочных зависимостей в герметично закрывающиеся стеклянные бюксы вместимостью 10-15 мл помещают 8 мл раствора, содержащего ClO_2^--ионы заданной концентрации; затем 2 мл $2{,}5\cdot10^{-5}$ М раствора МГ и с помощью микродозатора 10 мкл 0,1 М раствора HCl до pH 5-6; содержимое бюксов тщательно перемешивают. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при 600 нм; раствором сравнения является «холостая» проба, не содержащая искомого аналита.

Таблица 1

Условия и диапазоны фотометрического редокс–определения хлорит- и гипохлорит-ионов (n = 3; P = 0,95)

Оксоанионы хлора	Условия определения		Диапазоны концентраций, мг/л	Параметры градуировочных зависимостей *		Пределы обнаружения, мг/л
	pH (кислота)	λ, нм		a±Δa	в±Δв	
Хлорит	5-6(HCl)	600	0,07-0,7 0,7-2	0,1±0,01 (3,5±0,2)·10^{-2}	- (5,2±0,4) ·10^{-2}	0,03
	1М раствор H_2SO_4	670	0,07-0,7 0,7-2	(9,6±0,7) ·10^{-2} (2,0±0,1) ·10^{-2}	- (8,2±0,6) ·10^{-2}	0,04 -
Гипохлорит	1М раствор H_2SO_4	670	0,08-0,9 0,9-2	(8,3±0,5) ·10^{-2} (4,1±0,2) ·10^{-2}	- (3.8±0,3)· 10^{-2}	0,03 -

* $\alpha = (a \pm \Delta a)\cdot C + (в \pm \Delta в)$, где $\alpha = \Delta A/A_0$, $\Delta A = A_0 - A_{исс}$; C, мг/л.

Таблица 2

Результаты определения гипохлорит- и хлорит-ионов (средние значения, мг/л) в питьевых водах различными методами (n = 5; P = 0,95)

Питьевая вода	Гипохлорит- ионы		Хлорит- ионы	
	Редокс-фотометрия	Методика ГОСТ	Редокс-фотометрия	Ионная хроматография
Централизованные системы питьевого водоснабжения различных районов Нижнего Новгорода				
Советский	0,12±0,02	0,12±0,01	0,11±0,02	0,09±0,01
Сормовский	0,10±0,02	0,09±0,01	0,06±0,01	0,06±0,01
Канавинский	0,07±0,01	0,08±0,01	0,08±0,01	0,07±0,01
Нижегородский	0,08±0,01	0,08±0,01	0,08±0,01	0,10±0,01
Приокский	0,08±0,01	0,10±0,02	0,07±0,01	0,07±0,01
Артезианские скважины Нижегородской области				
г. Саров	0,04±0,01*	0,04±0,01	0,06*±0,01	0,07±0,01
п.г.т. Ковернино	0,05±0,01*	0,06±0,01	0,04*±0,01	0,05±0,01
г. Богородск	<0,04	0,03±0,01	<0,03	<0,03
г. Арзамас	<0,04	0,03±0,01	<0,03	<0,03

*рассчитано с использованием метода добавок

При анализе вод поступают аналогично, за исключением того, что вместо 8 мл стандартного раствора аналита в бюкс помещают такой же объем исследуемой пробы. Вычисление массовой концентрации хлорита проводят с использованием соответствующей градуировочной функции. В этих условиях определение ClO_2^--ионов достаточно избирательно. Допустимое кратное массовое отношение других оксоанионов хлора (ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-) составляет 1:30.

2. Изложенные выше процедуры повторяют в среде 1 М раствора H_2SO_4. Измеряют оптическую плотность при 670 нм. Далее для установленной ранее концентрации ClO_2^--ионов рассчитывают величину α, отвечающую условиям последующего определения ClO^--ионов (1 М раствор H_2SO_4). Результаты измерения оптической плотности в среде 1 М раствора H_2SO_4 (670 нм) позволяют рассчитать величину $\alpha_\Sigma = \alpha_{ClO^{2-}} + \alpha_{ClO^-}$.

3. По значению параметра $\alpha_{ClO^-} = \alpha_\Sigma - \alpha_{ClO^{2-}}$ вычисляют массовую концентрацию гипохлорит-ионов. Условия и диапазоны фотометрического редокс–определения хлорит- и гипохлорит-ионов приведены в *табл. 1.*

Изменение характера функциональных зависимостей имеет место для содержания хлоритов (гипохлоритов) 0,7-0,9 мг/л, что отвечает приблизительно трехкратному молярному избытку определяемых ионов по отношению к количеству редокс–индикатора. По–видимому, избыточное (по сравнению со стехиометрическим) количество окислителя (хлорита или гипохлорита) расходуется на «доокисление» продуктов реакции, образовавшихся на первой стадии. В таких процессах могут участвовать и не полностью восстановленные формы определяемого окислителя. Можно предположить, что используемые нами окислительно–восстановительные реакции протекают многоступенчато, что характерно для многих веществ [20] и является скорее правилом, чем исключением в случае органических или комплексных соединений.

С целью оценки правильности полученных данных использовали методику ГОСТ [1] для определения гипохлоритов титрованием анализируемых образцов раствором метилового оранжевого.

Достоверность значений концентраций хлоритов проверяли методом ионной хроматографии [21]. Условия эксперимента и способы расчета содержаний аналитов по ранее предложенным методикам приведены в указанной литературе.

Результаты и их обсуждение

Отбор проб воды из разводящих сетей централизованного водоснабжения различных районов г. Нижнего Новгорода и артезианских скважин Нижегородской об-

Таблица 3

Сравнительная оценка методов определения гипохлорит- и хлорит-ионов

Метод	Диапазоны концентраций, мг/л		Особенности метода
	Гипохлорит	Хлорит	
Титриметрия [1]	0,05-5	-	Наличие конкурирующих реакций; большой объем пробы (≥100 мл); субъективная оценка изменения цвета раствора; норматив относит. погрешности 25-30 %
Ионная хроматография [2]	-	0,02-0,1	Дорогостоящая аппаратура; влияние матричного состава образца; норматив относит. погрешности 45 %
Фотометрия с МГ	0,08-2	0,07-2	Унифицированность методики для гипохлорит- и хлорит-ионов; высокая избирательность; относ. погрешность не более 10 %

Примечание: 1 — ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора;
2 — НДП 10.1:2:4.67-2000. Методика выполнения измерений хлоритов и хлоратов методом ионной хроматографии в питьевых, природных и сточных водах и технологических растворах. Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА».

ласти осуществляли с учетом известных рекомендаций [22, 23] в период с ноября 2011 г. по февраль 2012 г.

Имеет место хорошая сходимость результатов анализа независимыми методами (*табл. 2*). Максимальное содержание гипохлорит- и хлорит-ионов в контролируемых источниках питьевой воды составляет 0,12 мг/л, что не превышает величины ПДК. Концентрация указанных аналитов меньше в воде артезианских скважин, которая не подвергалась дезинфекции хлорирующими реагентами. Для таких вод наличие небольших количеств гипохлорита и хлорита объясняется, по-видимому, их загрязнением поверхностными водами.

Сравнительная оценка рекомендуемых нормативными документами методов и предлагаемого способа определения хлорит- и гипохлорит- ионов представлена в *табл. 3*. В качестве комментария к этой таблице можно отметить следующее. При титровании гипохлоритов необходимо строго контролировать кислотность среды, т.к. возможна конкурирующая реакция: $ClO_2^- + Cl^- + 4 H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O$ (pH< 2) [11].

Если титруют суммарный остаточный хлор, то кроме основных могут иметь место следующие побочные реакции: $ClO_2^- + 4H^+ + 4 I^- = 2 I_2 + Cl^- + 2H_2O$ (время после приготовления реакционной смеси более 5 мин); $ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ = 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$ (pH< 3) [11].

Определение низких содержаний каждого из оксоанионов хлора в присутствии матричных компонентов методом ионной хроматографии представляет собой сложную задачу [24-26]. Чаще всего прибегают к масс–спектрометрическому детектированию хлорсодержащих производных; при этом необходимо использовать высокоэффективные колонки.

Отличительной особенностью предлагаемого нами фотометрического способа является хорошая избирательность, низкие пределы обнаружения и небольшая величина относительной погрешности анализа.

Заключение

Для избирательного фотометрического определения хлорит- и гипохлорит-ионов с пределом обнаружения 0,03–0,04 мг/л в питьевых водах предлагается использовать редокс–индикатор МГ.

Выполнен анализ вод централизованных систем питьевого водоснабжения различных районов Нижнего Новгорода и артезианских скважин Нижегородской области. Показано, что в период наблюдений содержание хлоритов и гипохлоритов не превышает значений, установленных нормативными документами. Относительная погрешность анализа не более 10 %. Достоверность данных подтверждена сравнением с результатами, полученны-

ми с использованием методов титрования и ионной хроматографии.

Предлагаемая фотометрическая методика по пределу обнаружения является конкурентноспособной с известными способами, отличаясь доступностью реактивов и оборудования для лабораторий любого уровня, хорошей избирательностью и небольшой величиной относительной погрешности.

Литература

1. Государственный контроль качества воды. Справочник ТК по стандартизации М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 776 с.
2. СанПин 2.1.4. 1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.
3. Jackson P.E. Advances in the determination of inorganic ions in potable waters by ion chromatography / Jackson P.E., Chassanial K. //J. Environ. Monit. 2002. V. 4. №1. P.10-15.
4. Binghui Z., Zhixiong Z., Jin Y. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection / Binghui Z., Zhixiong Z., Jin Y. // J. Chromatogr. A, 2000.V. 1118. №1. P. 106-110.
5. March J.G. A green method for the determination of hypochlorite in bleaching products based on its native absorbance / March J.G., Simonet B.M. // Talanta. 2007. V. 73. №2. P.232-236.
6. Ohura H. Simultaneous potentiometric determination of ClO^-, ClO_2^- and ClO_3^-, HClO by flow injection analysis using Fe(III) — Fe(II) potential buffer / Ohura H., Imato T. // Talanta. 2004. V. 49. №5. P. 1003-1005.
7. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / Марченко З., Бальцежак М. М.: Бином, 2007. 711 с.
8. Kahg C. A novel, simple and sensitive resonance scattering spectral method for determination of chlorite in water by means of rhodamine B / Kahg C., Jiang Z., Xi Dan–li, He Xing–can // J. Environ. Sci. 2006. V. 18. №5. P.1000-1003.
9. Marilia P. Alternative spectrophotometric method for standardization of chlorite aqueous solutions / Marilia P., Heldiane S.S., Aline O.M., Carla M.N.A., Mercal P. // Analyt. Chim. Acta. 2007. V. 585. №2. P. 361-365.
10. Нараяна Б. Простой спектрофотометрический метод определения гипохлорита с помощью тионина / Нараяна Б., Мендалин М., Випин К., Среекумар Н.В., Чериан Т. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60.№8. С. 798–801.
11. Кольтгоф И.М. Объемный анализ. Т. III. Практическая часть. Методы окисления — восстановления / Кольтгоф И.М., Белчер З., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. М.: Госуд. научно-техн. изд-во химич. лит-ры, 1961. 840 с.
12. Индикаторы / Под ред. Бишопа Э. М.: Мир, 1976. Т. 2. 448 с.
13. Гордон П. Органическая химия красителей / Гордон П., Грегори П. М.: Мир. 1987. 344 с.
14. Воронцов И.И. Производство органических красителей. М.: Госуд. научно-технич. изд-во химич. лит-ры, 1962. 544 с.
15. Елипашева Е.В. Теоретическое обоснование и исследование избирательности фотометрического определения оксоанионов хлора с использованием редокс–индикаторов / Е.В. Елипашева,

Е.В. Наянова, П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, В.П. Сергеева // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. №1. С. 75-83.
16. Ghasemi J.B Association equilibrium of methylene blue by spectral titration and chemometrics analysis: thermodynamic study / Ghasemi J.B., Milodi M. // J. Chinece Chem. Soc. 2009. V.5 6. №3. P.459-468.
17. Singhal G.S. Changes in the absorption spectrum of methylene blue with pH / Singhal G.S., Rabinowitch E. // J. Chem. 1967. V. 71. №10. P. 3347-3349.
18. Сергеев Г.М. Избирательное экстракционно-фотометрическое редокс определение низких концентраций серы (IV), селена (IV), теллура(IV) и мышьяка (III) / Г.М. Сергеев, Е.В. Шляпунова, М.А. Позднякова // Журн. аналит. химии..2007. Т. 62. №5. С. 465-472.
19. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
20. Терни Т. Механизм реакций окисления–восстановления. М.: Мир, 1968. 238 с.
21. Елипашева Е.В. Ионохроматографическое определение некоторых токсичных ионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и природных водах / Е.В. Елипашева, Т.В. Максимова, П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев // Вода: химия и экология. 2011. №1. С. 61-65.
22. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 243 с.
23. Другов Ю.С. Экспресс–анализ экологических проб: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.Г. Муравьев, А.А. Родин. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 424 с.
24. Richardson S.D. Identification of new drinking water disinfection by – product from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine / Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V., Collette T.W., Schenek K.V., Lykins B.W., Rav–acha C., Glezer V. // Water, Air and Soil Pollnt. 2000. V. 123. №1 -4. P. 95-102.
25. Garcia–Villanova R.J. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins /Garcia–Villanova R.J., Dantas Leite M.V.O., Hernandez Hierro J.V, de Castro Alfageme S., Hernandez Gareia C. // Sci. Total Environ. 2010. V. 408. №12. P. 2616-2620.
26. Richardson S.D. Disinfection by products and other emerging contaminants in drinking water // Trends Analyt. Chem. 2003. V. 22. №10. P. 666-684.

E.V. Nayanova, G.M. Sergeev, E.V. Elipasheva, P.N. Kulikov

PHOTOMETRIC CONTROL OF CHLORITE AND HYPOCHLORITE ION CONTENT IN DRINKING WATER

Using redox indicator methylene blue is offered for elective photometric determination of chlorite and hypochlorite ions with detection limits 0.03-0.04 mg/L for drinking water containing chlorine oxo anions. Relative error of the analysis does not exceed 10%. Recommended method is characterized by sufficient selectivity factor, low detection limits in comparision with other photometric methods and also is cost-efficient and more sensitive.

Key words: chlorite and hypochlorite ions, photometric determination, methylene blue, drinking water analysis

ОСВЕТЛЕНИЕ сапонит-содержащей СУСПЕНЗИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ

На основании измерений дзета-потенциала и размера частиц показано, что применение соли на основе двухвалентного катиона металла ($MgCl_2$) ускоряет процесс осветления сапонит-содержащей пульпы. Подобран оптимальный режим осветления, рассчитана скорость процесса седиментации частиц твердой фазы.

Введение

В 2002 г. в 100 км к северо-востоку от г. Архангельска началась опытно-промышленная разработка трубки «Архангельская» месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова. В процессе обогащения кимберлитовых руд песчано-глинистые пустые породы в обводненном состоянии направляются в хвостохранилище, где ежегодно складируется до 1 млн. т отходов. Вместе с тем, особенностью этого месторождения алмазов является значительное содержание в породах слагающих трубку глинистого минерала — сапонита. По данным ФГУП ВИМС (Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского) [1], приведенным за 2008-2010 гг. минеральный состав частиц суспензии, составляющих твердую фазу, характеризуется наличием следующих компонентов: непосредственно сапонита 63 %, кварца 10 %, доломита 10 %. Содержание остальных минералов (хлорит, гематит, кальцит, апатит и пр.) не превышает 2-3 %.

А.С. Тутыгин*, заведующий лабораторией, старший преподаватель кафедры композиционных материалов и строительной экологии, ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

А.А. Шинкарук, кандидат химических наук, доцент кафедры строительной механики и сопротивления материалов, ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

*Адрес для корреспонденции: tutygin@narfu.ru

Сапонит представляет собой глинистый минерал, слоистый силикат из группы монтмориллонита, который характеризуется следующим элементным составом: $(Ca_{05},Na)_{03}(Mg,Fe)_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2\times4H_2O$ [2] и обладает свойствами бентонитов. Это ценное минеральное сырье многоотраслевого использования: природный сорбент, обладает высокими адсорбционными ионообменными, каталитическими и фильтрационными свойствами.

