

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ					
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"					
Год выпуска		2013	Том	Номер выпуска	8 (62)		
Название статьи						Страницы	Цит
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ							
	МНОГОЛЕТНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОЩАДЕЙ И ОБЪЕМОВ МЕЛКОВОДНОЙ ЗОНЫ ВЕРХНЕВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛЕБАНИЙ УРОВНЯ ВОДЫ Поддубный С.А.					3-7	1
	ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД БОЛОТНЫХ ЛАНДШАФТОВ ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ Воистинова Е.С., Харанжевская Ю.А.					8-15	1
	ЕСТЕСТВЕННЫЕ И ТЕХНОГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД БАСЕЙНА ВЕРХНЕЙ КОЛЫМЫ Глотов В.Е., Глотова Л.П.					16-22	1
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ							
	ОЦЕНКА АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ ВОЛОГОДСКОЙ ОБЛАСТИ Трусова Л.Н., Рувина Л.Г.					24-30	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД							
	АЭРОБНАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ АКТИВНОГО ИЛА II. ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЕ АКТИВНОГО ИЛА В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОГО ОКСИДАТИВНОГО СТРЕССА Хохлачев Н.С., Калёнов С.В., Занина О.С., Кузнецов А.Е.					31-42	0
	ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ Витковская Р.Ф., Кочуров И.В.					43-47	0
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ							
	ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИЯ ТВЕРДЫХ МИКРОЧАСТИЦ: МЕТОД ОЧИСТКИ ОТ НИХ ВОДНЫХ СИСТЕМ И ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КОНТАКТОВ «ЧАСТИЦА — КОЛЛЕКТОР» Тарасов В.В., Кизим Н.Ф.					48-61	2
ГИДРОБИОЛОГИЯ							
	ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ В ПРОЦЕССЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ЦИАНОБАКТЕРИЙ ANABAENA VARIABILIS Поляк Ю.М., Шигаева Т.Д., Кудрявцева В.А., Сухаревич В.И.					66-70	1
	МЕТАБОЛИТЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖЕЛЧИ ЛЕЩА АВРАМИС ВРАМА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Юрченко В.В.					71-75	2
	СООТНОШЕНИЕ ОБЛИГАТНО СИМБИОТИЧЕСКИХ И СВОБОДНОЖИВУЩИХ ВИДОВ УСОНОГИХ РАКОВ (CIRRIPEDIA, THORACICA) В РАЗНЫХ ВЕРТИКАЛЬНЫХ И ШИРОТНЫХ ЗОНАХ МИРОВОГО ОКЕАНА Полтаруха О.П.					76-80	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ							
	АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТОРФЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕТОДОМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ Иванов А.А., Юдина Н.В.					81-85	0
	ВЫЧИСЛЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКОЙ ПОТРЕБНОСТИ В КИСЛОРОДЕ И СКОРОСТИ БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ (НОВЫЕ ФОРМУЛЫ) Готовцев А.В.					86-90	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ							
	ГЕОХИМИЯ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ					92-97	2

	ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ <i>Замана Л.В.</i>		
ВОПРОСЫ ОБРАЗОВАНИЯ			
 	БЕНЗ(А)ПИРЕН В МОРСКОЙ ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ <i>Клюев С.А.</i>	98-103	0
SHORT COMMUNICATIONS			
 	РЕАЛИЗАЦИЯ СИСТЕМНОГО ПОДХОДА ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ КАЧЕСТВА ВОДЫ В ВОДОХРАНИЛИЩАХ: ОТ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ ДО ПРОВЕРКИ ПРОГНОЗА ПО НЕЗАВИСИМЫМ ДАННЫМ <i>Соколов С.А.</i>	104-110	1
 	БИОЛОГИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ САМООЧИЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ <i>Келль Л.С., Середа М.В.</i>	111-115	0
 	ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ДЛЯ ДЕТЕЙ <i>Белоконова Н.А., Останина Н.А., Старцева А.О., Плотникова И.А., Анохина Л.А., Наронова Н.А.</i>	116-118	2
 	РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ВОДОБЕСПЕЧЕНИЯ ЮГО-ВОСТОКА ТАТАРСТАНА НА ОСНОВЕ МОНИТОРИНГОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ <i>Дмитриева А.Ю.</i>	119-123	0

МНОГОЛЕТНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОЩАДЕЙ и ОБЪЕМОВ МЕЛКОВОДНОЙ ЗОНЫ ВЕРХНЕВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ в ЗАВИСИМОСТИ от КОЛЕБАНИЙ УРОВНЯ ВОДЫ

Площади и объемы мелководий водохранилищ в зависимости от многолетних изменений уровня воды рассчитаны по функциям $S=f(Z)$ и $V=f(Z)$. Рассматриваются особенности осушения и наполнения водохранилищ и воздействие этих процессов на донные биоценозы. Обсуждаются критерии выделения границы мелководной зоны водохранилищ.

Введение

Многолетние и сезонные колебания уровня воды в водохранилищах приводят к периодическому изменению их водной поверхности. В связи с этим в период сработки часть побережья осушается и переходит в территорию побережья, а в период наполнения затопливается водой водохранилища. Периодическое осушение и затопление ложа водохранилища способствует формированию на этой площади специфических условий обитания живых организмов, которые характерны, с одной стороны, для береговых, а с другой стороны — для аквальных экосистем. Такую территорию предложено именовать аква-территорией водохранилища (АТВ) [1]. В пределах большей части АТВ расположена мелководная зона водоемов.

В водохранилищах Верхней Волги, характеризующихся трехфазным типом водного режима (фаза наполнения сменяется фазой медленной сработки или равновесия в навигационный период с дальнейшей интенсивной сработкой зимой), осушение АТВ в целом оказывает негативное влияние на биоценозы мелководий. Более раннее начало осушения приводит к гибели многих видов донных животных, которые не успевают полностью завершить свое развитие и

С.А. Поддубный*,
доктор географических наук, директор, ФГБУН
Институт биологии внутренних вод им.
И.Д. Папанина
Российской академии наук

оставить покоящиеся стадии. Более позднее осушение способствует выживанию организмов, образующих покоящиеся стадии, но снижение уровня воды после наступления ледостава приводит к примерзанию верхнего слоя донного субстрата к нижней поверхности льда и при затоплении АТВ лед всплывает, разрушая структуру седиментов. Степень воздействия осушения на беспозвоночные в значительной мере зависит от временных параметров этого процесса. Многолетнее осушение, которое наступает в маловодные годы (например, трехлетнее осушение мелководий Рыбинского вдхр. в 1971-1973 гг.), можно рассматривать как катастрофу для осушаемых мелководий, когда биота этих местообитаний практически полностью гибнет [2].

Цель настоящей работы заключается в анализе многолетних изменений площадей и объемов АТВ в периоды осушения и наполнения водохранилищ, выделении границ мелководной зоны и выявлении изменений морфометрических показателей мелководий.

Материалы и методы исследования

В работе использованы литературные данные по многолетним изменениям уровня режима верхневолжских водохранилищ, дополненные материалами регулярных наблюдений Рыбинской гидрометеобсерватории [3, 4]. Данные по уровням воды Ивановского вдхр. любезно предоставлены ОАО «Проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт «Гидропроект» им. С.Я. Жука». Анализировались минимальные уровни предполоводной сработки и максимальные уровни весеннего наполнения. Исследуемый период для водохранилищ составил с 1947–1956 по 2010 гг. Все уровни воды в водохранилищах даны в Балтийской системе (БС).

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

Таблица 1

Уравнения аппроксимации $S=f(Z)$ и $V=f(Z)$

Уровень воды (Z), м БС	Уравнение	Ошибка аппроксимации, %
Иваньковское вдхр.		
123,0–124,4	$S=456750-7489,4047Z+30,7143Z^2$ $V=771210-12764,7143Z+52,85735Z^2$	0,06 0,0
120,0–123,0	$S=94337,15-1595,35Z+Z^2$ $V=335560-5673,4Z+Z^2$	0,35 0,78
118,0–120,0	$S=40175-694Z+Z^2$ $V=133072-2306Z+10Z^2$	0,0 0,0
Угличское вдхр.		
110,0–114,0	$S=43673,5899-818,7363Z+3,8446Z^2$ $V=254820-4738,1Z+22,0714Z^2$	2,78 1,4
107,0–110,0	$S=43673,5899-818,7363Z+3,8446Z^2$ $V=96055-1857Z+9Z^2$	2,78 1,4
Рыбинское вдхр.		
95,81–101,81	$S=121790-2825,2883Z+16,4405Z^2$ $V=1748,7953-38,2956Z+0,20988Z^2$	1,05 1,1
91,81–95,81	$S=98445,7941-2424,6996Z+14,8036Z^2$ $V=1365,9597-30,3247Z+0,168576Z^2$	2,15 1,1
Горьковское вдхр.		
80,0–85,5	$S=45922,8386-1267,6128Z+8,8071Z^2$ $V=549,5842-14,46Z+0,0955Z^2$	0,3 0,53

Площадь осушаемой АТВ (S_o) вычислялась по формуле: $S_o = S_{\max i} - S_{\min i+1}$, где $S_{\min}$ — площадь поверхности при минимальном уровне предполоводной сработки, $S_{\max}$ — площадь поверхности при максимальном уровне весеннего наполнения, i — текущий год. Площадь затопления АТВ (S_z) определялась по формуле: $S_z = S_{\max i} - S_{\min i}$. Соответственно, объем осушаемой (V_o) и затопляемой (V_z) АТВ вычислялся по формулам: $V_o = V_{\max i} - V_{\min i+1}$ и $V_z = V_{\max i} - V_{\min i}$ ($V_{\max}$ и $V_{\min}$ — максимальный и минимальный объем водохранилища, соответствующий $S_{\max}$ и $S_{\min}$). Расчет площадей и объемов АТВ проводился по зависимостям $F=f(Z)$ и $V=f(Z)$, которые аппроксимировались полиномиальными уравнениями (табл. 1).

Результаты и их обсуждение

Многолетние изменения площадей и объемов АТВ

Анализ колебаний уровня воды в водохранилищах за многолетний период показал, что как сроки наполнения и сработки водохранилища, так и величина максимальных и минимальных уровней сильно варьируют в разные годы и определяют ту или иную величину ежегодно осушаемых и затопляемых мелководных территорий. Кроме колебаний уровня на величину затопляемых и осушаемых участков АТВ влияет их морфометрия.

Анализ рядов площадей наполнения и осушения водохранилищ показывает, что в среднемноголетнем плане в Иваньковском вдхр. АТВ занимает 76 % от площади водоема при нормальном подпорном уровне (НПУ), в Угличском 46–47 %, в Рыбинском 31 % и в Горьковском 19–20 %. Причем в Иваньковском и Угличском вдхр. в силу их мелководности вклад в величину площади АТВ вносит как морфометрия водоема, так и величина понижения (повышения) уровня (табл. 2).

В Иваньковском вдхр. превышение площади АТВ над площадью поверхности при НПУ наблюдалось в первые годы существования водоема, когда сработка уровня достигала 6,4–7,4 м, а максимальный уровень наполнения достигал отметок 124,38–124,45 м. В этом же водоеме при понижении уровня воды на 2 м осушается практически половина площади водоема. В Угличском вдхр. 50 % площади осушается при сработке уровня на 3,5 м, а в Рыбинском и Горьковском вдхр. — при сработке до 5 м (табл. 3).

Объемы АТВ водохранилищ изменяются в соответствии с изменением площадей затопляемой (осушаемой) территории. В Иваньковском и Угличском вдхр. процентные отношения площадей и объемов АТВ при различных уровнях воды к НПУ близки между собой. С увеличением глубины водоема и уменьшением площади АТВ ее объемы возрастают (Рыбинское и Горьковское вдхр.). Для Рыбинского и Горьковского вдхр.

Таблица 2

Морфометрические характеристики АТВ верхневолжских водохранилищ

Характеристика	Водохранилище			
	Иваньковское	Угличское	Рыбинское	Горьковское
Площадь при НПУ, км ²	327	249	4550	1591
наполнение				
площадь, км ²	144–338	20–166	657–2386	163–580
в % от НПУ	44–103*	8–67	14–52	10–36
Средняя площадь, км ²	248	115	1427	311
в % от НПУ	76	46	31	20
объем 10 ⁶ м ³	445–1095	100–806	5000–18700	1900–4700
в % от НПУ	40–98	8–65	20–74	21–53
средний объем 10 ⁶ м ³	796	554	11300	2900
в % от НПУ	71	44	44	33
осушение				
площадь, км ²	150–346	13–175	0–2491	144–580
в % от НПУ	46–106*	5–70	0–55	9–36
Средняя площадь, км ²	247	116	1413	307
в % от НПУ	76	47	31	19
объем 10 ⁶ м ³	447–1122	62–867	0–19400	1700–4700
в % от НПУ	40–100	5–70	0–76	19–53
средний объем 10 ⁶ м ³	792	558	11200	2900
в % от НПУ	71	45	44	33
понижение уровня, м	1,5–7,4	0,3–5,3	0–5,6	0,7–3,2
среднее понижение уровня, м	3,8	3,1	2,9	1,5

Примечание: * — в случае превышения площади поверхности в конкретном году по сравнению с площадью поверхности при НПУ.

величина объемов АТВ, на наш взгляд, зависит в большей степени от понижения (наполнения) уровня воды, чем от морфометрии водоема (табл. 2, 3).

Согласно ранее проведенным исследованиям [5] вероятность катастрофических последствий воздействия осушения на гидробионтов наиболее велика на участках мелководья между изобатами 3 и 5 м. Повторяемость осушения в этом диапазоне глубин составляет 64,8 % для Иваньковского вдхр., 50 и 66,7 %, соответственно, для Угличского и Рыбинского вдхр., а периодичность снижения уровня ниже 3 м — 2-3 года. За это время на данных участках успевает образоваться биоценоз, на котором кроме специфической фауны осушенных местообитаний развивается фауна, не приспособленная к воздействию периодического осушения. Эти гидробионты не выдерживают осушения и практически полностью погибают, приводя к значительным колебаниям обилия беспозвоночных. В Горьковском вдхр. в 79,2 % случаев осушение мелководий происходит до глубины 1-2 м. Здесь в первую очередь негативным фактором воздействия на донные биоценозы будет выступать ветровое волне-

Ключевые слова: уровень воды, площадь, объем, граница мелководий, экосистема

ние. Суммарное влияние волнового воздействия и периодического осушения объясняет существование тесной положительной корреляционной зависимости ($r = +0,93$) между глубиной и общим числом обнаруженных видов бентоса [6], минимальное число которых отмечено на глубинах до 2 м (глубинах разрушения ветровых волн и формирования вдольбереговых течений), а максимальное — на глубине 5,5 м.

Критерии выделения внутренней границы мелководной зоны

В настоящее время существует ряд критериев выделения внутренней границы мелководной зоны водоемов (**Н**), применимых и к водохранилищам, которые можно ранжировать следующим образом.

Гидрологические критерии: $H \leq 0,5\lambda$, $H \leq 0,6\lambda$, $H \leq 0,65\lambda$ или $1,5h - 2h$ (λ , h — длина и высота волны) — начало взаимодействия волн с дном; глубина на внешней границе прибрежной зоны, где начинается движение донных наносов (песка) под воздействием волнения; $H=2$ м — величина навигационной сработки уровня для многих равнинных водохранилищ. Проектно-технический критерий: $H=2,5$ м от уреза воды. Гидробиологический критерий:

Таблица 3

Площадь и объем мелководий верхневолжских водохранилищ (в % от площади поверхности и объема при НПУ)

Глубина, м	Водохранилище							
	Иваньковское		Угличское		Рыбинское		Горьковское	
	площадь	объем	площадь	объем	площадь	объем	площадь	объем
1	30	25	20	18	11	17	13	17
2	48	45	36	33	21	32	25	32
3	61	58	45	44	31	45	35	44
4	71	69	55	54	41	57	45	55
5	78	76	61	62	48	67	50	60

по границе захождения высшей водной растительности — $H=2,5-3$ м от НПУ [2, 7].