Вместе с тем, при промышленной разработке месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова значительное содержание сапонита в сопутствующих породах вызывает определенные трудности, связанные с использованием оборотной воды. Данный факт вызван низкой скоростью осветления оборотной воды (до 0,1 см/сут) [3] и быстрым заполнением накопителя отходов обогащения (хвостохранилища). Следовательно, осветление сапонит-содержащей суспензии является важной задачей как для рационального использования водных природных ресурсов алмазодобывающей технологии, так и для выделения богатого сапонитом осадка — сырья для индустрии стройматериалов.

В исследованиях [3-6] показано, что процесс осветления оборотной воды (выделение твердой сапонит-содержащей фазы) подчи-

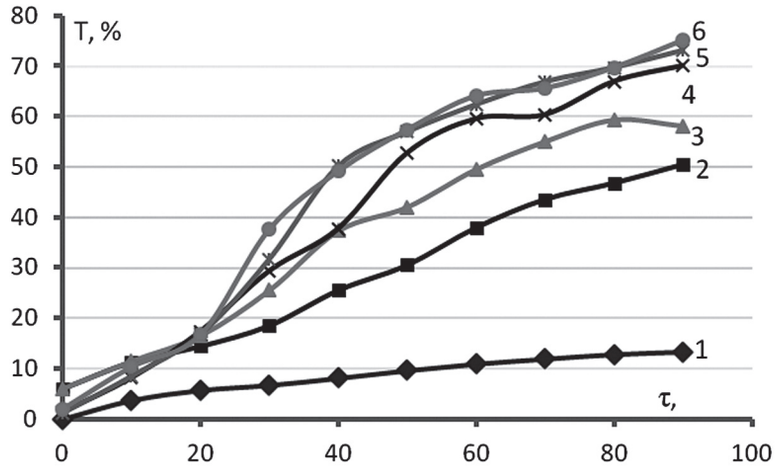


Рис. 1. **Изменение коэффициента пропускания Т (%) суспензии во времени (т) при добавлении $MgCl_2$ с концентрациями в реакционной среде (моль/л): 1 — холостой опыт, 2 — $2,5\times10^{-3}$; 3 — $5,0\times10^{-3}$; 4 — $1,0\times10^{-2}$; 5 — $1,5\times10^{-2}$; 6 — $2,0\times10^{-2}$.**

няется классическим законам электролитной коагуляции, причем в качестве противоионов (ионов, вызывающих укрупнение и седиментацию частиц) необходимо использовать положительно заряженные частицы. Однако исследования [6] показали, что максимальная степень осветления суспензии при использовании однозарядных ионов (H^+, Na^+) достигает 67 %.

В рассматриваемой системе быстрое укрупнение частиц дисперсной фазы и их последующее оседание определяется величиной электрокинетического потенциала (ζ-потенциала), который, в свою очередь, характеризует электростатический барьер, препятствующий нарушению седиментационно-диффузного равновесия системы. Поэтому целью настоящих исследований явилось изучение влияния вводимых в реакционную среду двухзарядных положительных противоионов на величину ζ-потенциала, агрегативную устойчивость частиц дисперсной фазы и степень ее выделения (степень осветления сапонит-содержащей суспензии).

Для проведения экспериментов в качестве добавляемого электролита использовали раствор $MgCl_2$. Выбор данного электролита связан с тем, что водные растворы этой соли не подвержены процессу гидролиза, и, следовательно, расчетная концентрация противоионов (Mg^{2+}), вводимая в систему, не требует учета потерь реакционных частиц на побочно протекающие химические трансформации. Кроме того, в работе [3] указано, что хлорид магния является эффективным осветлителем.

А.М. Айзенштадт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой композиционных материалов и строительной экологии, ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

М.А. Фролова, кандидат химических наук, доцент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

На первом этапе исследований путем измерения динамики изменения мутности раствора [6,7] при внесении в систему различного количества соли $MgCl_2$ определили оптимальную концентрацию последнего, добавление которой вызывает нарушение седиментационно-диффузного равновесия в реакционной среде. Оптические характеристики суспензии фиксировались на спектрофотометре СФ 2000 при длине волны λ = 460 нм, т.к. коллоидные системы, подчиняясь закону Релея, значительно рассеивают коротковолновую часть спектра.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем: исходную сапонит-содержащую суспензию разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1:500; готовили раствор $MgCl_2$ с концентрацией 1 моль/л; отбирали 50 мл разбавленной суспензии и добавляли в нее 0,125 мл одномолярного раствора $MgCl_2$ для получения концентрации электролита в реакционной среде 0,0025 моль/л; затем в течение 30 с тщательно перемешивали раствор, устанавливали кювету с образцом в спектрофотометр и фиксировали значение коэффициента пропускания (**Т**).

Повторяли опыт для концентраций раствора $MgCl_2$ в исследуемой суспензии 0,005; 0,010; 0,015; 0,020 моль/л. Кроме того, параллельно определяли оптические характеристики исходной суспензии (холостой опыт). Температура исследуемых растворов была практически постоянна и имела значение 20±2 ^{0}C.

График функциональной зависимости $T = f(\tau)$, построенный по экспериментальным данным для серии экспериментов с добавлением разных концентраций $MgCl_2$, приведен на *рис. 1.*

По характеру представленных на *рис. 1* зависимостей можно сделать вывод о том, что добавление к суспензии сапонита раствора соли $MgCl_2$ значительно увеличивает скорость седиментации частиц твердой фазы, причем эффективное время действия электролита во всех сериях эксперимента составляет 80-90 мин. В случае однозарядных ионов H^+ и Na^+ [6] данный параметр составил 120 и 150 мин, соответственно.

Полученные данные, представленные на *рис. 1*, позволяют сделать вывод о том, что при времени выдержки суспензии 90 мин оптимальная концентрация электролита в суспензии составляет 0,015 моль/л, поэтому для последующих экспериментов использовали указанную концентрацию.

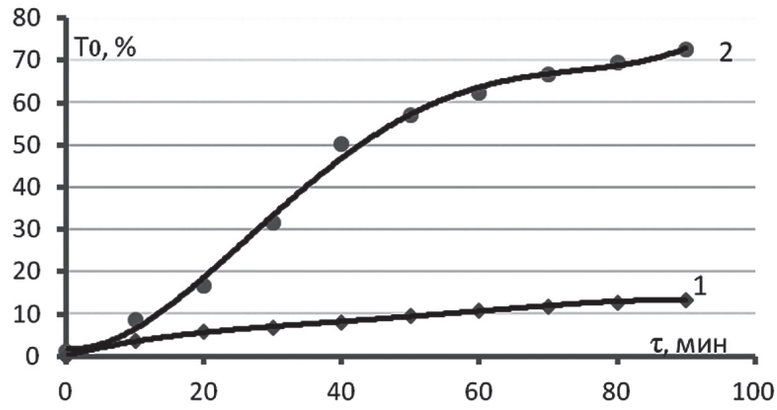


Рис. 2. **Степень осветления в зависимости от времени выдержки реакционной смеси: 1 — при добавлении раствора $MgCl_2$ (0,015 моль/л); 2 — холостое испытание.**

Степень осветления суспензии рассчитывали по величине относительного изменения коэффициента пропускания (T_0), которую определяли по следующему выражению:

$$T_0 = \frac{T_\tau - T_1}{T_{max} - T_1} 100\%, \quad (1)$$

где $T\tau$ — значение коэффициента пропускания при времени выдержки суспензии τ;
T_1 — значение коэффициента пропускания в начальный момент времени;
T_{max} — максимально возможное значение осветления ($T_{max} = 1$).

Данные, представленные на *рис. 2*, показывают, что за 90 мин эксперимента степень осветления исследуемой суспензии при концентрации электролита 0,015 составляет 75 %. (в сравнении с результатами [6] для H^+ — 67 %, для Na^+ — 48 %). В холостом испытании за этот период времени степень осветления суспензии не превысила 13 %.

Экспериментальные данные позволили рассчитать скорость осветления суспензии ($V = dT/d\tau$). С этой целью была проведена аппроксимация полученных зависимостей (*рис. 2*) различными математическими функциями. Это позволило установить, что наиболее адекватно экспериментальные данные описываются полиномом четвертой степени:

Т.А. Махова, кандидат химических наук, доцент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

М.П. Боброва, лаборант-исследователь, студентка ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

$$T_0 = a1 \cdot \tau^4 + a2 \cdot \tau^3 + a3 \cdot \tau^2 + a4 \cdot \tau + b. \quad (2)$$

В *табл. 1* приведены значения коэффициентов данного уравнения для холостых испытаний и испытаний с оптимальной концентрацией электролита.

Производная выражения (2) по времени представляет собой текущую скорость процесса осветления суспензии. Данные, приведенные на *рис. 3*, показывают, что максимальная скорость осветления суспензии при введении электролита имеет значение 1,31 $мин^{-1}$, которое достигается уже через 30 мин после введения 0,015 моль/л $MgCl_2$. К временному интервалу 90 мин скорость процесса осветления суспензии практически равна нулю, что свидетельствует о завершении седиментации частиц в данных условиях. В отличие от этого, результаты расчета текущей скорости самопроизвольного осветления суспензии показали практически равномерное увеличение данного параметра, который достигает своего максимума к 90 мин эксперимента (1,05 $мин^{-1}$).

Параллельно проводимым экспериментам по осветлению исследуемой суспензии методами измерения динамического и электрофоретического светорассеяния на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала DelsaNano определяли размер частиц (диаметр, *D*) и величину ζ-потенциала. Протоколы испытаний приведены на *рис. 4* и 5. Полученные экспериментальные результаты представлены в *табл. 2*.

Экспериментальные результаты, представленные на *рис. 3* и в *табл. 2*, на наш взгляд, хорошо согласуются. Так, абсолютная величина дзета-потенциала частиц дисперсной фазы исследуемой суспензии имеет значение меньше чем 35 мВ. Для большинства золей это значение потенциала является критическим, т.е. если $\zeta > |35|$ мВ, то коагуляция не наблюдается. Коагуляция в коллоидных системах наступает значительно раньше, чем золь достигает изоэлектрического состояния (ζ-потенциала равен нулю) и идет тем быстрее, чем ниже значения дзета-потенциала [7, 8].

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнения (2)

Концентрация электролита, моль/л	Коэффициенты				
	a1	*a2*	*a3*	*a4*	*b*
0 (холостой опыт)	-4×10^{-7}	9×10^{-5}	$-6{,}7\times10^{-3}$	$34{,}9\times10^{-2}$	1,06
0,015	6×10^{-6}	-12×10^{-4}	$68{,}9\times10^{-3}$	$-19{,}9\times10^{-2}$	3,49

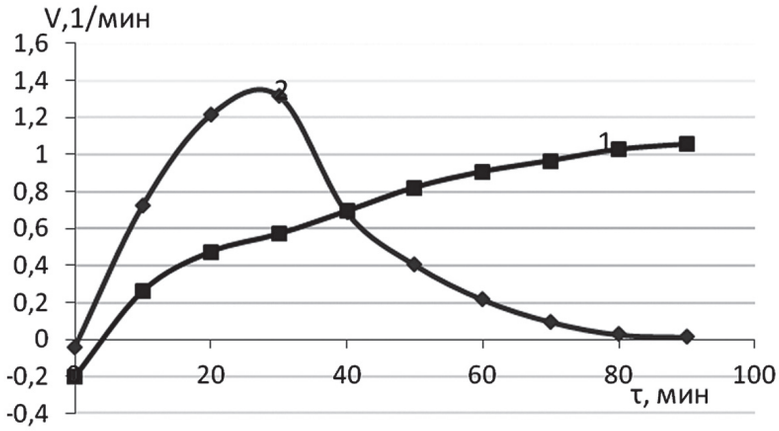


Рис. 3. **Изменение скорости седиментации во времени при добавлении раствора $MgCl_2$: 1 — холостые испытания; 2 — при добавлении раствора $MgCl_2$ (концентрация 0,015 моль/л).**

В нашем случае сапонит-содержащие частицы, имея поверхностный заряд порядка ζ = -20 мВ, способны самопроизвольно укрупняться, преодолевая электростатический барьер за счет сил взаимного притяжения. Однако данный процесс протекает с невысокой скоростью. Добавление электролита вызывает резкое уменьшение величины поверхностного заряда частиц.

Частицы достигают практически изоэлектрического состояния ζ = — (7÷10) мВ, что вызывает значительное увеличение их размера за первые 30 мин и, как следствие, ускорение процесса осветления суспензии. При этом необходимо заметить, что индекс полидисперсности исходной суспензии значительно повышается после добавления в нее электролита, что может свидетельствовать о наличии в системе как крупных, способных быстро седиментировать, образований, так и не больших по размерам частиц, для которых характерна медленная седиментация. Следует обратить внимание на факт, связанный с наличием максимума размера частиц при 30 мин. На наш взгляд, это можно объяснить значительным уменьшением частичной концентрации раствора, что, в свою очередь, приводит к уменьшению контактов между частицами, приводящих к их укрупнению.

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать истинную скорость седиментации частиц (U) исследуемой суспензии. Так, исходя из классических положений теории седиментационной устойчивости коллоидных систем [7, 8] и учитывая, что суспензии с достаточно большими частицами являются кинетически неустойчивыми образованиями можно записать

$$U = \frac{2D^2(d - d_0)g}{27\eta}, \quad (3)$$

где D — диаметр частицы;

g — ускорение силы тяжести;

d и d_0 — плотности сапонит-содержащей глинистой частицы и воды ($0{,}998\times10^3$ кг/м^3) [9];

η — вязкость дисперсионной среды ($1{,}005\times10^{-3}$Па·с [10]).

Плотность вещества дисперсной фазы определяли после его предварительного выделения, высушивания и размола на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 до размера 1 мкм стандартным методом [11]. Так, плотность сапонит-содержащей твердой фазы составила $2{,}555\times10^3$ кг/м^3.

Таблица 2

Значения ζ-потенциала и размера частиц суспензии

Концентрация электролита, моль/л	Время выдержки, мин	ζ-потенциала, мВ	D, нм	Индекс полидисперсности
0	0	-20,62	2300±100	0,891
	30	(-16,78)÷(-19,27)		0,750
	60			0,690
	90		2500	0,653
	120		2700	0,611
0,015	0	-20,35	2700	0,641
	30	(-6,71)÷(-10,36)	5200	1,484
	60		3600	0,985
	90		3600	0,928
	120		3700	0,991

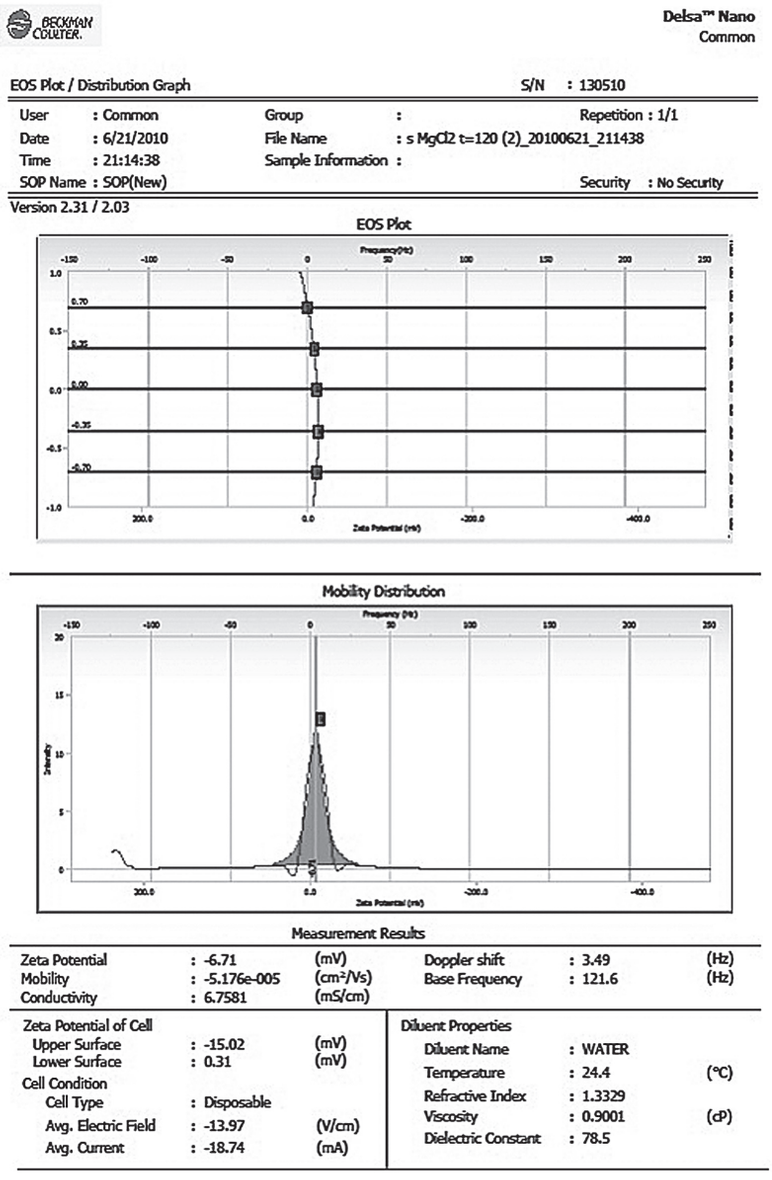


Рис. 5. **Пример протокола определения дзета-потенциала на анализаторе DelsaNano.**

По уравнению (3) рассчитывали истинные скорости седиментации частиц сапонит-содержащей суспензии в случаях холостого опыта и опыта с добавлением электролита. Так, самопроизвольное осаждение частиц твердой фазы характеризуется практически постоянной скоростью, равной 2,12÷2,95 см/час. При введении в суспензию $MgCl_2$ концентрацией $1{,}5\times10^{-2}$ моль/л, скорость седиментации частиц увеличивается до 10,91 см/час.