Комплексный критерий с учетом ряда гидрологических и гидробиологических показателей: глубины начала эрозии донных наносов волновыми потоками, глубины распространения песков, глубины распространения нижней границы высшей водной растительности, глубины начала влияния максимальных орбитальных скоростей у дна в волновом потоке на биомассу бентоса. В данном случае глубина на внутренней границе мелководной зоны относительно НПУ определяется как среднее значение перечисленных выше показателей; для Рыбинского вдхр. оно составляет $H=4$, а для Иваньковского и Угличского — $H=3$ м [2].

Все рассмотренные критерии основаны на статическом принципе зонирования прибрежья и могут быть применимы лишь для малочисленных однофазных водохранилищ, не осуществляющих сезонного регулирования стока, или в летне-осенний период на водохранилищах с фазой равновесия при НПУ (в случае трехфазного типа водного режима). При этом предпочтительно использование комплексного критерия, учитывающего ряд гидрологических и гидробиологических факторов. Следует отметить, что значение комплексного критерия для Иваньковского и Угличского вдхр. ($H=3$ м) близко к среднему многолетнему понижению уровня при осушении этих водоемов — 3,8 и 3,1 м, соответственно (табл. 2).

Таблица 4

Средние значения морфометрических характеристик осушаемых мелководий АТВ Рыбинского вдхр. в безледный период

Характеристика	Месяц					
	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь
$Z_{\max}$, м	101,21	101,40	101,18	100,81	100,44	100,12
$S_{\max}$, км ²	4252	4344	4235	4054	3873	3724
S_z , км ²	2839	2931	2822	2641	2460	2311
Z , м	98,30	98,51	98,27	97,83	97,31	96,88
H_0 , м	3,5	3,3	3,5	4,0	4,5	4,9

Непригодность статического принципа зонирования очевидна для водохранилищ глубокого сезонного и многолетнего регулирования стока (Рыбинское вдхр.), поскольку в разные по водности годы и в разные сезоны года одни биотопы, прежде мелководные, будут при сработке обсыхать, а другие превращаться из глубоководных в мелководные [1]. Следовательно, применительно к Рыбинскому вдхр. внутреннюю границу мелководной зоны необходимо считать подвижной, а значение H , соответствующее среднему многолетнему осушению АТВ, отсчитывать от среднемесячного многолетнего максимального уровня наполнения водоема. В этом случае с мая по октябрь глубина внутренней границы мелководья будет изменяться от 3,3 до 4,9 м (табл. 4).

Примечание: $Z_{\max}$ — средний многолетний максимальный уровень наполнения, $S_{\max}$ — площадь поверхности, соответствующая $Z_{\max}$, S_z — площадь поверхности как разность площади поверхности при НПУ и средней многолетней площади осушения (1413 км²), Z — уровень воды, соответствующий S_z , H_0 — понижение уровня.

Для Горьковского вдхр. допустимо применение статического принципа выделения нижней границы мелководий. Для озеровидной части водоема из-за ее глубоководности целесообразно использование комплексного критерия, определенного ранее для Рыбинского вдхр., т.е. $H=4$ м.

Заключение

Осушение АТВ водохранилищ является существенной составляющей их гидрологического режима и оказывает ощутимое влияние на экосистему мелководий. На водохранилищах, осуществляющих сезонное, ограниченное сезонное, недельное и суточное регулирование стока (Горьковское, Угличское и Ивановское) уровень воды поддерживается на отметке НПУ или близкого к нему с момента окончания наполнения (май) до начала предполоводной сработки (март). Резкое снижение уровня воды в конце ледостава может приводить к изоляции понижений дна в пределах мелководий (затопленные озера, старицы и т.д.) от русловой части водохранилища, формированию бескислородных зон и, следовательно, гибели зимующих рыб. Кроме того, в результате механического воздействия на дно оседающего льда разрушаются местообитания донных беспозвоночных.

В Рыбинском вдхр. летне-осенняя сработка уровня приводит к постепенному осушению АТВ. На подверженных волновому воздействию незащищенных мелководьях происходит постепенное смещение вглубь водоема гидродинамического воздействия на донные биоценозы. Ненарушенные местообитания гидробионтов наблюдаются на глубинах более 5 м. При интенсивной навигационной сработке уровня в остаточных водоемах защищенных мелководий, изолированных от глубоководной зоны водохранилища, могут оставаться обреченные на гибель скопления рыб. К началу ледостава площадь осушенных мелководий в среднем многолетнем плане может достигать 826 км². Дальнейшее оседание льда весной (март) и

его разрушающее воздействие на дно в период предполоводной сработки уровня происходит в среднем на площади 633 км².

Литература

1. Эдельштейн К.К. Водохранилища России: экологические проблемы, пути их решения. М.: ГЕОС, 1998. 277 с.
2. Герасимов Ю.В. Роль гидрологического режима в формировании скоплений рыб на мелководья равнинных водохранилищ / Ю.В. Герасимов, С.А. Поддубный. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 1999. 172 с.
3. Литвинов А.С. Многолетние и сезонные колебания уровня Рыбинского водохранилища и их роль в функционировании его экосистемы / А.С. Литвинов, В.Ф. Рощупко. Водные ресурсы. 2007. Т. 34. № 1. С. 33–40.
4. Авакян А.Б. Опыт экологизации уровня режима водохранилищ (на примере Ивановского) / А.Б. Авакян, А.Е. Асарин // Пространственная структура и динамика распределения рыб во внутренних водоемах. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 1998. С. 71–83.
5. Бакастов С.С. Температурный режим осушенной зоны Рыбинского водохранилища // Гидробиологический режим прибрежных мелководий верхневолжских водохранилищ/ Под ред. Н.В. Буторина. Ярославль, 1976. С. 42–56.
6. Щербина Г.Х. Годовая динамика макрозообентоса открытого мелководья Волжского плеса Рыбинского водохранилища // Зооценозы водоемов бассейна Верхней Волги в условиях антропогенного воздействия / Под ред. И.К. Ривьер. Спб.: Гидрометеиздат, 1993. С. 108–144.
7. Нежиховский Р.А. Гидролого-экологические основы водного хозяйства. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 229 с.

S.A. Poddubniy

LONG-TERM AREA AND VOLUME CHANGES OF SHALLOW ZONE OF RESERVOIRS OF THE UPPER VOLGA DEPENDING ON WATER LEVEL FLUCTUATIONS

Areas and volumes of reservoir shallow depending on long-term water level fluctuations were calculated using $S=f(Z)$ and $V=f(Z)$ functions. Upwatering and filling of reservoirs and influences of the processes on bottom biocenosis are considered. Criteria of boundary detection for reservoir shallow are discussed.

Key words: water level, area, volume, shallow boundary, ecosystem

ОСОБЕННОСТИ **ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА** вод болотных ландшафтов таежной зоны **ЗАПАДНОЙ СИБИРИ** В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

Проведено исследование химического состава и качества болотных вод в условиях интенсивной антропогенной нагрузки. В болотных водах антропогенно нарушенных территорий отмечено превышение предельно допустимых концентраций по содержанию органических веществ, железа, ионов аммония и величине рН, что, однако характерно и для естественных болот. Поэтому применение для болотных вод концепции ПДК и основанных на ней оценок антропогенного воздействия, на наш взгляд, некорректно. Более полно процессы антропогенной трансформации вод болотных ландшафтов позволит оценить метод фоновых показателей, учитывающий содержание химических элементов в водах в естественных условиях.

Введение

Таежная зона Западной Сибири характеризуется широким распространением болотных ландшафтов, что во многом определяет специфику геоэкологической обстановки в регионе. Необходимость изучения особенностей химического состава вод болотных ландшафтов Западной Сибири в значительной степени обусловлена усилением техногенного воздействия при хозяйственном освоении территории и развитии нефтегазодобывающего комплекса в регионе. Добыча торфа, нефти и газа, осушение болот, строительство дорог и линий высоковольтных электропередач вызывает изменение и деградацию болотных ландшафтов, что оказывает влияние на состав болотных вод (**БВ**). Поэтому особую важность приобретают гидрохимические исследования болот, которые совместно с гидрологическими, ландшафтными, ботаническими наблюдениями призваны обеспечить достаточный объём информации для оценки экологического

Е.С. Воистинова*, научный сотрудник лаборатории торфа и экологии, ГНУ

Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа Россельхозакадемии

Ю.А. Харанжевская, кандидат

геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией торфа и экологии, ГНУ Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа Россельхозакадемии

состояния болот и заболоченных территорий, нормирования антропогенной нагрузки в регионе и определения границ устойчивости болотных экосистем. В настоящее время основные результаты в области изучения химического состава вод болотных ландшафтов Западной Сибири отражены в работах [1-7]. Однако современный уровень знаний, накопленный при изучении экологического состояния и ландшафтно-геохимических особенностей природных и техногенных ландшафтов Западной Сибири был и остается недостаточным как для решения вопросов восстановления ландшафтов, так и при проведении экологической оценки территории в предпроектный период. Многие районы остаются слабо исследованными, разнообразие природных условий и широкий спектр загрязняющих веществ делают крайне сложным анализ ответной реакции природных комплексов различного ранга на техногенное воздействие. Зачастую работы по изучению техногенеза и мониторингу загрязнения на обширных заболоченных территориях региона выполняется без четкой методической основы, а недостаточная изученность болотных ландшафтов и характера изменения химического состава БВ при различных видах антропогенного воздействия затрудняет правильную интерпретацию полученных в ходе опробования результатов. Все это приводит к увеличению площади антропогенно нарушенных заболоченных территорий и ухудшению качества БВ и рек-водоприемников. Поэтому для предупреждения негативной экологической ситуации в регионе при дальнейшем хозяйственном освоении болот и заболоченных территорий Западной Сибири необходимо провести оценку состояния болотных ландшафтов в естественных условиях и при антропогенном воздействии. С учетом этого основной целью данной работы является изучение особенностей химиче-

*Адрес для корреспонденции: elenavoistinova@yandex.ru

ского состава БВ на участках добычи нефти и газа, торфодобычи, лесомелиорации, горях, участках подтопления, в зонах влияния транспортных автомагистралей и высоковольтных линий электропередач. В задачи входит исследование характера антропогенной трансформации состава БВ в сравнении с фоновыми концентрациями веществ БВ и нормами предельно допустимых концентраций (ПДК). В качестве фоновых концентраций химического состава БВ использованы данные многолетних наблюдений на научно-исследовательском стационаре «Васюганский» ГНУ Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа Россельхозакадемии (бассейны рек Бакчар и Икса) в районе, удалённом от антропогенного воздействия и отличающимся слабым развитием транспортной инфраструктуры.

Ключевые слова: химический состав, болотные воды, антропогенное воздействие, качество вод

болотных массивах (рис. 1) в условиях антропогенной нагрузки: на древесно-кустарничковом мохово-разнотравном переходном болоте в пределах разрабатываемого нефтяного месторождения Верхне-Салатское на водоразделе рек Салат и Запорная, на низинном бол. Аркадьёво, осушенном и частично выработанном на второй левобережной террасе р. Обь, осушенном и частично выгоревшем сосново-кустарничково-сфагновом верховом болоте в бассейне р. Иксы, кустарничково-моховом переходном болоте на первой надпойменной левобережной террасе р. Кеть, расположенном под ЛЭП, древесно-кустарничково-травяном низинном болоте, расположенном на первой надпойменной террасе р. Кеть в зоне подтопления от автодороги, грядово-мочажинно-озерковом болоте на второй надпойменной террасе р. Кеть в 50 м от свалки бытового мусора, а также в котловине озера на берёзово-травяном низинном осушенном и частично выработанном бол. Кандинское в пойме р. Томь.

Отбор проб в районе, удалённом от антропогенного воздействия и отличающимся слабым развитием транспортной инфра-

Материалы и методы исследования

Отбор проб для исследования химического состава БВ проводился в границах Томской обл. на семи типичных

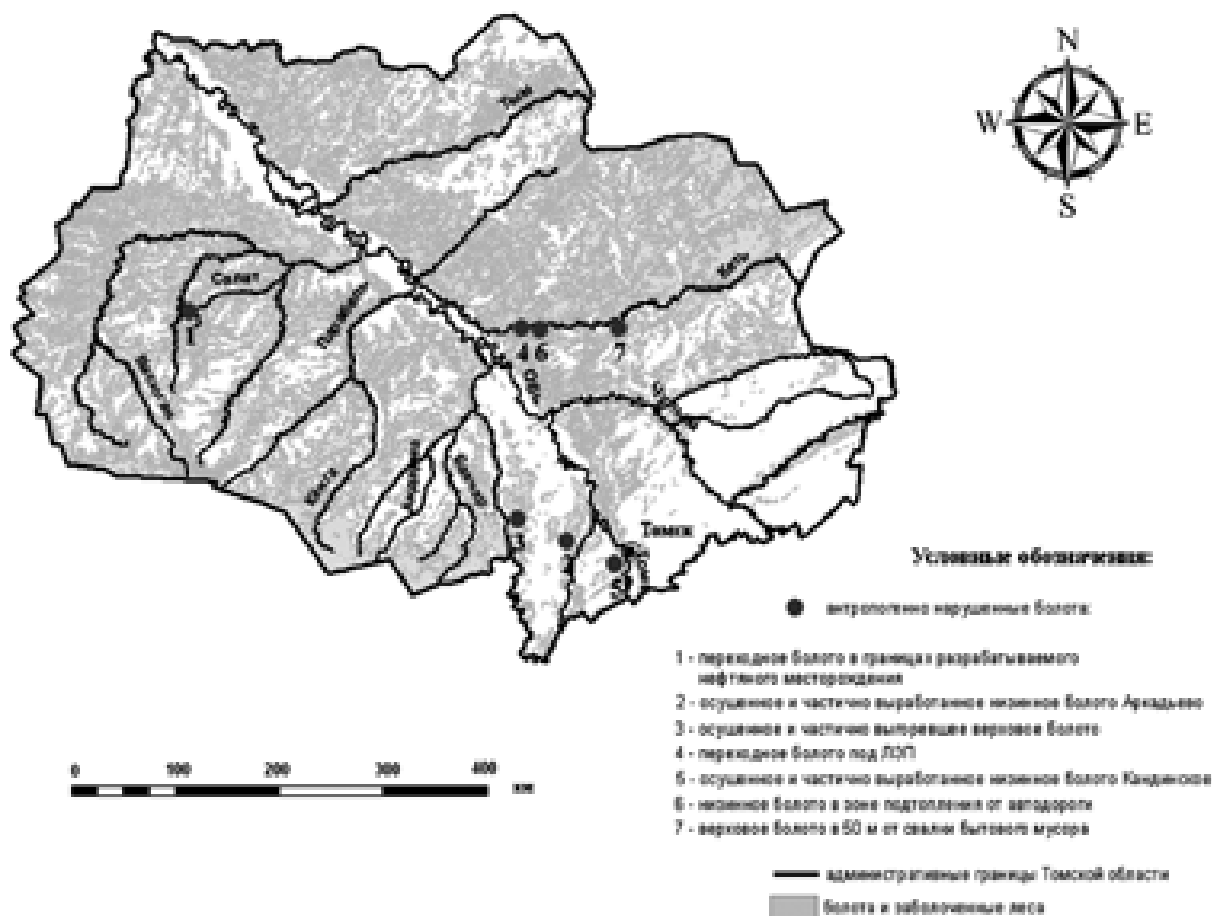


Рис. 1. Схема размещения пунктов отбора проб.