Проблема осветления так называемых «хвостов» горно-обогатительных фабрик и заводов по добыче полезных ископаемых существует на протяжении всего времени существования таких фабрик [12].

Вместе с тем, введение дополнительного электролита в систему оборотного водоснабжения может изменить технологическую составляющую среды. Для повторного использования осветленной воды или для ее сброса в водоемы необходимо иметь представление о содержании загрязняющих веществ, т.к. существуют ПДК промышленных стоков для сбросов в водоемы. Ввод в эксплуатацию предприятий, цехов и технологий возможен только при наличии утвержденных в установленном порядке ПДК и методов определения веществ в воде [13].

В связи с этим, в продолжение исследований определяли основные показатели качества осветленной воды после добавления электролита-коагулянта. Из основных показателей были выбраны следующие: концентрация хлоридов, сульфатов; определение взвешенных веществ, жесткости воды, щелочности и величины pH. Все определения выполнялись согласно установленным методикам [14-17].

Определяемые показатели приведены в *табл. 3*.

Анализируя полученные данные, приведенные в *табл. 3*, можно утверждать, что осветленная вода по рассматриваемым показателям соответствует требованиям, предъявляемым к сточным водам после очистки [13].

Добавление хлорида магния в промышленных масштабах, безусловно, должно быть контролируемым, несмотря на то, что в лабораторных условиях этот параметр находится в пределах нормы. Следует отметить, что хлорид магния — вещество нетоксичное, входит в состав морских солей, присутствует в земной коре в виде минерала «бишофита», широко используется во многих областях промышленности, а также в медицине, в пищевой промышленности в качестве зарегистрированной пищевой добавки и является наименее токсичной формой хлоридов [18].

Заключение

Самопроизвольное осаждение сапонит-содержащей твердой фазы происходит со скоростью, не превышающей 3 см/час, причем максимальная степень выделения твердой фазы достигает 13 %. Частицы дисперсной фазы характеризуются значением дзета-потенциала, близким к критическому, что делает дисперсную фазу седиментационно устойчивой.

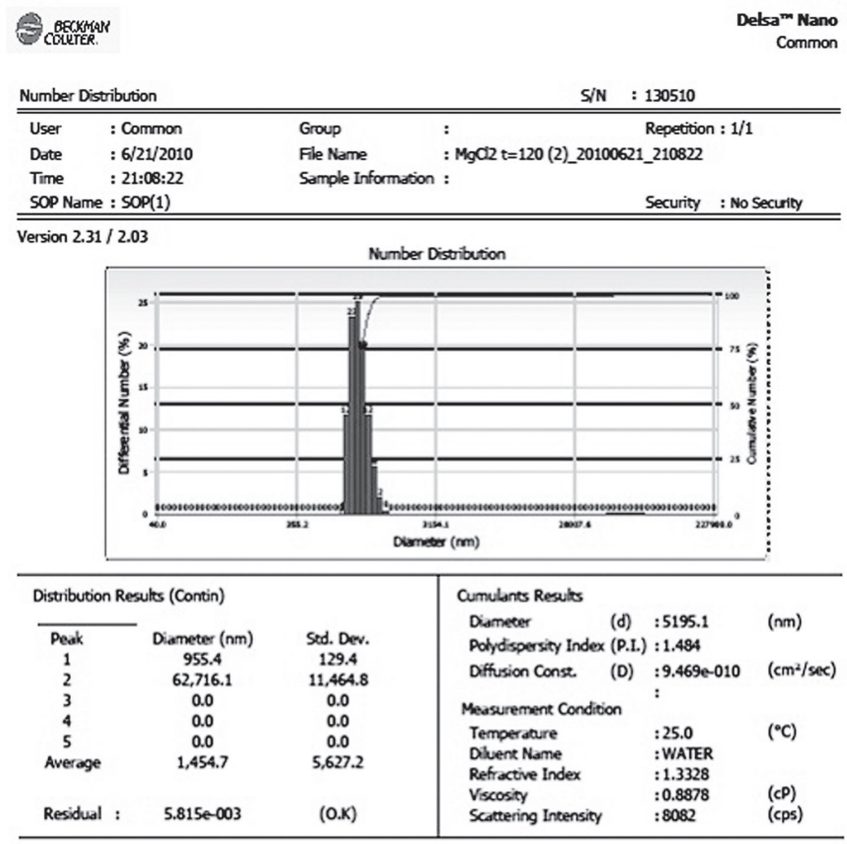


Рис. 4. **Пример протокола определения размера частиц на анализаторе DelsaNano.**

Таблица 3

Концентрация загрязняющих веществ

Наименование вещества (показателя)	Концентрация в воде (значение)
Взвешенные вещества	0,0014 мг/дм^3
Хлориды	210±19 мг/дм^3
Водородный показатель	9,0
Свободная щелочность	0,8 мг/дм^3
Общая щелочность	3,0 мг/дм^3
Временная жесткость	4,76 мг-экв
Общая жесткость	6,2 мг-экв Ca и Mg
Сульфаты	344±52 мг/дм^3

Введение в суспензию электролита с двухзарядным противоионом позволяет снизить значение дзета-потенциала до состояния, близкого к изоэлектрическому, что значительно смещает седиментационно-диффузное равновесие в сторону укрупнения частиц и ускоренной их седиментации.

Методом электролитной коагуляции можно увеличить степень выделения твердой фазы (осветления оборотной воды), доведя ее до 75 % в течение 90 мин.

Рассчитанные значения истинных скоростей седиментации частиц, а также методический подход к их определению могут являться основой технологии выделения сапонит-содержащего материала для предприятий строительной индустрии и осветления оборотной воды предприятий горнодобывающей промышленности.

Литература

1. Коршунов А.А. Геоэкологическое обоснование складирования и использования отходов обогащения кимберлитовых руд (на примере месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова). Дисс.... канд. техн. наук. Архангельск, 2010. 125 с.

2. Аполлонов В.Н. Сапонит из месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова / В.Н. Аполлонов,

В.В. Вержак, К.В. Гаранин, В.К. Гаранин, Г.П. Кудрявцева, В.Г. Шлыков // Геология и разведка. 2003. №3. С. 20-37.
3. Осипов В.И. Экологические проблемы разработки алмазов месторождения им. М.В. Ломоносова // Мат. межд. конф. «Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения». Том 1. Архангельск: Изд-во «Правда Севера», 2002. С. 32-42.
4. Дементьев Ю.А. Электролитная коагуляция сапонит-содержащих глинистых минералов / Ю.А. Дементьев, А.М. Айзенштадт, А.Л. Невзоров, М.А. Айзенштадт, А.С. Тутыгин // Наука северному региону (сборник трудов). Вып. 83, Архангельск: Изд-во САФУ, 2010. С. 129-137.
5. Айзенштадт М.А. Электрокинетические свойства сапонит-содержащих глинистых минералов / М.А. Айзенштадт, А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова // Сб. докл. Межд. науч.-пр. конф. «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов. Ч. 1 «Наносистемы в строительном материаловедении». Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. С. 8-12.
6. Тутыгин А.С. Влияние природы электролита на процесс коагуляции сапонит-содержащих глинистых минералов / А.С. Тутыгин, М.А. Айзенштадт, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова // Геоэкология. 2012. — М. №5. С. 470-474.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1964. 574 с.
8. Айзенштадт А.М. Коллоидная химия (свойства коллоидно-дисперсных систем): Учебное пособие / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. 116 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Иизд. 8-е перераб. Л: Химия, 1983. 232 с.
10. Павлов К.Ф.. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: Учебное пособие для ВУЗов / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. Под ред. П.Г. Романкова. 11-е изд., стереотипное. Перепечатка с изд. 1987 г. М.: ООО «РусМедиаКонсалт», 2004. 576 с.
11. ГОСТ 5180-84 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М.: Изд-во стандартов, 1985. 19 с.
12. Морозова О.В. Разработка метода снижения загрязнения окружающей среды стоками хвостохранилищ с применением технологии кислотного выщелачивания: Дис.... канд. техн. наук. М. 2007. 115 с.
13. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.689-98. Минздрав России. Москва. 1998.
14. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Количественный химический анализ вод: методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. М.1997.
15. ПНД Ф 14.1:2.111-97. Количественный химический анализ вод: методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод меркуриметрическим методом. М. 1997.
16. ПНД Ф 14.1:2.242-07. Количественный химический анализ вод: измерение свободной и общей щелочности в природных и сточных водах методом потенциометрического титрования. М. 2007.
17. ПНД Ф 14.1:2.159-2000. Количественный химический анализ вод: методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом. М. 2000.
18. Магний хлористый технический, бишофит. Электронный ресурс: http://www.flevel.ru/materials/materials_bishofit/bishofit/

Ключевые слова: электролитная коагуляция, сапонит-содержащая суспензия, электрокинетический (дзета)-потенциал, степень осветления

A.S. Tutygin, A.A. Shinkaruk, A.M. Aizenshtadt, M.A. Frolova, T.A. Makhova, M.P. Bobrova

CLARIFICATION OF SAPONITE-CONTAINING SUSPENSION USING ELECTROLYTIC COAGULATION

Acceleration of clarification of saponite-containing suspension using salt of bivalent metal-cation ($MgCl_2$) was revealed based on measurements of electrokinetic potential and particle size. Optimal clarification regime was selected and speed of the sedimentation was calculated.

Key words: electrolytic coagulation, saponite-containing suspension, electrokinetic potential, clarification rate

Рекультивация **ДЕГРАДИРОВАННЫХ** ТУНДРОВЫХ почв: БИОХИМИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ эффективности на **ГИДРОФИЗИЧЕСКОЙ** ОСНОВЕ

Представлены результаты биохимического тестирования (на гидрофизической основе) эффективности рекультивации (восстановления плодородия) деградированных тундровых почв Тазовского полуострова (Ямало-Ненецкий автономный округ) на территории добычи природного газа, осуществляемой ООО «Газпром добыча Ямбург». Высокая эффективность рекультивации посредством торфа деградированных почв подтверждается повышением активности фермента дегидрогеназы, зависящей от влажности реакционной среды. Данное лабораторное биохимическое тестирование эффективности рекультивации деградированных почв, проведенное в пределах одного месяца, является альтернативой многолетним полевым наблюдениям.

Введение

В условиях Крайнего Севера при проезде техники, связанной с осуществлением геологоразведочных работ, бурением скважин и обустройством промыслов по добыче природного газа, не исключаются механические воздействия на почвенно-растительный покров, при которых тундровые почвы деградируют, т.е. лишаются растительности и органогенного слоя, а минеральные горизонты выходят на дневную поверхность [1]. Известно также, что при уничтожении растительности на склоновых участках возникает эрозия почвы под действием водных потоков, приводящая к оврагообразованию и изменению рельефа местности. В этой связи особое значение придается рекультивации деградированных тундровых почв, в частности, Тазовского полуострова, где ООО «Газпром добыча Ямбург», кроме междуречья рек Пур и Таз, проводит геологоразведочные работы и осуществляет добычу газа и газового конденсата и их подготовку к транспортировке [2].

Тазовский полуостров находится на севере Западно-Сибирской равнины в Ямало-Ненецком автономном округе между Обской губой (морским заливом) на западе и Тазовской губой на востоке (*рис. 1*). Поверхность полуострова равнинная, покрыта многочисленными мелкими озерами, а также болотами, слабо наклонена на востоке к Тазовской губе и падает крупными обрывами на западе к Обской губе. Полуостров представляет собой мохово-лишайниковую

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

В.Н. Башкин, доктор биологических наук, начальник лаборатории, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

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

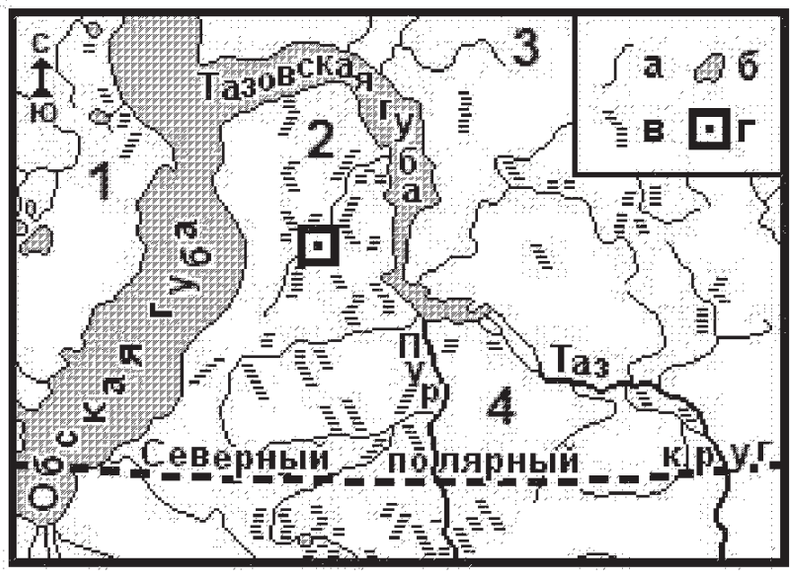


Рис. 1. **Карта-схема территории отбора образцов почв и торфа. 1 – полуостров Ямал; 2 — Тазовский полуостров; 3 – Гыданский полуостров; 4 – междуречье рек Пур и Таз; из легенды: а – реки; б — озера; в — болота; г – район отбора образцов почв и торфа.**

и кустарниковую тундру, которую в течение столетий на всем ее протяжении местное население использовало и продолжает использовать для пастбищного оленеводства.

ООО «Газпром добыча Ямбург» в своей производственной деятельности руководствуется соблюдением баланса экономических, социальных и экологических составляющих общеизвестной концепции устойчивого развития [2]. Одним из основополагающих принципов экологической составляющей данной концепции, которого придерживается ООО «Газпром добыча Ямбург», является минимизация техногенного воздействия с целью сохранения окружающей среды в зонах размещения своих производственных объектов, что реализуется, в частности, в виде рекультивации (восстановления плодородия) деградированных тундровых почв. Так, например, почвы, лишенные растительности и органогенного слоя, покрывают смесью торфа и песка (в отношении 1:4) толщиной до 5–6 см, что, в конечном счете, должно ускорить восстановление коренной растительности и, следовательно, самой почвы [1].

Однако в условиях сурового климата тундры с характерным коротким и прохладным летом об эффективности рекультивации деградированных почв можно будет судить по факту регенерации на них коренной растительности только спустя десятки лет после начала рекультивации [3]. Поэтому становится крайне важной предварительная экспрессная оценка эффективности рекультивации деградированных почв путем проведения лабораторных опытов в контролируемых гидротермических условиях с анализом ключевых показателей процесса формирования почвенного плодородия. К числу таких показателей можно отнести активность такого органического катализатора белковой природы, как фермента дегидрогеназы, продуцируемой микроорганизмами и растениями и широко применяемой при оценке типов почвы, плодородия и окультуренности почв, эффективности ремедиационных приемов и т.д. Дегидрогеназа катализирует реакции дегидрирования (отщепления атомов водорода) органических веществ (углеводов,

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

Таблица 1

Гидрофизическая характеристика образцов почв и торфа

Образец	Плотность (объемная масса), г/см^3	Капиллярная влагоемкость, %	Полная влагоемкость, %
Торфяно-глеезём типичный тундровый	0,4	216	315
Торф	0,4	216	420
Деградированная почва без растительности	1,7	25	32
То же + торф, 4:1	1,0	66	80
Деградированная почва с растительностью	1,5	37	43
То же + торф, 4:1	0,9	78	102

спиртов, органических кислот и др.), поступающих в почву с растительными остатками. При этом активность дегидрогеназы зависит от влажности почвы, которая определяет нормальное физиологическое состояние микроорганизмов и растений, как продуцентов ферментов данного вида в почве, а также поддерживает в реакционном состоянии ферменты и их субстраты (углеводы, спирты, органические кислоты и др.), т.е. катализируемые вещества.

Цель данной работы состояла в биохимическом тестировании эффективности рекультивации посредством торфа деградированных тундровых почв Тазовского полуострова на территории добычи природного газа путем анализа активности дегидрогеназы на гидрофизической основе в лабораторных условиях.

Ключевые слова: деградированная почва, рекультивация, торф, биохимическое тестирование, активность фермента дегидрогеназы

Материалы и методы исследования

Для исследования отбирали образцы из слоя 0–6 см двух деградированных тундровых почв, представляющих собой по гранулометрическому составу связный песок, т.е. содержание в почве глины составляло 5–10 %, песка — 90–95 %. Образцы отбирали в районе расположения установок комплексной подготовки газа ООО «Газпром добыча Ямбург», обеспечивающих сбор и обработку природного газа и газового конденсата в соответствии с требованиями отраслевых и государственных стандартов. На одном участке растительность отсутствовала, на другом участке отмечалось фрагментарное восстановление растительности в виде отдельных представителей травяно-злаковой ассоциации и мхов. Содержание органического углерода в почве без растительности составляло 0,2 %, в почве с растительностью — 0,9 %. Для рекультивации деградированных почв применяли торф с зольностью 54 %, который добавляли в почву в отношении 1:4. Здесь под зольностью понимается содержание золы в сухом органическом материале, получаемой при нагревании последнего до температуры 800 °С. В качестве эталона использовали органогенный слой толщиной 0–10 см торфяно-глеезёма типичного тундрового с зольностью 39 %. Гидрофизическая характеристика образцов исследуемых почв и торфа, установленная опытным путем приведена в *табл. 1*. Здесь с такими физическими показателями образца как плотность или объемная масса связаны его гидрофизические свойства — капиллярная влагоемкость, т.е. то количество воды, которое может удерживаться в образце силами поверхностного натяжения, а также полная влагоемкость, т.е. наибольшее количество воды, которое может вместить и удержать образец при затоплении всех пор водой.

Для биохимического тестирования эффективности рекультивации деградированных почв образцы массой 50 г исходных почв и чистого торфа, а также почв после добавления торфа, увлажненные до 70 % от полной влагоемкости, инкубировали в чашках Петри в термостате при температуре 30 °С. На 5, 10, 20 и 30 сут анализировали активность дегидрогеназы образцов по методике [4]. Для количественного определения активности дегидрогеназы использовали 2,3,5-трифенилтетразолийхлорид ($C_{19}H_{15}N_4Cl$, 2,3,5-ТТХ), бесцветное вещество, который, акцептируя мобилизованный дегидрогеназой водород, превращается в почве (торфе) в 2,3,5-трифенилформазан ($C_{19}H_{16}N_4$, **2,3,5-ТФФ**), вещество красного цвета:

$$C_{19}H_{15}N_4Cl + H_2 \rightarrow C_{19}H_{16}N_4 + HCl$$

Образующийся в почве (торфе) 2,3,5-ТФФ экстрагировали этиловым спиртом, интенсивность окрашивания вытяжек которого измеряли спектрофотометрически при длине волны 490 нм. Активность дегидрогеназы выражали в мкг или мг 2,3,5-ТФФ/(г·сут).

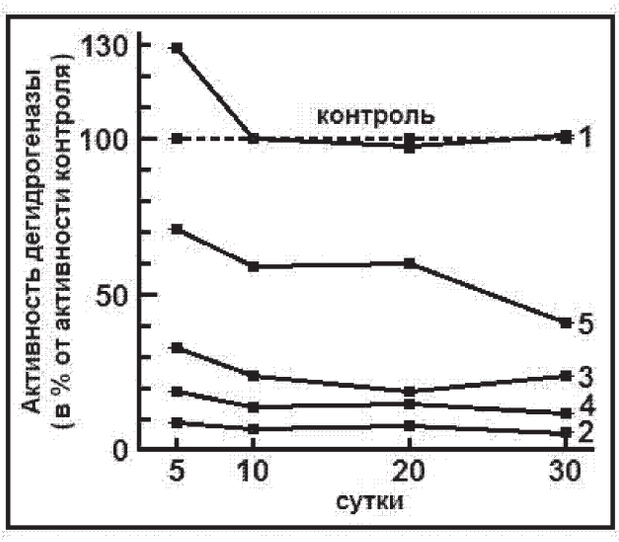


Рис. 2. **Динамика активности дегидрогеназы образцов почв и торфа. Контроль — торфяно-глеезём типичный тундровый; 1 — торф; 2 — деградированная почва без растительности; 3 — деградированная почва без растительности с добавлением торфа (1:4); 4 — деградированная почва с растительностью; 5 — деградированная почва с растительностью с добавлением торфа (1:4).**

Результаты и их обсуждение

Данные *рис. 2* показывают, что в течение всего периода наблюдения добавление торфа, как природного образования, состоящего из растительных остатков и продуктов их разложения (гумуса), существенно повышало активность дегидрогеназы деградированной почвы без растительности и особенно почвы с растительностью, соответственно, на 11–23 % и 29–52 % относительно почв без добавления торфа. Как видно, дегидрогеназа реагировала на поступление в почвы торфа, что выразилось в интенсификации реакции дегидрирования значительной массы органических веществ растительного происхождения по сравнению с исходным их низким содержанием в деградированных почвах. Таким образом, подтверждается высокая эффективность рекультивации посредством торфа деградированных почв. При этом активность дегидрогеназы чистого торфа не только достигала соответствующей активности торфяно-глеезёма типичного тундрового, взятого в качестве эталона, но и в первые 5 сут была выше на 29 %.

Доказательством адекватности использования активности дегидрогеназы для биохимического тестирования эффективности рекультивации посредством торфа деградированных почв послужили результаты корреляционного и регрессионного анализа экспериментальных данных. Так, расчет коэффициента корреляции (r), указывающего на направление и степень сопряженности в изменчивости признаков, показал наличие сильной корреляционной зависимости между активностью дегидрогеназы и плотностью (объемной массой) образцов ($r = -0{,}95$), активностью дегидрогеназы и капиллярной влагоемкостью ($r = 0{,}95$), а также активностью дегидрогеназы и полной влагоемкостью ($r = 0{,}95$) образцов. Соответствующие формулы корреляционной зависимости, т.е. уравнения линейной регрессии, позволяющие судить о том, как количественно меняется результативный признак (y) при изменении факториального (x) на единицу измерения, имеют следующий вид:

$y = 76{,}9 - 44{,}4x$;

$y = 2{,}74 + 0{,}28x$;

$y = 7{,}71 + 0{,}15x$.

Как оказалось, чем меньше плотность (объемная масса) и, соответственно, больше капиллярная и полная влагоемкости, обусловленные в основном органической составляющей образцов, тем выше активность дегидрогеназы. Это подтверждается данными работы [5], в которой отмечалось повышение активности дегидрогеназы с возрастанием влажности или потенциала почвенной влаги в различных почвах. Последний показатель характеризуется давлением, измеряемым в отрицательных атмосферах, которое нужно приложить, чтобы при данных условиях началось удаление молекул воды из образца. Значительное влияние влажности на активность дегидрогеназы почвы (торфа) связано с тем, что влага определяет нормальное физиологическое состояние микроорганизмов и растений, как продуцентов ферментов, а также поддерживает в реакционном состоянии ферменты и их субстраты (углеводы, спирты, органические кислоты и др.).

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют прийти к выводу о возможности биохимического тестирования на гидрофизической основе эффективности рекультивации посредством торфа деградированных тундровых почв на территории добычи природного газа. Корректность оценки эффективности рекультивации деградированных почв по активности дегидрогеназы подтверждается наличием сильных корреляционных зависимостей между этим ключевым показателем плодородия и гидрофизическими свойствами почв и торфа. Данное

лабораторное биохимическое тестирование эффективности рекультивации деградированных почв, проведенное в пределах одного месяца, является альтернативой многолетним полевым наблюдениям.

Литература

1. Андреев О.П. Защита и восстановление земель и ландшафтов Крайнего Севера при добыче газа / О.П. Андреев, Г.П. Ставкин, И.Л. Левинзон, И.Б. Перепелкин, С.А. Лобастова // Экология и промышленность России. 2003. №6. С. 4-9.
2. Андреев О.П. Решение проблемы геоэкологических рисков в газовой промышленности. Обзорная информация / О.П. Андреев, В.Н. Башкин, Р.В. Галиулин, А.К. Арабский, О.В. Маклюк. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. 78 с.
3. Васильевская В.Д. Биологические показатели деградации и самовосстановления почвенно-растительного покрова тундр / В.Д. Васильевская, В.Я. Григорьев // Сибирский экологический журнал. 2002. Т. IX. №3. С. 355-370.
4. Хазиев Ф.Х. Ферментативная активность почв. Методическое пособие. М.: Наука, 1976. 180 с.
5. Павлючук З. Влияние потенциала (давления) почвенной влаги на активность дегидрогеназы в почвах / З. Павлючук, И.В. Асеева, И.И. Судницын // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 1982. №2. С. 60-63.

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

RECULTIVATION OF DEGRADED TUNDRA SOILS: BIOCHEMICAL TESTING OF EFFECTIVENESS ON HYDROPHYSICAL BASE

Results of biochemical testing (on hydrophysical base) of recultivation (fertility restoration) effectiveness of degraded tundra soils of the Tazovskii peninsula (Yamalo-Nenets Autonomous Area) on territory of natural gas production carried out by Gazprom dobycha Yamburg LLC are presented. High effectiveness of degraded soil recultivation by means of peat is proved by increase of dehydrogenase activity depending on humidity of reaction medium. The present laboratory biochemical testing of the effectiveness carried out within one month is alternative to long-term field observations.

Key words: degraded soil, recultivation, peat, biochemical testing, dehydrogenase activity

КАЧЕСТВО **ПИТЬЕВОЙ** ВОДЫ и его ВЛИЯНИЕ на ЗДОРОВЬЕ **НАСЕЛЕНИЯ** РЕСПУБЛИКИ **БАШКОРТОСТАН**

Природные зонально-региональные гидрогеохимические условия формируют микроэлементный состав питьевой воды, который влияет на состояние здоровья населения. В природном состоянии качество поверхностных и подземных источников без соответствующей водоподготовки и очистки не может соответствовать полноценному в физиологическом плане качеству питьевой воды.

Е.Р. Абдрахманова*, кандидат медицинских наук, доцент курса гигиены труда и профессиональных болезней института последипломного образования, ГБОУ ВПО Башкирский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ

Введение

Природные зонально-региональные гидрогеохимические условия формируют микроэлементный состав питьевой воды, который влияет на состояние здоровья населения. В естественном состоянии качество поверхностных и подземных источников без соответствующей водоподготовки и очистки не может соответствовать полноценному в физиологическом плане качеству питьевой воды.

Природные ландшафты различаются по химическому составу воздуха, местных продуктов питания и вод. Эти различия во многих случаях не безразличны для человеческого организма. В связи с этим познание взаимодействия живых экосистем со средой обитания имеет важное экологическое значение. Сложившиеся нормы потребления элементов не всегда оптимальны для человека, в ряде случаев они лишь минимальны. Иногда эти нормы настолько ниже потребностей человеческого организма, что служат причиной ряда заболеваний.

Важнейшим фактором, характеризующим благополучие человека, является обеспечение населения доброкачественной питьевой водой. Питьевая вода является необходимым элементом жизнеобеспечения людей, т.к. от ее качества, количества и бесперебойности подачи зависят состояние здоровья населения, уровень санитарно-эпидемиологического благополучия.

*Адрес для корреспонденции: hydro@ufaras.ru

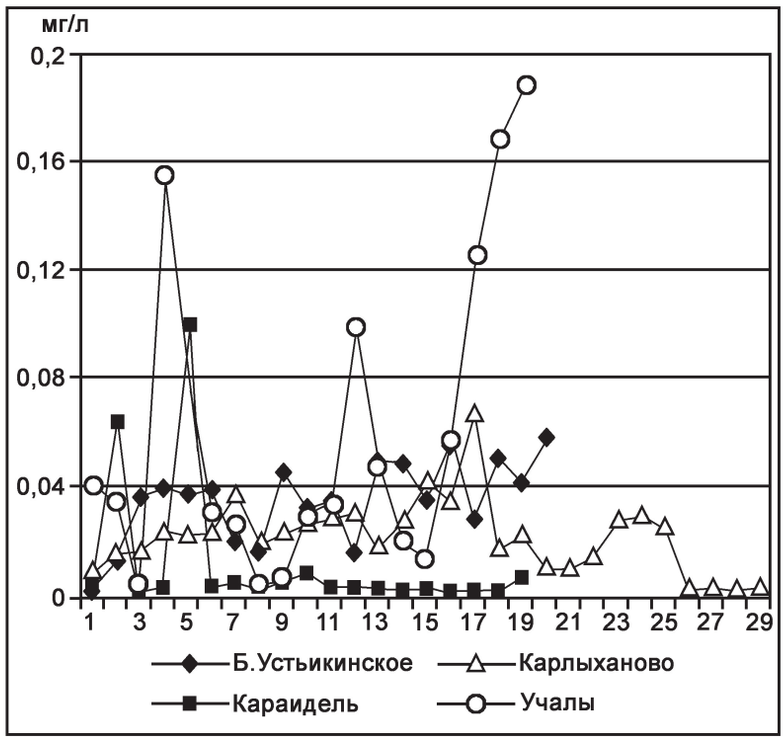


Рис. 1. **Содержание кадмия в крови обследованных жителей.**

Результаты и их обсуждение

Содержание различных элементов в воде на территории Республики Башкортостан характеризуется значительным разнообразием [1]. В ряде районов Башкирского Предуралья выявляется значительная жесткость воды с превышением содержания кальция и магния. Повышенное содержание кальция в воде наблюдается в населенных пунктах: Уфа, Туймазы, Октябрьский, Языково, Бакалы и др. Токсическое действие кальция проявляется только при длительном приеме и обычно у лиц с нарушенным обменом этого биоэлемента.

Ближайшим соседом кальция в группе периодической системы является магний, с которым кальций вступает в обменные реакции. Эти два элемента легко вытесняют друг друга из соединений. Магний известен как противострессовый биоэлемент, способный создавать положительный психологический настрой, он чрезвычайно важен для нормального функционирования нервной системы. Дефицит магния снижает устойчивость организма к инфекциям, стрессовым ситуациям и повышает риск острых нарушений мозгового кровообращения. Данных об интоксикации магнием недостаточно, в то же время, при парентеральном введении сульфата магния могут наблюдаться симптомы интоксикации в виде общего угнетения, вялости и сонливости [2, 3].