Таблица 1

Химический состав БВ, мг/л

	Низинное болото Аркадьёво (участок торфодобычи)	Осушенное выгорев- шее верховое болото в бассейне р. Икса	Переходное болото на террасе р. Кеть в рай- оне ЛЭП	Низинное болото на террасе р. Кеть в зоне подтопления	Переходное болото в районе добычи нефти и газа	Верховое глядово- мочажинно-озерковое болото на террасе р. Кеть (свалка мусора)	Низинное болото Кандинское (участок торфодобычи)	Верховое болото в бассейне р. Ключ	Низинное болото Самара на террасе р. Бакчар	ПДК ¹ вод-хоз
pH	6,87	3,77	3,55	6,90	4,15	4,19	-	3,63	5,06	6-9
NH ₄ ⁺	1,61	6,95	9,30	0,71	2,02	1,20	0,31	6,40	3,66	1,5
K ⁺	0,70	1,70	2,50	0,60	4,8	0,80	1,80	1,20	0,50	30
Na ⁺	8,40	1,80	1,40	3,20	135,1	0,60	7,10	1,10	4,20	200
Ca ²⁺	77,8	11,2	12,8	24,3	45,1	6,01	53,1	4,81	18,4	200
Mg ²⁺	14,2	4,86	1,82	5,59	16,4	2,67	27,3	1,09	5,10	50
Fe _{общ}	0,71	3,61	5,58	3,10	1,35	0,45	0,90	1,90	2,97	0,3
Cl ⁻	8,08	5,29	7,32	0,98	315	1,89	1,66	4,15	5,21	350
SO ₄ ²⁻	4,80	3,09	2,54	2,95	43,65	4,05	2,47	3,36	1,85	500
HCO ₃ ⁻	346,2	35,8	24,8	108,6	<10	30,9	239,6	14,3	79,3	-
NO ₃ ⁻	0,19	0,69	0,65	0,07	0,19	0,10	0,05	0,40	0,29	45
CO ₂	20,9	56,8	64,3	10,5	-	34,4	17,9	52,4	23,9	-
ХПК	88,3	189,7	248,6	52,3	120	91,6	3,93	117,74	124,3	15
ГК	2,39	13,5	17,6	2,49	- ³	1,58	1,45	6,74	8,47	н/н ²
ФК	11,8	74,7	88,6	12,2	-	21,7	6,77	60,5	56,8	н/н
C _{нпр}	46,4	87,4	112,1	20,3	-	46,4	24,6	62,2	60,3	н/н
Σ _н	289,6	57,1	56,3	95,8	565,05	33,2	214,5	31,6	81,9	1000
Zn	0,04	0,016	0,017	0,0013	0,072	0,011	0,005	0,028	0,15	1
Pb	0,0008	0,015	0,005	0,0005	<0,002	0,0030	0,0003	0,0006	0,005	0,01
Cu	0,0033	0,0018	0,0008	0,0005	0,0030	0,0010	0,007	0,0010	0,005	1
Cd	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	-	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,001

Примечание : 1 — в соответствии с [22-24], 2- не нормируется, 3 — данные отсутствуют, 4
жирным шрифтом выделено превышение ПДК

структуры, проводился в тот же период на верховом болотном массиве в бассейне р. Ключ в пределах сосново-кустарничково-сфагнового болота с низкой сосной (низкий ряб) и низинного березово-осоково-гишного бол. Самара, расположенного на террасе р. Бакчар.

Материалом для исследования являются данные по химическому анализу проб БВ, отбор которых проводился в рамках экспедиционных исследований антропогенно нарушенных болот в летний период 2011 г. Для отбора проб с помощью торфяного бура на каждом болоте были организованы скважины глубиной около 1 м. Пробы отбирались с глубины 30-50 см в специально подготовленную стеклянную и пластмассовую посуду. Отбор осуществлялся с помощью одноразовых пробоотборников (пластмассовых емкостей объемом 1 л) в соответствии с [8], исключающих загрязнение проб. Сразу после

отбора определялась температура воды и неустойчивые компоненты pH, CO₂, HCO₃⁻, проводилась консервация проб для определения Fe_{общ}, NO₃⁻ в соответствии с [9]. Консервация проб для определения нитрат ионов осуществлялась добавлением 2 мл хлороформа, для определения железа общего — подкислением раствора до pH менее 2. Величина pH измерялась с помощью полевого прибора pH-200 («НМ Digital», США). Определение гидрокарбонат ионов проводилось титрованием проб соляной кислотой в присутствии индикатора (метиловый оранжевый), растворенного углекислого газа — титрованием проб NaOH в присутствии сегнетовой соли и индикатора фенолфталеин [9].

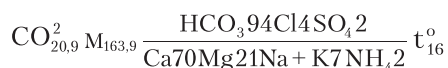
Химический анализ макрокомпонентного состава БВ выполнялся по общепринятым методикам в лаборатории торфа и экологии СибНИИСХиТ. Концентрация гидрокарбонатов в воде определялась титриметрически.

трическим методом [9]. Анализ сульфатов проводился турбодиметрическим методом [10], $\text{Fe}_{\text{общ}}$ — колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой [11], NO_3^- — с использованием сульфосалицилового натрия [12], NO_2^- — с использованием реактива Грисса [13], NH_4^+ — с реактивом Несслера [14]. Определение общей жесткости и ионов кальция, магния выполнялось с использованием комплексонометрического метода [15]. Содержание хлоридов определялось меркуриметрическим методом в присутствии индикатора дифенилкарбазона [16]. Определение концентрации ионов калия и натрия проводилось методом пламенной фотометрии [17]. Для характеристики общего содержания химических элементов определялся плотный остаток БВ выпариванием проб воды с последующим удалением органических соединений при прокаливании в муфельной печи [18]. Концентрация гуминовых и фульвокислот определялась методом Лурье [19], тяжёлых металлов — методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе типа ТА [20]. Классификация вод проводилась по О.А. Алекину [21].

Результаты и их обсуждение

Данные, характеризующие химический состав вод антропогенно нарушенных болот, приведены в *табл. 1*.

По химическому составу воды осушенного и частично выработанного низинного бол. Аркадьёво пресные гидрокарбонатного класса кальциевой группы первого типа C_1^{Ca} нейтральные (рН 6,87). Высокая степень минерализации торфяной залежи определяет высокое содержание минеральных веществ в БВ (289,6 мг/л). Формула химического состава воды бол. Аркадьёво:



Концентрация органических веществ по величине ХПК составляет 88,3 мгО/л, что в 1,4 раза меньше фоновых концентраций, характерных для низинных болот данной территории (124,2 мгО/л). Гуминовые и фульвокислоты присутствуют в небольших количествах 2,39 и 11,8 мг/л (*рис. 2*).

Содержание ионов железа в водах бол. Аркадьёво равно 0,71 мг/л и сопоставимо с таковым в подземных водах исследуемого региона. Концентрация ионов аммония (1,61 мг/л) превышает концентрацию в речных

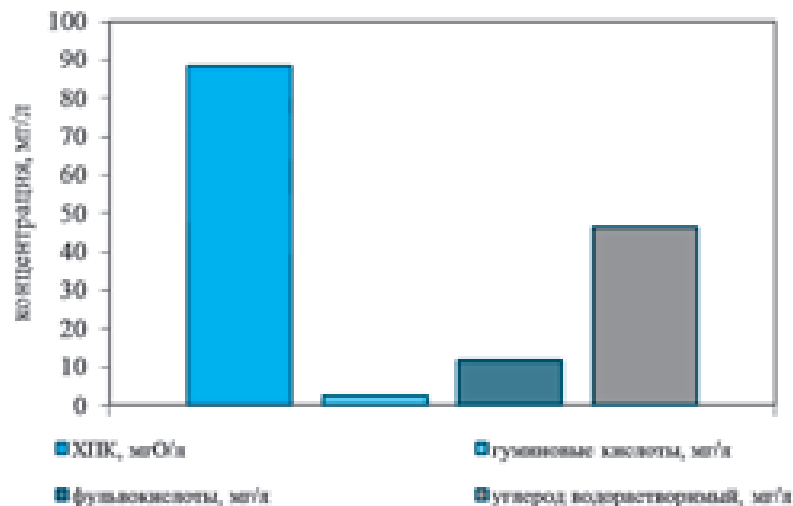


Рис. 2. Содержание органического вещества в воде бол. Аркадьёво.

водах и в 2 раза меньше фоновых концентраций (бол. Самара на террасе р. Бакчар). Содержание свинца составляет 0,0008 мг/л, что не превышает ПДК. Кадмий в водах бол. Аркадьёво определён в концентрациях менее 0,0002, что характерно для фоновых территорий. Медь присутствует в БВ в концентрациях (0,0033 мг/л), превышающих известный в мире порог действия Cu на водные организмы 0,0015 мг/л [25]. Вместе с тем, токсическое действие меди снижается при комплексовании с органическим веществом и в присутствии кальция [26].

Концентрация цинка в БВ равна 0,04 мг/л. Цинк является жизненно важным элементом, по уровню биологического поглощения сопоставим с такими элементами, как K , Ca , Mg и др. Он входит в состав ряда металлоферментов и участвует во многих биохимических процессах [27]. Однако в концентрациях, превышающих 0,01 мг/л, Zn , также как и Cu , токсичен для гидробионтов. Содержание CO_2 в водах бол. Аркадьёво составляет 20,9 мг/л и немного меньше чем в водах естественного низинного бол. Самара.

В целом наблюдается превышение норм ПДК по величине рН, содержанию в водах низинного бол. Аркадьёво органических веществ, железа и ионов аммония. Осушение вызвало изменение водного режима болота, понижение уровня БВ, изменение ландшафтной структуры и появление видов растений, не характерных для низинных болот. Однако гидрохимические исследования показали, что гидромелиоративные мероприятия не вызвали увеличения содержания органических веществ в БВ, концентрации тяжёлых металлов, железа и ионов аммония.

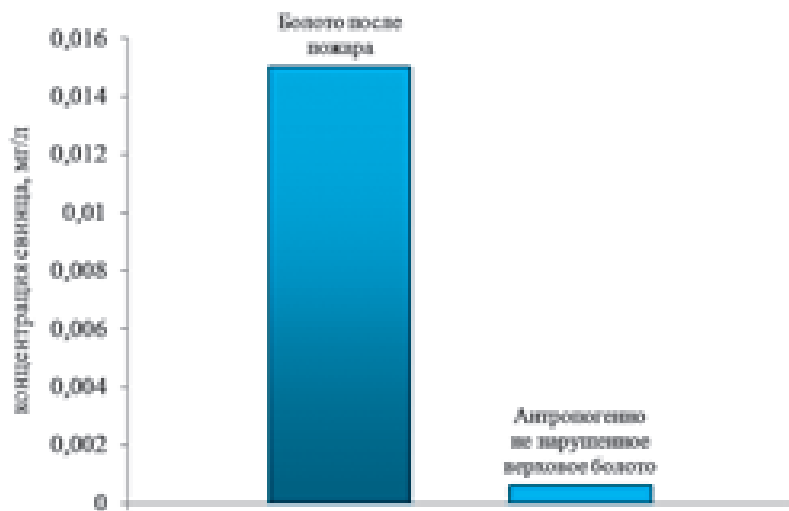


Рис. 3. Содержание свинца в водах верхового болота в бассейне р. Иксы в сравнении с фоновыми территориями.

Примером трансформации и изменения химического состава БВ под воздействием пожара является осушенное верховое болото в бассейне р. Иксы (южнотаёжная подзона). По химическому составу воды болота после пожара относится к хлоридному классу кальциевой группы четвёртому типу Cl_{IV}^{Ca} .

Соотношение форм карбонатного равновесия и отсутствие гидрокарбонат иона в недиссоциированной форме характеризуют низкие значения рН БВ (3,77). Содержание органических веществ (концентрация углерода водорастворимого 87,4 мг/л, ХПК 189,7 мгО/л) в водах болота после пожара превышает содержание минеральных соединений. Однако такое соотношение органической и минеральной компонент БВ характерно

и для не нарушенных верховых болотных массивов. Содержание ионов аммония (6,94 мг/л) и железа (3,61 мг/л) в водах верхового болота после пожара сопоставимо с содержанием в водах естественного сосново-кустарничково-сфагнового биогеоценоза с высокой сосной (верховое болото в бассейне р. Ключ). Обращает на себя внимание высокое содержание свинца (0,015 мг/л), превышающее содержание в водах не нарушенного верхового болота в 25 раз. Накопление свинца в торфяной залежи и поступление в БВ можно объяснить близостью автодороги и атмосферным переносом загрязняющих веществ. Кроме того, возгорание торфяной залежи способствовало переходу свинца в более подвижные формы путём образования комплексов с гуминовыми веществами БВ. Концентрация кадмия в водах осушенного верхового болота в бассейне р. Иксы не превышает фоновых значений на заболоченных территориях. Содержание цинка составляет 0,016 мг/л, меди — 0,0018 мг/л. Проведенные исследования также показали превышение норм ПДК по величине рН, содержанию в водах осушенного верхового болота в бассейне р. Иксы органических веществ, железа и ионов аммония и свинца (рис. 3).

Влияние линейных сооружений на изменение химического состава БВ рассмотрено на примере участка кустарничково-мохового переходного болота (первая надпойменная левобережная терраса р. Кеть), расположенного под ЛЭП. В соответствии с классификацией О.А. Алёкина воды переходного болота пресные хлоридного класса кальциевой группы четвёртого типа кислые (рН 3,55) с повышенным содержанием органических веществ. Малая минерализация (56,3 мг/л), отсутствие гидрокарбонат иона, высокие концентрации углекислого газа (64,3 мг/л) вод болота под ЛЭП более характерны для верховых болотных массивов. Высокое содержание ионов аммония (9,3 мг/л) превышает их содержание в водах верховых и низинных болот на левобережье р. Обь, что свидетельствует о восстановительных условиях БВ. Железо присутствует в очень больших концентрациях — 5,58 мг/л (рис. 4). В целом отмечено превышение установленных норм ПДК по величине рН, содержанию в водах кустарничково-мохового переходного болота на террасе р. Кеть органических веществ, железа и ионов аммония.

Влияние подтопления при строительстве дорог рассматривается нами на примере древесно-кустарничково-травяного низинного

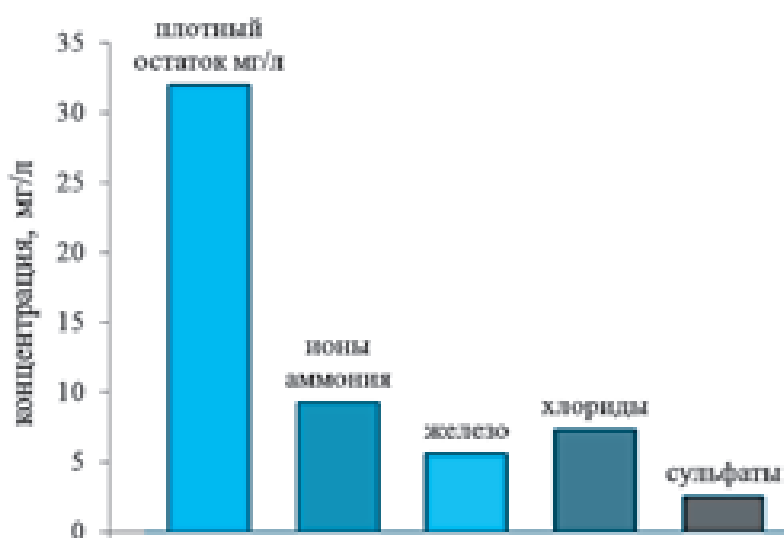


Рис. 4. Содержание минеральных веществ в водах переходного болота под ЛЭП.