В северо-восточных районах Башкортостана вода повышенной жесткости сочетается с превышением содержания стронция в водоисточниках. При избыточном поступлении стронция возникает так называемый «стронциевый рахит» или «уровская болезнь». Это эндемическое заболевание, впервые обнаруженное у населения, проживающего вблизи р. Уров в Восточной Сибири. «Уровская болезнь» возникает вследствие вытеснения ионов кальция ионами стронция из костной ткани или повышенного поступления в организм стронция на фоне дефицита кальция. Болезнь впервые описана у человека российскими врачами Н.М. Кашиным и Е.В. Веком в 1895-1900 гг. [3].

В то же время в горной части Республики Башкортостан вода является ультрапресной и не содержит микроэлементов, которые жизненно необходимы организму человека. Использование в питьевых целях маломинерализованных (ультрапресных) вод способствует развитию хронических заболеваний сердечно-сосудистой системы, почек, желудочно-кишечного тракта, отклонений в обмене веществ. Употребление такой воды обуславливает отставания физического развития у детей, у беременных женщин, регистрируются такие осложнения как анемия, отеки, гипертония. Постоянное употребление ультрапресных вод вызывает вегето-сосудистую дистонию, связанную с дефицитом калия, кальция, магния, марганца и др. микроэлементов. [2].

Дефицит, так же как и избыток железа, отрицательно влияют на здоровье человека. Основной функцией железа в организме является перенос кислорода и участие в окислительных процессах. Люди с избыточным содержанием железа страдают от физической слабости, чаще болеют. Избыток железа вызывает болезни крови, печени и подкожной клетчатки. Превышающее ПДК для питьевых вод количество железа и марганца отмечается в воде в низовьях р. Белой. Повышенное количество железа в питьевой воде, а также цинка, меди, хрома, марганца в воде наблюдается в Башкирском Зауралье, особенно в зоне расположения горно-обогатительных комбинатов.

Учалинский горно-обогатительный комбинат (**ГОК**) является одним из крупнейших горнодобывающих предприятий России, расположен на территории г. Учалы. ГОК функ-

Рис. 2. **Содержание никеля в крови обследованных жителей.**

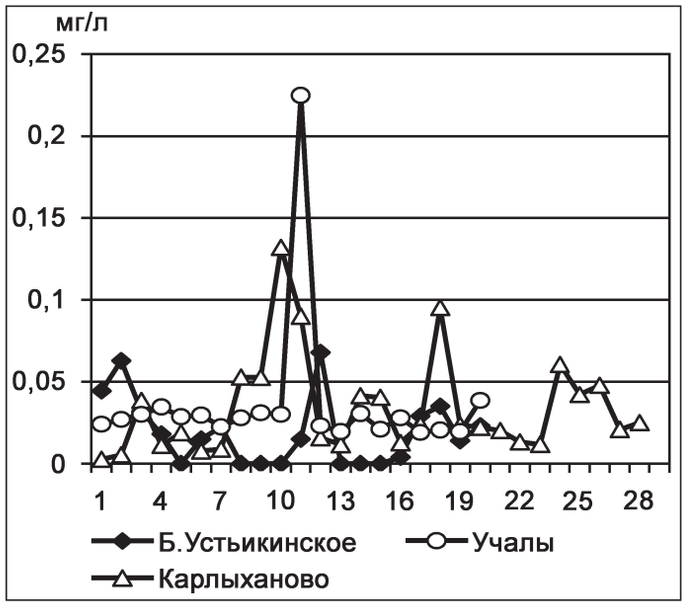


Рис. 3. **Содержание кобальта в крови обследованных жителей.**

ционирует с 1958 г., здесь добываются и перерабатываются медно-цинковые, цинковые, серно-колчеданные руды. Загрязнение окружающей среды, особенно водоисточников, обуславливает миграцию активных форм токсичных элементов в продукты питания. По данным исследований продуктов питания, проведенных в г. Учалы [4], в первую очередь, в молоке, содержание свинца превышало ПДК в 1,5 раза, в д. Ахуново Учалинского района — в 1,8 раз. Наиболее высокими оказались показатели содержания одного из самых токсичных элементов — хрома, во всех точках отбора проб его показатели многократно превышали ПДК с максимальным уровнем в молоке (до 38 раз). Содержание мышьяка в местных овощах превышало ПДК в 2 раза, в мясе, произведенном в районе, он определялся в концентрациях, превышающих ПДК в 1,6–2 раза. Содержание ртути в молоке, взятом на анализ в различных точках района, колебалось от 0,9 до 1,4 ПДК.

В дальнейшем был изучен уровень отдельных микроэлементов биосред у жителей г. Учалы и Учалинского района в сравнении с жителями северо-восточных районов (Караидельский, Белокатайский, Мечетлинский).

Содержание кадмия в крови у жителей г. Учалы, сел Карлыханово Белокатайского района и Большеустьикинское Мечетлинского района превышало предельные нормы у большинства обследованных (*рис. 1*).

Среднее содержание никеля в крови повышено у всех жителей г. Учалы и с. Караидель, у отдельных лиц в селах Б.Устьикинское, Карлыханово (допустимый уровень 0,1±0,005 мг/л) (*рис. 2*).

Кобальт оказывает токсическое действие на органы дыхания, кроветворения, нервной системы и органы пищеварения, длительный контакт с кобальтом может привести к развитию хронического бронхита, пневмосклероза, хронического фарингита, а также миокардиопатии, но при этом он в небольших концентрациях необходим для жизнедеятельности живых организмов и является эссенциальным элементом.

Содержание кобальта в крови у людей, не имеющих с ним производственный контакт, не должно превышать предельный уровень 0,04±0,008 мг/л. Как показали исследования, содержание кобальта в крови было повышено у 1 жителя г. Учалы и у 7 жителей с. Карлыханово (*рис. 3*).

Цинк принимает участие в процессах деления и дифференцировки клеток, формировании иммунитета, функционировании десятков ферментов, инсулина поджелудочной железы. Он играет важнейшую роль в процессах регенерации кожи, роста волос и ногтей, секреции сальных желез, способствует всасыванию витаминов. Немаловажную роль он играет в переработке организмом алкоголя, поэтому недостаток цинка может повышать предрасположенность к алкоголизму (особенно у детей и подростков). Вместе с тем при избытке цинка возникают нарушения функций иммунной системы, аутоиммунные реакции, ослабление функций пред-

Рис. 4. **Содержание цинка в крови обследованных жителей.**

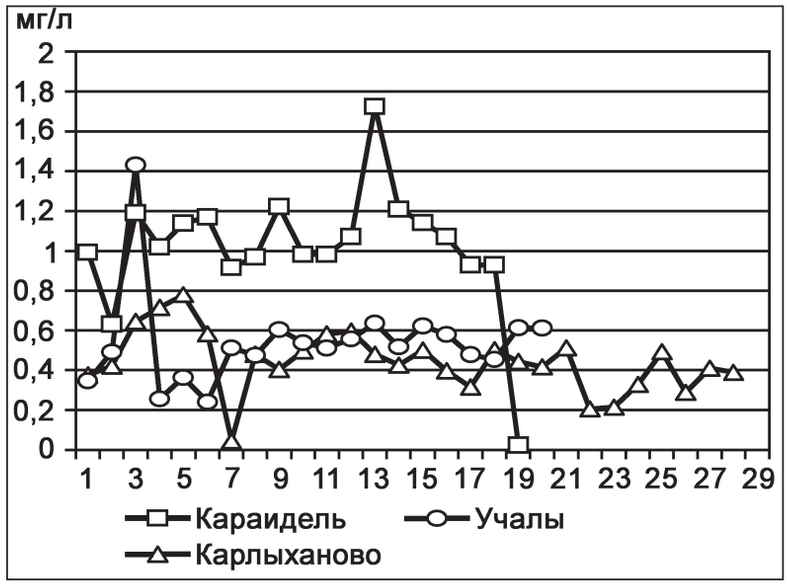


Рис. 5. **Содержание меди в крови обследованных жителей.**

стательной железы, поджелудочной железы и печени, снижение содержания в организме железа, меди, кадмия [2, 3].

Содержание в крови у жителей г. Учалы цинка, физиологический уровень которого составляет 6,0-8,8 мг/л, понижено (*рис. 4*). Средние значения содержания цинка в крови у жителей с. Карлыханово Белокатайского района составляло лишь 30-40 % от должного. У 6 жителей с. Большеустьикинское Мечетлинского района содержание цинка, наоборот, превышает нормальные показатели.

Медь участвует во многих биохимических процессах в организме человека. Содержание ее в крови в норме должно составлять 0,7-1,5 мг/л. Медь имеет большое значение для поддержания нормальной структуры костей, хрящей, сухожилий, эластичности стенок кровеносных сосудов, легочных альвеол, кожи, входит в состав миелиновых оболочек нервов. Действие меди на углеводный обмен проявляется посредством ускорения процессов окисления глюкозы. Известно, что медь в составе многих важнейших ферментов присутствует в системе антиоксидантной защиты организма. Этот биоэлемент повышает устойчивость организма к некоторым инфекциям, связывает микробные токсины и усиливает действие антибиотиков. При избыточном поступлении меди наступают функциональные расстройства нервной системы (ухудшение памяти, депрессия, бессонница), нарушения функций печени и почек.

Установлено, что в крови у жителей г. Учалы и с. Карлыханово Белокатайского района содержание меди понижено и составляет 40–65 % от физиологической нормы у большинства обследованных. При обследовании жителей Караидельского района дефицит меди выявлен лишь в 2 случаях (*рис. 5*).

Марганец относится к важнейшим биоэлементам (микроэлементам) и является компонентом множества ферментов, выполняя в организме многочисленные функции [2, 3, 5].

В крови жителей г. Учалы выявлено снижение уровня марганца. При изучении микроэлементного состава волос получено значительное различие в содержании отдельных элементов у жителей отдельных регионов Зауралья. Жители, имеющие постоянный контакт с полиметаллической пылью на производстве, в сравнении с жителями других населенных пунктов, в волосах имели более высокий уровень содержания хрома, цинка, свинца, меди, мышьяка, никеля, марганца, при этом в крови наблюдался дефицит цинка, меди.

При излишнем содержании хрома в воде и в пищевых продуктах, как это наблюдается в Зауралье, возможны астено-невротические расстройства; доказано аллергизирующее действие хрома, увеличение риска онкологических заболеваний. Караидельский район в экогеохимическом отношении характеризуется благоприятными показателями, в районе нет промышленных предприятий, которые могли бы обуславливать техногенное загрязнение окружающей среды. Экономика его базируется, главным образом, на предприятиях лесной промышленности. При

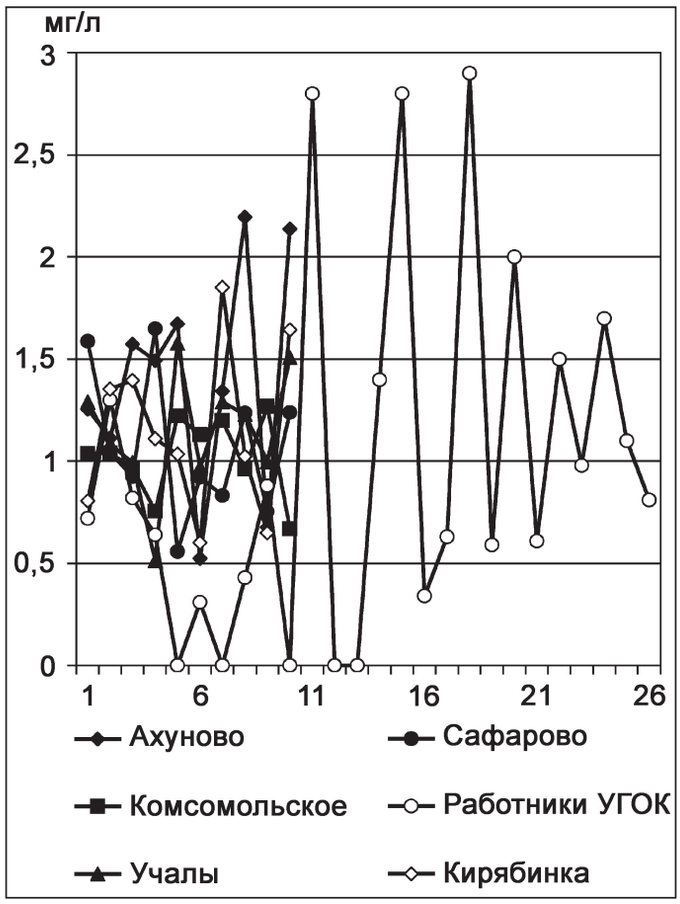


Рис. 6. **Содержание селена в волосах жителе населенных пунктов Зауралья.**

этом в пробах продуктов питания, отобранных в Караидельском районе, было обнаружено превышение ПДК по содержанию хрома в 1,5–2 раза, загрязненным оказалось молоко местного производства.

В воде некоторых районов Зауралья (Хайбулинский, Абзелиловский) отмечено также превышение содержания ПДК кремния, селена, алюминия.

Селен усиливает иммунную защиту организма, способствует увеличению продолжительности жизни. Существует высокая степень корреляции между дефицитом селена и опухолевыми заболеваниями, такими как рак желудка, простаты, толстого кишечника, молочной железы. При этом селен и все его соединения в повышенных концентрациях токсичны для человека — могут развиться поражение печени, кожи, выпадение волос, ломкость ногтей, нестабильное эмоциональное состояние. При изучении уровня селена в волосах у жителей Зауралья наблюдался значительный дисбаланс его содержания — от полного отсутствия до значительного превышения рекомендуемых нормативов (*рис. 6*).

Кремний в виде различных соединений входит в состав большинства тканей, влияет на обмен липидов и на образование коллагена и костной ткани. Избыточное содержание кремния в питьевой воде может привести к нарушению саморегуляционных свойств организма, что, в свою очередь, вызывает ряд тяжелых заболеваний. При избытке поступления кремния в организм человека может развиться мочекаменная болезнь, есть данные об образовании злокачественных опухолей плевры и брюшной полости [3].

При избыточном поступлении алюминия в организм человека возможно развитие энцефалопатии, нарушения функции ЦНС. В литературе описаны снижение активности отдельных ферментов, запоры, нарушение функции почек (нефропатии, увеличение риска мочекаменной болезни), снижение абсорбции железа, угнетение функций Т- и В-клеток, макрофагов, обострение аутоиммунных заболеваний, нарушение обмена фосфора, магния, цинка, меди. Имеются данные о мутагенной активности алюминия.

На всей территории Республики Башкортостан имеется дефицит йода и фтора. Йод обладает высокой физиологической активностью и является обязательным структурным компонентом гормонов щитовидной железы. Основной причиной снижения содержания йода в организме является недостаточный уровень этого элемента в пище и воде, что, в свою очередь, приводит к развитию йододефицитных состояний и заболеваний (эндемический зоб, гипотиреоз, кретинизм при недостатке йода в детстве др.). Основные проявления дефицита фтора — кариес зубов, поражение костей (остеопороз).

В пос. Семеновский Баймакского района жители длительное время использовали питьевую воду с повышенным содержанием ртути, что привело к поражениям центральной нервной системы, в некоторых случаях с нарушением психики и интеллекта.

В последние годы в воде ограничивается содержание натрия. Повышенные уровни содержания натрия, хлоридов и сульфатов увеличивают число заболеваний гипертонической болезнью и болезнями желудочно-кишечного тракта. В Янаульском районе в водоисточниках определяется превышение ПДК по натрию. При значительном поступлении повышенного содержания в воде натрия могут наблюдаться дисфункция надпочечников, нарушение выделительной

функции почек, образование камней в почках, отеки, гипертензия, остеопороз.

Особую проблему, далеко не полностью раскрытую в настоящее время, представляют собой вопросы влияния технологического загрязнения вод нефтью, нефтепродуктами, фенолами и другими токсикантами на здоровье населения, но с достаточной уверенностью можно констатировать, что указанные загрязнители обладают мутагенными, высокотоксичными свойствами.