болота, расположенного на первой надпойменной террасе р. Кеть. Согласно классификации воды болота пресные гидрокарбонатного класса кальциевой группы первого типа C_I^{Ca} нейтральные.

Содержание минеральных веществ (95,8 мг/л) соответствует фоновым значениям, тогда как концентрация органических веществ (ХПК 52,3 мгО/л) в 2 раза меньше, что можно объяснить повышенной обводнёностью участка, слабым разложением органических остатков и торфа. Ионы аммония присутствуют в БВ в низких концентрациях (0,7 мг/л), что свидетельствует о замедлении процессов трансформации органического вещества на участке подтопления древесно-кустарничково-травяного низинного болота. В то же время содержание железа (3,1 мг/л) в БВ участка подтопления превышает фоновые значения, характерные для низинных болот. Следовательно, на участке подтопления созданы оптимальные условия для накопления железа. Таким образом, подтопление болота и смена режима увлажнения вызывает изменение химического состава БВ, уменьшение концентрации органических веществ, NH_4^+ и растворённого углекислого газа. Однако для вод данной территории сохраняется превышение норм ПДК по величине рН, содержанию органических веществ, железа.

Антропогенное влияние на болотные ландшафты проявляется также в широком распространении свалок бытового мусора. Сосново-кустарничково-сфагновое грядово-мочажинно-озерковое болото расположено на второй надпойменной террасе р. Кеть в 50 м от свалки бытового мусора небольших размеров. По химическому составу воды пресные сульфатного класса кальциевой группы четвёртого типа S_{IV}^{Ca} кислые (рН 4,19). В водах отмечены высокие концентрации органических веществ, что, однако, характерно и для грядово-мочажинно-озерковых болот в естественных условиях. Содержание ионов аммония и железа небольшое по отношению к фоновым концентрациям. Концентрация ионов K^+ превышает таковую ионов Na^+ . В анионном составе вторым по содержанию ионом является хлорид ион. Общая минерализация вод составила 14,05 мг/л. По результатам гидрохимических исследований можно сделать вывод, что влияние свалки проявляется незначительно вследствие её небольших размеров и состава представленного мусора (консервные банки, пластиковые и стеклянные бутылки, полиэтиленовые и бумажные упаковки и др.). Наблюдается превышение норм

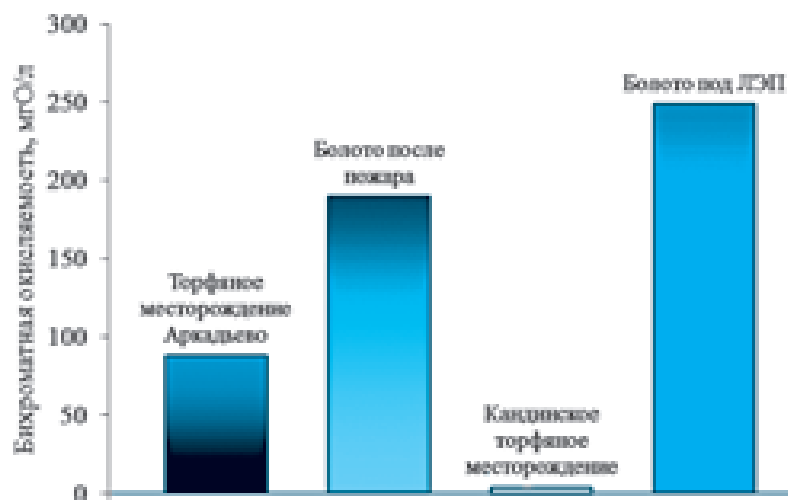


Рис. 5. Содержание органического вещества в БВ антропогенно нарушенных территорий.

ПДК по величине рН, по содержанию в водах сосново-кустарничково-сфагнового грядово-мочажинно-озеркового болота на террасе р. Кеть органических веществ, железа.

Берёзово-травяное низинное осушенное бол. Кандинское (пойма р. Томь), является примером техногенного преобразования природных комплексов. При добыче торфа и песчано-гравийной смеси Кандинское торфяное месторождение было частично выработано. В котловине выработанного участка образовалось озеро. Согласно классификации воды озера пресные гидрокарбонатного класса кальциевой группы второго типа $C_{II}^{Ca, Mg}$. Содержание минеральных веществ по сумме ионов составляет 214,5 мг/л. Железо присутствует в концентрациях, меньших фоновых и характерных для низинных болот. Отличительной особенностью вод озера является небольшое содержание органических веществ (рис. 5). Соотношение ХПК и концентрации углерода водорастворимого иное, чем в БВ. Тяжёлые металлы определены в водах озера в концентрациях, не превышающих ПДК хозяйственно-питьевого назначения, отмечается превышение норм ПДК по содержанию в водах железа. Химический состав вод озера Кандинского торфяного месторождения свидетельствует о небольшом участии в его питании БВ. Воды Кандинского болота содержат органические вещества в небольших количествах.

Наиболее интенсивно процессы изменения и трансформации химического состава вод болотных ландшафтов проявляются в районах добычи нефти и газа. Воды переходного болота, расположенного в границах

разрабатываемого нефтяного месторождения Верхне-Салатское, пресные сульфатного класса кальциевой группы четвёртого типа S_{IV}^{Ca} кислые. Однако в районе куста преобладающим анионом становится хлорид ион, а катионом — ион натрия с увеличением суммы главных ионов более чем в 10 раз.

По данным многолетних наблюдений на научно-исследовательском стационаре «Васюганский» такое разнообразие химического состава БВ в рамках одного биогеоценоза в естественных условиях не отмечается. Это может быть вызвано сбросом пластовых вод, поверхностным смывом с буровых площадок и фильтрацией из шламовых амбаров. Отличительной особенностью химического состава вод загрязнённого участка является повышенное содержание нефтепродуктов, меди и цинка. Как и в естественных условиях воды переходного болота богаты органическими веществами, ионами аммония и железа, превышающими ПДК хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения. Поэтому такой показатель как ХПК, содержание растворенного кислорода в заболоченных регионах не отражают характер антропогенной нагрузки.

Заключение

Таким образом, по химическому составу БВ антропогенно нарушенных территорий в пределах Томской обл. характеризуются кислой и нейтральной реакцией среды, низкой минерализацией, преобладанием ионов кальция в катионном составе. Превышение ПДК, установленных для хозяйственно-питьевого водопользования, отмечается по содержанию органических веществ, железа, ионов аммония и по величине рН, что также характерно и для естественных болот фоновых территорий. Проведенные исследования показали, что осушение и добыча торфа на низинных болотах Аркадьёво и Кандинское не привели к увеличению содержания органических веществ, железа, тяжёлых металлов в БВ и ухудшению качества вод водоёмов и водотоков. Свалки мусора незначительно повлияли на химический состав БВ из-за их небольших размеров и состава мусора. Подтопление болот в результате строительства дорог вызывало уменьшение концентрации органических веществ, NH_4^+ и растворённого углекислого газа. Пожар на участке верхового болота способствовал появлению в водах высоких концентраций органических веществ, железа и ионов аммония, а также свинца. Наибольшее изменение состава вод,

связанное с многократным увеличением натрия и хлорид ионов, отмечено на участке переходного болота, расположенного в границах разрабатываемого нефтяного месторождения Верхне-Салатское.

По результатам сравнения состава БВ естественных и антропогенно нарушенных территорий можно сделать вывод о том, что в естественных условиях воды болот содержат органические вещества, железо, ионы аммония в количествах, многократно превышающих ПДК хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения. Поэтому применение концепции ПДК и основанных на ней оценок антропогенного воздействия, на наш взгляд, некорректно. Высокая цветность и большие концентрации органических соединений осложняют проведение аналитических исследований химического состава БВ. Поэтому, по нашему мнению, более полно процессы антропогенной трансформации вод болотных ландшафтов позволит оценить метод фоновых показателей, учитывающий содержание химических элементов в естественных условиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение №8354, №14.В37.21.0634.