В г. Уфе имелись случаи повышения в водозаборах содержания фенолов, которые при взаимодействии с хлором, используемом для обеззараживания воды, образуют хлорорганические соединения. Также известно, что длительное время на предприятии «Химпром», ныне закрытом, производились диоксины, часть которых попала в окружающую среду и постепенно поступает в водоисточники г. Уфы [1].

В городах и населенных пунктах Туймазинского района население потребляет некондиционную питьевую воду, содержащую нефтепродукты, ПАВ, в воде повышено содержание бора, брома. Последние при излишнем поступлении могут приводить к потере аппетита, поражению кожи, снижению половой активности, расстройствам сна, неврологическим нарушениям. Нефтепродукты, ПАВ при длительном поступлении в организм могут оказывать канцерогенное действие, вызывая онкологические заболевания, поражение крови, желудочно-кишечного тракта, возможны нарушения в репродуктивной функции людей.

Во многих сельских колодцах в воде определяется повышенное содержание нитратов в воде, что опасно в связи с восстановлением их в нитриты в организме человека. В пробах воды определяются также пестициды (децис, каратэ, триалат, линдан и др.), хроническое действие которых на здоровье человека вызывает поражение различных органов.

Ключевые слова: здоровье населения, качество питьевой воды, микроэлементы

В Салаватском районе жители, проживающие в окрестностях источника «Кургазак» и в санатории «Янган-Тау» потребляют воду, содержащую радон (5,4-6,3 нCu/л или 14 ед. Maxe), который является продуктом распада радия. В санатории для хозяйственно-питьевых нужд используется радоновая вода источника «Кургазак» [6]. Длительное потребление такой воды вызывает заболевания желудочно-кишечного тракта и других органов.

Заключение

Избыточные или недостаточные количества химических элементов в воде обусловлены природными зонально-региональными гидрогеохимическими условиями.

В природном состоянии качество поверхностных и подземных источников без соответствующей водоподготовки и очистки не может соответствовать полноценному в физиологическом плане качеству питьевой воды.

Проблема водоснабжения населения становится актуальной и требует с каждым годом все большего вложения материальных и физических затрат

Состояние здоровья населения в значительной степени определяется качеством питьевой воды.

У лиц, проживающих в некоторых зонально-региональных провинциях развива-

ются нарушения микроэлементного состава биосред организма, характеризующиеся повышенным содержанием в индикаторных биосубстратах токсичных металлов, на фоне которых выявляется дефицит эссенциальных микроэлементов.

Литература

1. Абдрахманов Р.Ф. Пресные подземные воды Башкортостана / Р.Ф. Абдрахманов, Ю.Н. Чалов, Е.Р. Абдрахманова. Уфа: Информреклама, 2007. 184 с.
2. Авцын А.П. Микроэлементозы человека / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова. М.: Медицина, 1991. 496 с
3. Скальный А.В. Биоэлементы в медицине / А.В. Скальный, И.А. Рудаков. М.: Изд-во Мир, 2004. 272 с.
4. Старова Н.В. Проблемы экологии и принципы их решения на примере Южного Урала / Н.В. Старова, Р.Ф. Абдрахманов, Н.А. Борисова, Е.Р. Абдрахманова и др. М.: Наука, 2003. 287 с.
5. Рылова Н.В. Влияние минерального состава питьевой воды на состояние здоровья детей // Гигиена и санитария. 2005. №1. С. 45-46
6. Пучков В.Н. Особенности газогидро-геотермальных явлений горы Янгантау и прилегающих территорий / В.Н.Пучков, Р.Ф. Абдрахманов // Литосфера. 2003. №4. С. 65-77.

E.R. Abdrakhmanova

DRINKING WATER QUALITY AND ITS IMPACT ON POPULATION HEALTH IN THE BASHKORTOSTAN REPUBLIC

Natural zonal-regional hydrogeochemical conditions form trace element composition of drinking water, which affects health of a population. In the natural state water quality of surface and groundwater sources without proper treatment and purification can not meet the full terms of physiological quality of drinking water.

Key words: population health, water quality, trace elements.

БАКТЕРИЦИДНЫЙ сорбент на ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Исследована возможность использования кислотоактивированной бентонитовой глины в смеси с метацидом для очистки воды р. Сырдарьи от патогенных бактерий в статических условиях.

Г.Т. Балыкбаева*, кандидат химических наук, старший преподаватель, Кызылординский государственный университет им. Коркыт ата

Введение

В последние годы качество воды р. Сырдарьи, особенно в пределах Кызылординской обл., не соответствует санитарно-эпидемиологическим нормам (общее количество бактерий в отдельных случаях превышает ПДК в десятки раз), нормативам содержания вредных веществ в воде водоемов хозяйственно-бытового и рыбохозяйственного водопользования [1].

Наиболее распространенным методом обеззараживания воды является обработка газообразным хлором или его кислородными соединениями. Обеззараживающее действие хлора проявляется в хлорировании и окислении органических веществ, содержащихся в воде. Механизм бактерицидного действия хлора и его кислородсодержащих соединений заключается во взаимодействии с клетками микроорганизмов и, в первую очередь, с их ферментными системами. Потеря биологической активности ферментов может происходить в результате реакций окисления, хлорирования, замещения. Изменения в структуре ферментов ведут к нарушению обмена веществ в клетке микроорганизма и ее отмиранию [2,].

Жизнедеятельность микроорганизмов находится в тесной зависимости от условий окружающей среды, Все факторы окружающей среды, оказывающие влияние на микроорганизмы, можно разделить на три группы: физические, химические и биологические, благоприятное или губительное действие которых зависит как от природы самого фактора, так и от свойств того или иного микроорганизма.

Влияние химических веществ на микроорганизмы различно в зависимости от природы химического соединения, его концентрации, продолжительности воздействия на микробные клетки. Многие химические соединения, оказывающие губительное действие на микроорганизмы, используются в медицинской практике в качестве дезинфицирующих веществ и антисептиков.

*Адрес для корреспонденции: bal_gulzhan@mail.ru

Эффект обеззараживания воды зависит от сочетания многих факторов, среди которых наибольшее значение имеют биологические особенности микроорганизмов, бактерицидное действие реагентов, состояние водной среды и условия, в которых происходит процесс обеззараживания [3].

Для очистки природных вод от болезнетворных микробов наряду с известными антисептическими средствами (хлор, фенол, гипохлорит натрия и др.) обычно применяют поверхностно-активные четвертичные аммониевые соединения. На практике обеззараживание воды осуществляется путем внесения их в воду. Более удобным методом является нанесение бактерицидных ПАВ на поверхность твердых адсорбентов [4].

В данной работе изучена антимикробная активность водного раствора полигексаметиленгуанидинхлорида — метацида (**МЦ**), термо и кислотоактивированной монтмориллонитовой глин Таганского месторождения Восточно-Казахстанской обл., а также их смесей в определенных соотношениях. В качестве тест-микробов использовали стафилококк, кишечную палочку (*E. coli*) и дизентерийную палочку.

Ключевые слова: обеззараживание воды, кислотоактивированная бентонитовая глина, метацид

Материалы и методы исследования

Антимикробную активность вышеуказанных препаратов оценивали по стандартной методике. Каждую серию опытов повторяли три раза. Все необходимые количества заполненных пробирок ставили в термостат при температуре 37 °С, а затем через 5, 30, 60 мин, 3 и 24 ч экспозиции из каждой пробирки делали высев по 1,0 мл на чашки со специальными агаровыми средами, для стафилококка — желточно–солевой агар, для *E.coli* — агар Эндо, для дизентерийной палочки — агар Левина. Засеянные чашки термостатировали при 37 °С 24 ч и затем считали выросшие колонии.

Результаты и их обсуждение

Известно, что при воздействии на микробную клетку различными веществами наблюдаются два неодинаковых по своему характеру действия: бактерицидное, при котором в бактериальной клетке наступают необратимые изменения, приводящее к ее гибели, и бактериостатическое, при котором изменения в бактериальной клетке могут быть обратимы [5].

Катионы МЦ связываются с кислотными группами клеточных стенок бактерий, образуя нейтральные комплексы и угнетая некоторые процессы, необходимые для осуществления обмена веществ микроорганизмов. Это взаимодействие приводит к бактериостатическому эффекту, для чего требуется незначительная концентрация МЦ. При более высоких концентрациях МЦ происходит изменение проницаемости клеточных стенок и выделение жизненно важных элементов цитоплазмы наружу, что носит бактерицидный характер [6].

В работе показана принципиальная возможность использования ПГМГхл в качестве биоцидного флокулянта для эффективного и безопасного обеззараживания питьевой воды. Описан положительный опыт украинских специалистов по использованию ПГМГхл в качестве реагента неокислительного действия для обеззараживания воды централизованного водоснабжения [7].

Показано, что антимикробная активность исследованных сорбентов зависит от способа модификации глины, pH среды, массы адсорбента и от количества адсорбированного МЦ [8]. Кислотоактивированный бентонит эффективно угнетает испытуемые тест-микробы. На стафилококк этот бентонит не оказывает антимикробного действия. Однако через 24 ч после обработки термообработанной глиной и через 72 ч. — кислотоактивированной глиной наблюдается рост бактерии.

Кислотоактивированный бентонит в смеси с МЦ практически полностью уничтожает испытуемые тест-микробы, не давая им расти даже через 7 сут. Таким образом, показана возможность создания бактерицидного сорбента для очистки природной воды от кишечных бактерий на оСнове кислотоактивированной глины и МЦ.

Заключение

Бентонит 14-горизонта Таганского месторождения после 6 часовой активации 20 % — ной серной кислотой, предварительно прошедший термообработку при 120 ^{0}С в течение 6 часов является наилучшим сорбентом Для обеззараживания от патогенных бактерии из Сырдарьинской воды кислотоактивированный бентонит насыщенный метацидом, показал себя ярко выраженным антибактериальным средством. Оптимальный режим очистки: pH среды 6,0-6,5, время контакта 1 час, расход адсорбента 0,2 г/дм ^{3}

Литература

1. Сейтжанова Ш. Состояние водных ресурсов Кызылординской области // Аль Пари. 2001. №3. С. 71-75.
2. Сафонов Г.А.Способ получения дезинфицирующего средства / Г.А. Сафонов, П.А. Гембицкий, О.Ю. Кузнецов, В.Г. Клюев, Т.А. Калинина, А.В. Родионов // Авт.св. СССР 1616898.1990.
3. Илялетдинов А.Н. Микробиология и биотехнология очистки промышленных сточных вод / А.Н. Илялетдинов, Р.М. Алиева. Алма–Ата: Гылым, 1990. 280 с.
4. Заявка 2375/05 МПК7С02F1/50 Великобритания, / Bredner Graham Colin. Способ обеззараживания водыОпубликовано 06.11.2002; Бюл. №11.
5. Пат. 2150320 РФ, МПК7В01J20/20,С01В31/08./ Галкин Е.А., Романова Ю.А., Кузнецов Л.Н., Нестяров С.И. Способ получения бактериостатического сорбента для очистки питьевой воды / Заявлено 10.11.1998 Опубликовано10.06.2000; Бюл. №10.
6. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигексаметиленгуанидин как средство борьбы с инфекцией, биокоррозией и биообрастанием//У Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. статей. -Йошкар-Ола: Йошкар-Ола, 1998.-213 с.
7 Воинцева И.И. Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид для очистки и обеззараживания воды как альтернатива реагентам-окислителям. Часть 1 // Вода: химия и экология. — 2011. №7. С. 39-45.
8. Предпатент.17746 РК /Балыкбаева Г.Т., Мусабеков К.Б., Тусупбаев Н.К. Способ приготовления средства для обеззараживания воды. Заявлено 21.02.2005. Опубликовано 15.07.2006. Бюл.№9.

G.T. Balykbaeva

BACTERICIDAL SORBING AGENT BASED ON BENTONITE CLAY

Application of acid-activated bentonite clay in mixture with metacide was studied for a treatment of water of the Syr Darya River from pathogenic bacteria in static conditions.

Key words: water disinfection, acid-activated bentonite clay, metacide

О СОВМЕСТНОМ **ПРИСУТСТВИИ** кислорода и СЕРОВОДОРОДА в воде оз. **ДОРОНИНСКОЕ**

В кислородсодержащей воде оз. Доронинское определены восстановленные формы серы, гидросульфидная S^{2-} (HS^-), тиосульфатная $S^{0;4+}$ ($S_2O_3^{2-}$) и элементная S^0, содержание которых, как и растворенного кислорода O_2, подвержено глубинным и сезонным изменениям. Бактериальная деструкция органического вещества, синтезируемого цианобактериальными матами, является основным процессом, контролирующим сероводород в кислородной зоне озера.

С.В. Борзенко*,
научный сотрудник, ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук

Введение

Установлено, что в глубоководных частях морей граница между кислородной и сероводородной зонами не является резкой и имеет промежуточный с-слой, в котором сосуществуют растворенный кислород и сероводород. Присутствие производных сероводорода и кислорода вместе — термодинамический нонсенс. Объяснение этому находят в неравновесности природной биогеохимической системы серы, когда одновременно протекают разнонаправленные процессы — ее окисления и восстановления [1]. Аналогичное явление, подтверждающее совместное существование восстановленных форм серы и растворенного кислорода, отмечено нами в процессе десятилетнего наблюдения за гидрохимическим режимом оз. Доронинское.

Материалы и методы исследования

Оз. Доронинское — внутриконтинентальный меромиктический водоем. Озерная вода имеет ярко выраженную послойную стратификацию по минерализации, которая колеблется от 15,8 г/л в поверхностном и до 36,5 г/л в придонном слоях. Площадь озера около 4,5 км^2, максимальная глубина его на период наших исследований 6,5 м. Берега и дно озера сложены илистыми отложениями. Озеро относится к группе соляных, по химическому составу оно хлоридно-карбонатное натриевое [2].

В ранних наблюдениях [3] в поверхностном слое фиксировались в центральной части озера сероводород (до 4,2 мг/л), а в прибрежной зоне кислород (до 0,6 мг/л), но о совместном их существовании не упоминалось. Все это предопределило наши исследования, которые были дополнены определениями производных сероводорода, таких как тиосульфатная и элементная сера. Учитывая спорность вопроса, к определениям кислорода и сероводорода мы подошли, анализируя все нюансы возможных ошибок. Определение растворенного кислорода проводилось методом Росса-Винклера, с первоначальным продуванием склянок углекислым газом. Восстановленные формы серы (тиосульфатная и элементная) фиксировались методом, предусматривающим последовательный перевод всех перечисленных соединений серы в сероводород с последующим фотометрическим (микроколичества) или йодометрическим (макроколичества) окончанием [4]. Преимущество этого метода в том, что в процессе анализа раствор концентрируется и тем самым повышается предел обнаружения до 1-2 мкг/л по S.

Результаты и их обсуждение

Исследования кислородного режима воды оз. Доронинское по двум станциям (центральная и прибрежная) показали неоднородность его распределения не только от сезона к сезону, но и по глубине водоема. На центральной станции присутствие растворенного кислорода O_2 ограничивается верхней гидрохимической зоной; здесь в зимний период кислород зафиксирован до 4-х метровой глубины, летом зона его активности распространяется до 5 м, в сероводородной зоне он не наблюдается вовсе, чего нельзя сказать о производных сероводорода, все формы которого, за редким исключением, присутствуют повсеместно во все сезоны года и по всей вертикали. На этой станции наблюдается четко выраженная взаимообратная стратификация кислорода и сероводорода как в сезонных

*Адрес для корреспонденции: svb_64@mail.ru

Таблица 1

Среднее содержание форм серы и кислорода (мг/л) в оз. Доронинское

Месяц	O_2	$(HS^-)S^{2-}$		$S^{0;4+}$		S^0	
	1	1	2	1	2	1	2
Июль	0, 81	0, 69	27, 2	4, 49	7, 05	н.о.	н.о.
Август	1, 71	0, 46	24, 9	3, 42	4, 61	0, 056	0, 101
Сентябрь	1, 82	0, 05	16, 5	0, 91	6, 69	0, 036	0, 160
Октябрь	2, 44	0, 04	12, 7	1, 62	5, 45	0, 104	0, 107
Декабрь	2, 45	0, 02	18, 6	4, 28	8, 7	0, 019	0, 066
Февраль	2, 61	0, 016	2, 71	2, 36	7, 36	0, 002	0, 005
Март	0, 06	0, 66	5, 91	4, 81	5, 93	0, 068	0, 072
Апрель	0, 23	0, 019	3, 17	5, 43	11, 40	н.о.	н.о.

Примечание: 1 — кислородный, 2 — сероводородный слои, н.о. — не определялось.

циклах (*табл. 1*), так и по вертикали водной толщи (*рис. 1*).

По средним оценкам содержание HS^- в поверхностном слое составляет 0,25 мг/л, в сероводородной зоне возрастает до 14 мг/л, с максимумом в летний период и минимумом в феврале. На прибрежной станции кислород отмечен от поверхности до дна водоема, с максимальным пиком его содержания (6,8 мг/л) осенью. В период роста льда содержание O_2 уменьшается в связи с расходованием на окисление растворенного в воде органического и неорганического веществ; с началом подледной вегетации наблюдается рост до зимнего максимума в феврале, а к периоду разрушения льда в апреле происходит полное исчезновение в результате его активного потребления.

Помимо гидросульфидной вода содержит тиосульфатную $S^{0;4+}$ ($S_2O_3^{2-}$) и элементную S^0 формы серы, являющиеся промежуточными соединениями в окислительно-восстановительном цикле серы между SO_4^{2-} и H_2S. Содержание этих форм серы, как и HS^-, подвержено изменению по глубине и в сезонных циклах. Динамика содержания $S^{0;4+}$ определялась преимущественно процессом восстановления, т.к. проявлялось чаще всего согласованное изменение концентраций S^{2-} и $S^{0;4+}$, но природа этого соединения двояка — восстановительная и окислительная. В период ледостава, когда при отрицательных температурах, охватывающих в некоторые годы всю водную толщу, интенсивность микробиологических процессов снижается, происходящий рост содержания $S^{0;4+}$ при уменьшении концентраций HS^- и S^0 указывает на возрастающую роль в его образовании химического окисления [5].

Элементная сера образуется в результате окисления бактериального сероводорода химическим путем или за счет активности тионовых бактерий [6], поскольку в реакциях окисления сера является промежуточным продуктом, поэтому она не накапливается в озерной воде в значительных количествах. Она присутствует как минимум в двух формах — полисульфидной, что косвенно подтверждается наличием тесной корреляционной связи ее с HS^- (r = 0,66) в летний период, и элементной, что находит отражение в наблюдаемом росте концентраций S^0 со значительным преобладанием над HS^- в октябре.

Отмеченная динамика в распределении восстановленных форм серы является отражением параллельно протекающих в озере процессов бактериального восстановления сульфатов и процессов окисления образовавшегося сероводорода. В такой системе возможно повсеместное присутствие всех рассмотренных нами производных серы. Однако скорость бактериального продуцирования сероводорода такова, что он не успевает окисляться и присутствует во всей водной толщи озера.

Природа сероводорода в поверхностном слое не однозначна, его появление обязано двум факторам: турбулентной диффузии и восстановлению сульфатов, протекающему на месте. Можно предположить только донное происхождение H_2S, который прорывается сквозь бактериальный фильтр, окисляющий сероводород, но для этого должна сохраняться последовательность схемы окисления: $HS^- \rightarrow S^0 \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow$

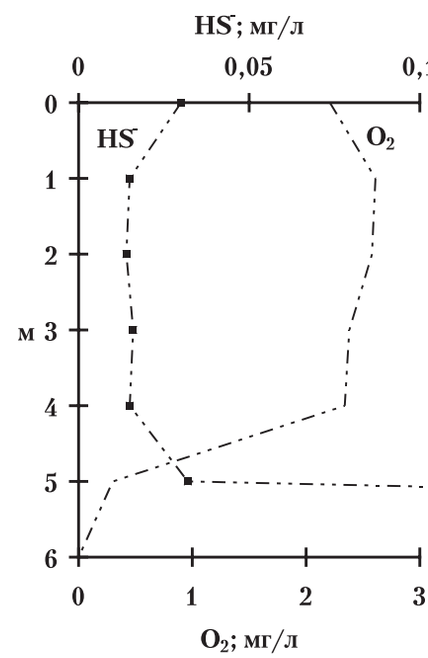


Рис. 1. **Распределение содержания сероводорода и кислорода по глубине оз. Доронинское (февраль 2006 г.).**

$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$, т.е. с ростом концентраций одного иона уменьшение концентрации предыдущего, но распределение как восстановленных форм, так и окисленных имеет хаотичный характер по всему водному столбу. Невозможно объяснить появление HS^- в этой зоне только процессами турбулентной диффузии, поскольку тогда и в распределении O_2 должен соблюдаться последовательный рост к зеркалу воды, мы же наблюдаем смещение максимума на 1–2 м вглубь. Нельзя совсем отрицать и донное происхождение H_2S и, скорее всего, оно дополняет нижние слои сероводородом, но этот процесс не основной, поскольку максимум HS^- приходится не на конечную точку (дно), а на 0,5-1,0 м над дном. Возможно, в поверхностном слое очагами бактериальной сульфатредукции являются цианобактериальные маты, которые покрывают дно эуфотической зоны до глубины 3-3,5 м и в больших количествах сносятся к центру, свободно перемещаясь по водной глади. Измеренная интенсивность сульфатредукции в прибрежных цианобактериальных матах составляет от 1 до 38 мгS/л сут [7]. По нашим данным, концентрация HS^- в 1 $см^3$ мата, отобранного в кислородной зоне, достигает 1,7 мг. Все это указывает на способность бактериальной популяции мата восстанавливать серу в процессе деструкции органического вещества, при этом присутствие кислорода не является препятствием такому бактериальному восстановлению.

Заключение

Из всего сказанного выше можно сделать вывод, что существование с-слоя имеет место не только в глубоководных морях, но и возможно в меромиктических озерах. Принцип распределения восстановленных форм серы и O_2 практически не отличается от описанного в литературе. За исключением того, что верхняя граница сероводорода достигает зеркала озера, а нижняя граница кислорода распространяется до зоны относительно высоких концентраций восстановленной серы. Появление производных серы в кислородном слое вызвано бактериальным восстановлением сульфатов, которое протекает на месте уже в поверхностных слоях озерной воды и усиливается в сероводородной зоне согласно природным процессам восстановительной деятельности бактерий.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН №56 «Прогнозное моделирование и междисциплинарные комплексные исследования многолетней динамики состояния экосистем меромиктических озер Сибири».

Литература

1. Волков И.И. О слое сосуществования кислорода и сероводорода в глубоководной части Черного моря / И.И. Волков, М.Е. Виноградов, Ю.Ф. Лукашов // ДАН СССР. 1990. Т. 314. №2. С. 475–479.
2. Замана Л.В. Гидрохимический режим соленых озер Юго-Восточного Забайкалья / Л.В. Замана, С.В. Борзенко // География и природные ресурсы. — 2010. — №4. — С. 100— 107.
3. Иванов А.В.. Гидрохимия озер Центрального Забайкалья / А.В. Иванов, Л.Н. Трофимова. Владивосток: Дальневосточное кн. изд-во. 1982. 140 с.
4. Волков И.И. Метод определения соединений серы в морской воде / И.И. Волков, Н.Н. Жабина // Океанология. 1990. Т. 90.№5. С. 778–782.
5. Борзенко С.В. Восстановленные формы серы в воде содового озера Доронинское (Восточное Забайкалье) / С.В. Борзенко, Л.В. Замана // Геохимия. — 2011. — №3. — С. 268-278.
6. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.
7. Горленко В.М. Микробные сообщества стратифицированного содового озера Доронинское (Забайкалье) / В.М. Горленко, С.П. Бурюкаев, Е.Б. Матюгина, С.В. Борзенко и др. // Микробиология. 2010. Т. 79. №3. С. 410-421.

S.V. Borzenko

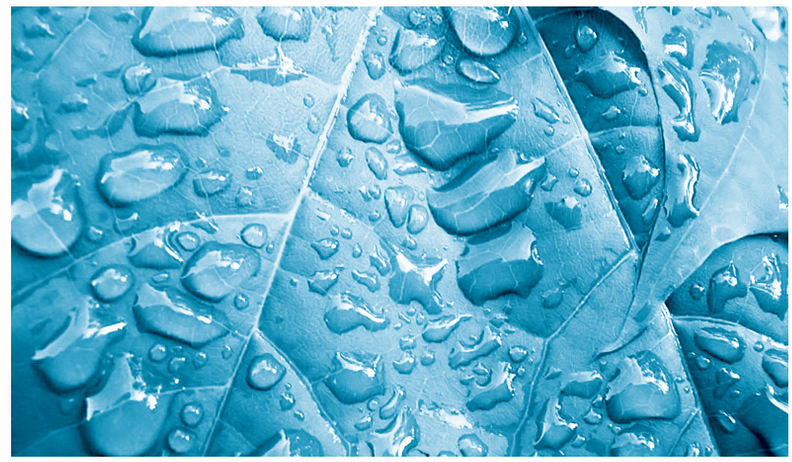
COMPRESENCE OF OXYGEN AND HYDROGEN SULFIDE IN WATER OF THE DORONINSKOE LAKE

Reduced forms of sulphur such as hydrasulfide S^{2-} (HS^-), thiosulphate $S^{0;4+}$ ($S^2O_{32}^-$) and elemental S^0 were detected in oxygen-containing water of the Doroninskoe Lake. Seasonal and deep variations influence on their and dissolved oxygen content. Bacterial destruction of organic matter produced by cyanobacteria community is hydrogen sulfide source in oxygen-containing area.

Key words: meromictic lakes, soda water, S-layer, hydrogen sulfide, sulphate-reduction

Оценка ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ р. БИЯ по СОСТАВУ, СТРУКТУРЕ и уровню РАЗВИТИЯ ВОДНОЙ и ПРИБРЕЖНО-ВОДНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ

Проведена оценка современного состояния р. Бия, одного из крупнейших водотоков Алтая по видовому разнообразию, структуре и продуктивности водной и прибрежно-водной растительности, видам-индикаторам трофности и сапробности. Дана характеристика особенностей зарастания различных участков водотока.



Е.Ю. Зарубина*,
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории водной экологии, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

Введение

Высшая водная растительность, развиваясь на границе вода — суша, является одним из важнейших компонентов водных экосистем. Характер развития растительного покрова водоема, полнота и степень выраженности его поясов, разнообразие растительных сообществ, богатство его видового состава и продуктивность, состояние и жизненность водных растений, наличие отклонений в их развитии, их химический состав отражают состояние и динамику экосистемы и могут служить хорошим показателем для оценки ее состояния [1, 2].

Р. Бия берет свое начало из Телецкого озера и, сливаясь с р. Катунь, образует р. Обь, одну из самых крупных рек Сибири. Длина Бии 301 км [3], согласно классификации [4] она входит в число 13 больших рек бассейна Оби. Основное направление речного потока — северо-западное, что связано с общим уклоном местности. Верхний низкогорный участок бассейна от истока до устья р. Лебедь находится на высоте выше 400 м над уровнем моря, скорость течения в межень составляет 1,1-1,3 м/сек. Средний предгорный — от устья р. Лебедь до устья р. Неня, имеет, преимущественно, высоты от 200 до 400 м над уровнем моря. Здесь река сильно меандрирует, образует большое число рукавов и проток, скорость течения в межень (август) около 0,9 м/сек, грунты валунно- и песчано-галечниковые. На нижнем участке (ниже устья р. Неня до места слияния с р. Катунь) Бия протекает по равнине с абсолютными высотами от 100 до 200 м, скорость течения в межень снижается до 0,6 м/сек, грунты песчаные и илисто-песчаные.

Термический режим в истоке реки в значительной степени определяется температурой воды в Телецком озере и в теплое время года (август) температура составляет 12,5-16,5 ^{0}C. В среднем течении не превышает 15,9 ^{0}C, в нижнем прогревается до 18,5 ^{0}C. Водородный показатель среды pH варьирует от слабо кислой среды (6,65) и нейтральной

*Адрес для корреспонденции: zeur@iwep.ru

(7,78-7,94) в верхнем течении до слабо щелочной в среднем (8,28-8,43) и нижнем (8,07-8,59). Концентрация растворенного кислорода (8,55-11,84 мг/дм^3) на всем протяжении реки соответствует чистым водам.

По степени минерализации воды р. Бия относятся к β-гипогалинным пресным водам, по ионному составу к классу гидрокарбонатных группы кальция II типа. По величине $БПК_5$ (0,32-0,96 мO_2/дм^3) вода р. Бия на верхнем и среднем участках относится к классу предельно чистых и очень чистых вод. На нижнем участке в районе п. Сорокино к классу вод удовлетворительной чистоты. По величине перманганатной окисляемости (2,17-2,42 мгО/дм^3), значениям ХПК (3-6,95 мг/дм^3) воду верхнего и среднего участков р. Бия можно отнести к классу чистых вод [5].

Физико-географические факторы обуславливают формирование в верхней части бассейна лесного, а в средней и нижней частях лесостепного типа растительности. Большая влажность климата способствует развитию болотной растительности, главным образом, в долине реки [6, 7].

Цель работы — дать характеристику современного состояния одного из крупнейших водотоков Алтая р. Бия на основе анализа состава, структуры и продуктивности ее растительного покрова.

Материалы и методы исследования

Изучение флоры и растительности р. Бия и приустьевых участков ее крупных притоков рек Неня и Лебедь проводили в 2002, 2005 и 2007 гг. в составе комплексных экспедиции ИВЭП СО РАН на 10 участках, расположенных почти равномерно на всем протяжении русла реки. При исследовании использованы стандартные методики [8-11]. Продуктивность водных фитоценозов определяли по их биомассе на укосных площадках размером 0,25 м^2. В камеральных условиях укосы досушивали при 65 ^{0}C до воздушно-сухого веса [12]. Для уточнения распространения отдельных видов использовали сводки по региону [13-15].

Результаты и их обсуждение

Основная часть территории, по которой протекает р. Бия, находится в слабонаселенной местности. Поэтому ведущими факторами, формирующими состав растительного покрова водотока, в первую очередь являются абиотические: абсолютная высота, тип руслового процесса, скорость речного потока, подвижность грунтов, содержание биогенов в воде, температура воды, степень затененности русла.

М.И. Соколова,
младший научный сотрудник лаборатории водной экологии, ФГБУН Институт. водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

Флора. Всего в р. Бия и ее притоках отмечен 71 вид макроскопических растений, относящихся к 51 роду, 30 семействам и 4 отделам. В список включены как истинно водные, так и прибрежно-водные виды, что связано с особенностями Бии, которая образует в верхнем и среднем течении большое количество галечниковых пляжей, затапливаемых в период высокой воды. Составление расширенного списка позволяет получить более полное представление о флоре водотока. Видовое разнообразие флоры высокое, что может свидетельствовать о благополучном состоянии водотока в целом.

Основу флоры формируют покрытосеменные растения (91,5 % всех видов). Ведущая роль этой группы характерна для большинства флор водоемов и водотоков умеренных областей Голарктики [16, 17]. Очень ограниченно представлены во флоре харовые водоросли и мохообразные, которые в водоемах высокогорий Алтая часто являются единственными представителями макроскопической водной растительности [18, 19].

Наиболее богаты видами семейства злаковых (Poaceae), включающее 10 видов, осоковых (Cyperaceae), рдестовых (Potamogetonaceae) и лютиковых (Ranunculaceae) — по 6 видов. Рдестовые составляют основную массу погруженной укореняющейся растительности как на глубине до 4 м, так и на мелководье, образуя, в последнем случае, сообщества с лютиковыми. Представители осоковых и злаковых часто выступают доминантами сообществ полупогруженной растительности. В состав ведущих семейств входит 34,9 % всех видов флоры. Таким образом, большинство семейств — маловидовые, что свидетельствует о ее значительной неоднородности. В наземных флорах большой процент маловидовых семейств характерен для нарушенных экосистем. Для флоры р. Бия причинами такой неоднородности флоры могут быть как большое разнообразие экотопов в прибрежной зоне, так и локальное антропогенное воздействие в районе населенных пунктов.

Видовое разнообразие и состав экологических групп на разных участках р. Бия различны. Максимальное видовое разнообразие отмечено на верхнем участке реки — 54 вида, из них 27 видов являются представителями

водного ядра. На среднем участке реки встречено 23 вида (17 водных), на нижнем участке — 41 вид (29 водных). Разница в видовой насыщенности флоры, по-видимому, связана как с естественными факторами — наличием разнообразных экотопов в верхнем течении, так и с повышенной антропогенной нагрузкой в районе ее истока и на нижнем участке, благодаря чему в состав флоры вошли виды-индикаторы антропогенной трансформации территории.

Средний участок реки испытывает незначительную антропогенную нагрузку, а относительно высокая скорость течения и наличие обширных каменистых береговых отмелей на этом участке лимитируют рост и развитие как водной, так и прибрежно-водной растительности. С высокой скоростью течения в верхнем и среднем участках реки связано и полное отсутствие здесь неукореняющихся видов (плейстофитов), а также преобладание полупогруженных растений (гелофитов) над полностью погруженными (гидрофитами) (16 и 12 видов, соответственно).

На нижнем участке реки снижается скорость течения, изменяется характер грунтов, увеличивается число населенных пунктов и, следовательно, антропогенная нагрузка, появляются неукореняющиеся плавающие растения — плейстофиты, являющиеся индикаторами эвтрофирования, гелофиты здесь лишь незначительно преобладают над гидрофитами (13 и 11 видов, соответственно), что характерно для равнинных рек, испытывающих незначительную антропогенную нагрузку.

Для более точной оценки состояния экосистемы р. Бия все встреченные виды были разделены на три группы. Первая группа — виды–эвритопы, встречающиеся как на чистых, так и на загрязненных территориях. Вторая группа — виды индикаторы олиго-мезотрофных вод или неустойчивые к загрязнению. Третья группа — виды индикаторы мезо-эвтрофных вод или приуроченные к нарушенным местам обитания. Анализ распределения по группам на разных участках водотока был проведен отдельно для водного ядра и для флоры в целом и показал сходные результаты.

На разных участках реки доля эвритопных видов в общем видовом разнообразии практически не изменяется (*рис. 1*). При этом наблюдается значительное снижение вниз по течению доли олиготрофных видов наряду с увеличением доли эвтрофных, что может служить показателем увеличения эвтрофирования р. Бия на нижнем участке. Однако наличие на нижнем участке олиготрофных видов свидетельствует о невысокой степени эвтрофирования.

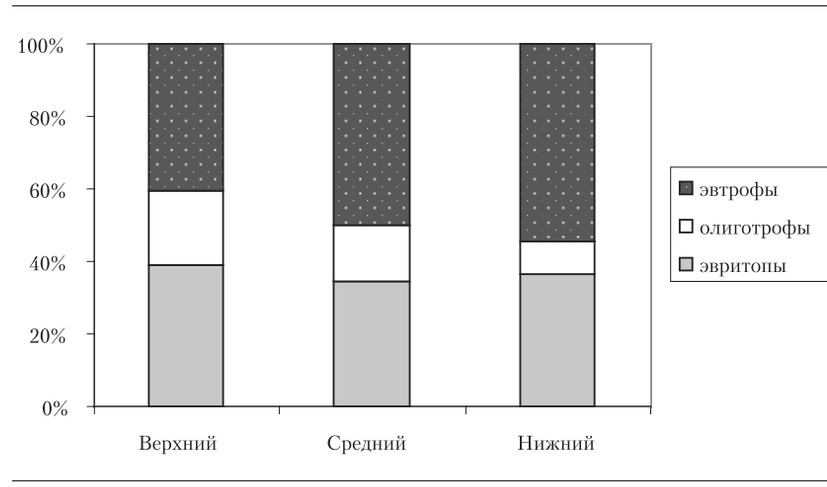


Рис. 1. **Доля индикаторных видов макрофитов на различных участках р. Бия.**

Полученные результаты совпадают с оценкой степени загрязнения водотока по видам — индикаторам сапробности (*рис. 2*). Подсчитанные по методу Пантле и Букк [20] индексы сапробности различных участков исследуемой реки характеризуют воды р. Бии на верхнем и среднем участках как олигосапробные, на нижнем — как β-мезосапробные. По комплексной экологической классификации [21] вода верхнего и среднего участков соответствует классам олиготрофных и мезотрофных, нижнего — мезо-эвтрофных вод.

Характер зарастания водотока.

Исследование растительного покрова водотока показало неравномерное зарастание его русла, обусловленное как естественными, так и антропогенными факторами.

Степень зарастания реки на отдельных участках различна, но в целом не превышает 10 % и по классификации [22] ее можно отнести к очень слабо зарастающим водотокам. Исключение составляют отдельные протоки на верхнем и среднем участках, которые в межень могут терять связь с основным руслом и более чем на 50 % зарастать макрофитами.

В истоках реки отмечено зарастание в русле единичными экземплярами водяного мха *Fontinalis antipyretica*, на мелководье отдельными фрагментами встречаются шелковник *Batrachium divaricatum* и рдест *P. perfoliatus*. Растения либо вообще не создают сообществ,

либо это небольшие по размерам группировки с проективным покрытием до 30-35 %.

Согласно классфикации [23] для большой части русла р. Бия характерен фрагментарный тип зарастания. Сообщества гидрофитов (водяных мхов *Fontinalis antipyretica* и *F. hypnoides*), рдестов гребенчатого (*P. pectinatus*) и пронзеннолистного (*P. perfoliatus*), урути (*Myriophyllum spicatum*), харовых водорослей (*Chara sp.*) и водных форм гелофитов (белокопытника *Petasites radiatus*, стрелолиста *Sagittaria sagittifolia*, лисохвоста *Alopecurus aequalis*) расположены на подводных косах или изредка на стрежне реки. Гелофиты (осока *Carex acuta*, болотницы *Eleocharis acicularis* и *E. palustris*, калужница *Caltha palustris* и *др.*) создают узкие полосы или небольшие фрагменты вдоль берегов. Такой тип зарастания характерен для средних рек с подвижными грунтами и небольшими глубинами.

На обширных галечниковых пляжах, периодически затапливаемых водой, образуется большое количество мелких временных водоемов, теплых и богатых органикой. В этих водоемах широко распространены растения, R-стратеги, характерные для нарушенных местообитаний, не образующие полноценных сообществ, но способные за короткий период пройти все жизненные циклы. Это лютики *Ranunculus reptans* и *R. repens,* полевица *Agrostis stolonifera*, различные виды щавеля *Rumex aquaticus* и *R. confertus* и др. Массовое развитие этих видов свидетельствует о повышенном уровне трофии на данных участках, связанном с близостью населенных пунктов и мест рекреации.

Для нижнего течения реки характерен сильно фрагментарный тип зарастания. В районе г. Бийска в русле отмечены небольшие куртинки рдеста пронзеннолистного, на мелководье сильноразреженные сообщества образует камыш *Scirpus tabernamontani*, в береговой полосе доминирует сорная и рудеральная растительность. В районе п. Сорокино ниже г. Бийска вдоль берегов появляются ряски *Lemna minor, L. trisulca* и *Spirodella polyrrhiza*, ежеголовник *Sparganium emersum*. Растения образуют небольшие сильноразреженные группировки. Характер и состояние растительного покрова свидетельствует о деградации водных и прибрежно-водных фитоценозов.

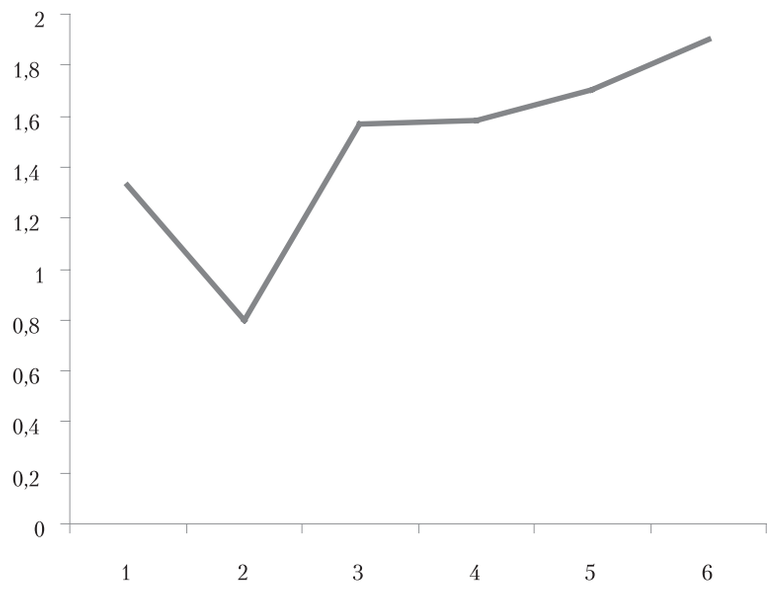


Рис. 2. **Изменение сапробности воды р. Бии вниз по течению, рассчитанное по видам макрофитов-индикаторов сапробности. По оси абсцисс пункты исследования вниз по течению: 1 — исток, 2 — п. Турочак, 3 — устье р. Неня, 4 — п. Сайдып, 5 — г. Бийск, 6 — п. Сорокино; по оси ординат — индекс сапробности.**

Биопродукция.

Продукция растительных сообществ — один из основных показателей, отражающих состояние водных экосистем. Очень низкие ее значения свидетельствуют о неблагоприятных условиях для развития растений. Показателем благополучного состояния экосистемы являются средневысокие (400-600 г/м^2 в воздушно-сухом весе) и пониженные (100-300 г/м^2 в воздушно-сухом весе) величины биопродукции, если фоном при этом будет достаточно высокое флористическое и синтаксономическое разнообразие [1].

Продукция растительных сообществ р. Бия и ее притоков находилась в пределах 149,8-247,8 г/м^2 в воздушно-сухом весе в 2002 г. и 24-448 г/м^2 в воздушно-сухом весе в 2007 г. Как максимальные, так и минимальные значения биомассы отмечены в верхнем течении реки в сообществах осоки острой и рдеста пронзеннолистного, соответственно. Таким образом, величины продукции, образованной высшей водной растительностью р. Бия, и выраженные в величинах фитомассы, характеризуются как пониженные и средневысокие. Необходимо отметить, что эти показатели разработаны для малых рек Верхнего Поволжья, характеризующихся более мягкими природными условиями [1], поэтому для рек исследуемого региона являются несколько завышенными. Величину фитопродукции высшей водной растительности р. Бия следует считать скорее средневысокой, что наря-

ду с относительно высоким видовым разнообразием флоры, может служить признаком благополучного состояния экосистемы реки.

Заключение

Бассейн р. Бия расположен, преимущественно, в слабо населенной местности. Поэтому основными факторами, формирующими состав растительного покрова водотока, в первую очередь являются абиотические. Антропогенное воздействие носит локальный характер.

Анализ состава и структуры растительного покрова р. Бия показал, что вниз по течению реки наблюдается увеличение загрязнения воды органическими веществами. На верхнем и среднем участках по трофности вода относится к классу олиготрофных вод, а по сапробности — к классу олигосапробных. На нижнем участке к классам мезотрофных, β-мезосапробных (по классификации [21]) вод. Эти данные подтверждаются результатами гидрохимических исследований [5]. Однако в целом загрязнение реки незначительное и воду р. Бия по трофо-сапробиологическим показателям [21] можно отнести к классам чистых и удовлетворительной чистоты вод.

По величине биомассы и площади зарастания р. Бия — слабо заросший водоток, но достаточно высокое флористическое разнообразие свидетельствует о стабильном благополучном состоянии его экосистемы, исключение составляет участок высокой антропогенной нагрузки и угнетенного состояния растительности (от г. Бийска до слияния с р. Катунь).

Литература

1. Экологическое состояние малых рек Верхнего Поволжья / Отв. Ред. В.Г. Папченков. М.: Наука, 2003. 389 с.
2. Абакумов В.А. Экологические модификации и развитие биоценозов // Экологические модификации и критерии экологического нормирования: труды Межд. симпозиума. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1991. С. 18-40.
3. Ресурсы поверхностных вод районов освоения целинных и залежных земель / Под ред. В.А. Урываева. Л.: Гидрометеоиздат, 1962. Вып. VI. 978 с.
4. Корытный Л.М. Бассейновая концепция в природопользовании. Иркутск: Ин-т географии СО РАН, 2001. 163 с.
5. Долматова Л.А. Оценка качества воды реки Бия в верхнем течении по гидрохимическим показателям // Мир науки, культуры и образования, 2009. №6 (18). С. 22-26.
6. Куминова А.В. Растительный покров Алтая. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1960. 450 с.
7. Огуреева Г.Н. Ботаническая география Алтая. М.: Наука, 1980. 188 с.
8. Белавская А.П. Водные растения России и сопредельных государств. С.-Пб.: Б.и., 1994. 63 с. –(Труды Ботанического института им. В.И. Комарова; Вып.11).
9. Белавская А.П. К методике изучения водной растительности // Ботанич. журн. 1979. Т. 64. №1. С. 32-41.
10. Катанская В.М. Высшая водная растительность континентальных водоемов СССР. Методы изучения. Л.: Наука, 1981. 188 с.
11. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. С.-Пб: Гидрометеоиздат, 1992. 318 с.
12. Папченков В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль: ЦМП МУБиНТ, 2001. 200 с.
13. Студеникина Е.Ю. Высшие сосудистые растения флоры Бие-Катунского междуречья в пределах предгорий и низкогорий Алтая. Барнаул: Изд-во АлтГУ, 1999. 121 с.
14. Крылов П.Н. Флора Западной Сибири. Руководство к определению Западно-сибирских растений / П.Н. Крылов, Б.К. Шишкин, Л.П. Сергиевская и др. Вып. I — XI. Томск: Издание ТО РБО, 1927-1958.
15. Флора Сибири. Т. 1-11. Новосибирск: Наука, 1988-1998.
16. Бобров А.А. Флора водотоков Верхнего Поволжья // Ботанический журн. 1999. Т. 84. №1. С. 93-104.
17. Корелякова И.Л. Структурные особенности флоры водоемов СССР / И.Л. Корелякова, И.М. Распопов // Вторая Всесоюзн. конф. по высшим

водным и прибрежно-водным растениям: тез. докл. Борок:Б.и., 1988. С. 18-21.
18. Ильин В.В. К вопросу о классификации озер Алтая // Вопросы географии Горного Алтая. Барнаул, 1976. С. 76-90.
19. Зарубина Е.Ю. Таксономическая структура флоры сосудистых растений водоемов бассейна р. Чульча // Горные экосистемы Южной Сибири: изучение, охрана и рациональное природопользование: труды Тигирекского заповедника. Барнаул: Б.и., 2010. Вып. 3. С. 188-190.
20. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч.3. М.: Издательский отдел Секретариата СЭВ, 1983. 371 с.
21. Оксиюк О.П. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши / О.П. Оксиюк, В.Н. Жукинский, Л.П. Брагинский и др. // Гидробиологический журн. 1993. Т. 29. №4. С. 62-76.
22. Бобров А.А. Изучение растительного покрова ручьев и рек: методика, приемы, сложности / А.А. Бобров, Е.В. Чемерис // Матер.VI Всерос. школы-конф. по водным макрофитам «Гидроботаника 2005». Рыбинск: ОАО «Рыбинский Дом печати», 2006. С. 181-203.
23. Синкявичене З.В. Характеристика растительности средних и малых рек Литвы: Автореф.дис... канд.биол.наук. Вильнюс, 1992. 28 с.

E.Yu. Zarubina, M.I. Sokolova

ESTIMATION OF ECOLOGICAL STATE OF THE BIYA RIVER USING COMPOSITION, STRUCTURE AND LEVEL OF WATER AND STREAMSIDE VEGETATION DEVELOPMENT

Estimation of current state of the Biya River being one of the largest rivers of the Altai was carried out. It is based on diversity, structure, productivity of water and streamside vegetation and presence of indicator species. Peculiarities of vegetal invasion of water were characterized.

Key words: macrophytes, Biya River, ecological state