Литература

1. Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Сидоренко Т.Н., Здвизков М.А. Геохимия природных вод района Большого Васюганского болота // Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития. Томск, 2002. С. 139-149.
2. Савичев О.Г. Химический состав болотных вод на территории Томской области (Западная Сибирь) и их взаимодействие с минеральными и органоминеральными соединениями // Известия ТПУ. 2009. т. 314. №1. С. 72-77.
3. Инишева Л.И. Условия формирования и геохимия болотных вод // Болота и биосфера. Материалы второй научной школы. Томск: Изд-во ТГПУ, 2003. С. 38-49.
4. Московченко Д.В., Пуртов В.А., Завьялова И.В. Гидрохимическая характеристика водосборных бассейнов Ханты-Мансийского автономного округа // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения, 2007. №8. С. 141-148.
5. Нечаева Е.Г. Геохимия болот Южнотаежного Прииртышья и их ресурсные достоинства // География и природные ресурсы. №4. 1981. С. 105-113.
6. Здвизков М.А. Гидрогеохимия Васюганского болота. Дисс. на соиск. степ. канд. техн. наук. Томск, 2005. 175 с.

7. Езупенок Е.Э. Химический состав болотных вод олиготрофных ландшафтов // Болота и биосфера. Материалы второй научной школы. Томск: Изд-во ТГПУ, 2003. С. 127-134.
8. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Управление продукции сельскохозяйственного производства, пищевой, легкой и химической промышленности Госстандарт России. 44 с.
9. Резников А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. М.: Недра, 1970. 488 с.
10. ПНД Ф 14.1:2.159-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-иона в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом. М. Аналитический центр «Роса», 2000. 21 с.
11. ПНД Ф 14.1:2.50-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.
12. ПНД Ф 14.1:2.4-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой.
13. ПНД Ф 14.1:2.3-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса.
14. ПНД Ф 14.1:2.1-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера.
15. ПНД Ф 14.1:2.98-97. Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом.
16. ПНД Ф 14.1:2.111-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод меркуриметрическим методом.
17. ПНД Ф 14.1:2.4.138-98. Методика выполнения измерения массовых концентраций натрия, калия, лития

- и стронция в питьевых, природных и сточных водах методом пламенно-эмиссионной спектрометрии.
18. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
19. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Наука, 1973. 376 с.
20. ПНД Ф 14.1:2.4.222-06. Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в водах питьевых, природных и сточных методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе типа ТА.
21. Алёкин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 440 с.
22. СанПиН 2.1.4.1074-01. Вода. Санитарные правила, нормы и методы безопасного водопользования населения: сборник документов / Российская Федерация, Министерство здравоохранения и социального развития (Минздравсоцразвития России). 2-е изд., перераб. и доп. М.: ИнтерСЭН, 2004. 868 с.
23. Сан ПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Введ. 2001-01-01. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. 24 с.
24. ГН 2.1.5.1315-03. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Введ. 15.06.2003. 77 с.
25. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. Институт водных проблем РАН. М.: Наука, 2009. 400 с.
26. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжёлые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. М.: Мир, 1987. 288 с.
27. McGeer J.C. Effects of chronic sublethal exposure to water-borne Cu, Cd or Zn in rainbow trout in rainbow trout 2: Tissue specific metal accumulation / J.C. McGeer, C. Szebedinsky, D.G. McDonald, C.M. Wood // Aquat. Toxicol. 2000. V. 50. P. 245-256.

E.S. Voistinova, Yu. A. Kharanzhevskaya

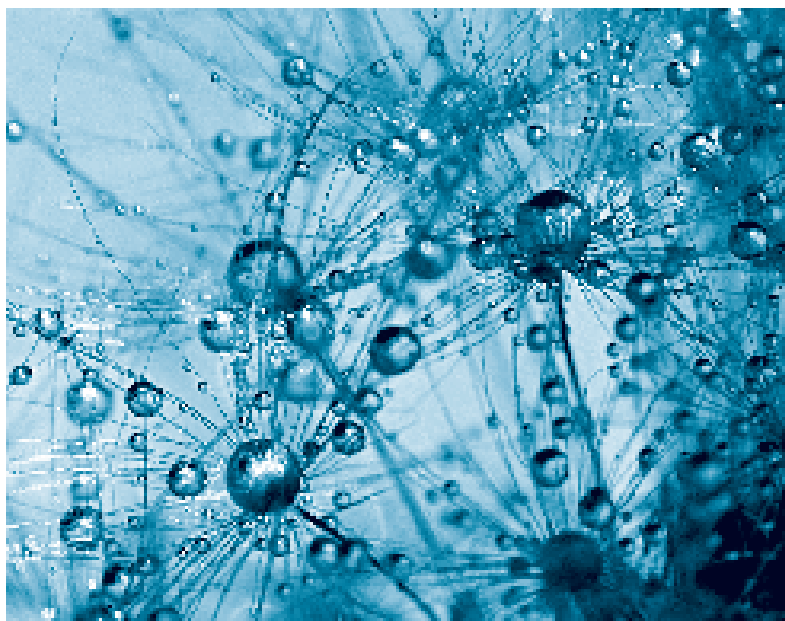
PECULIARITIES OF WATER CHEMICAL COMPOSITION OF BOG LANDSCAPES IN TAIGA ZONE OF THE WEST SIBERIA UNDER INTENSIVE HUMAN IMPACT

Study of chemical composition and quality of bog water under intensive human impact were carried out. In bog water of human affected territories content of organic matter, iron, ammonium and pH were found to be over maximum allowable concentrations (MAC). But it is typically for natural bogs too. According to author's opinion application of MAC conception and based human impact evaluations are not correct for bog water and method of background parameters is more proper for estimation of anthropogenic transformations of bog water. The method takes into account content of chemical elements in water under natural conditions.

Key words: chemical composition, bog water, human impact, water quality

ЕСТЕСТВЕННЫЕ и ТЕХНОГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА природных вод БАССЕЙНА ВЕРХНЕЙ КОЛЫМЫ

Выявлены особенности формирования химического состава вод в малых горных реках бассейна верхнего течения р. Колымы, где с начала 30-х гг. 20 в. отрабатываются многочисленные россыпные и рудные месторождения золота. Охарактеризованы основные естественные и техногенные процессы и факторы изменения этих вод. Показано, что наиболее значительные и устойчивые гидрохимические преобразования рек происходят, когда последствия отработки месторождений соответствуют направленности современных неотектонических движений.



Введение

Территория Верхней Колымы, площадь которой составляет около 100 тыс. км², с начала 30-х годов прошлого столетия является ареной интенсивных горных работ по добыче благородных металлов, прежде всего, золота из россыпных и рудных месторождений. При этом происходят широко-масштабные изменения природной среды, особенно в долинах малых горных рек. Под влиянием техногенных факторов меняется внешний облик речных долин, конфигурация подрусловых таликов, тепловой режим переотложенных аллювиальных грунтов и речных потоков, значительные изменения претерпевает химический состав природных, прежде всего поверхностных, вод малых горных рек, водосборная площадь которых не превышает первые сотни квадратных километров. Однако до сих пор влияние есте-

В.Е. Готов*, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией геологии нефти и газа и геоэкологии, ФГБУН Северо-восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило
Дальневосточного отделения Российской академии наук

ственных мобильных природных факторов и антропогенной деятельности на формирование состава подземных и поверхностных вод на Северо-Востоке России, в том числе в бассейне р. Колымы, изучены слабо.

Цель работы — установить новые закономерности трансформации химического состава природных вод, происходящие в настоящее время под воздействием природных и техногенных факторов в бассейнах малых горных рек с водосборной площадью менее 150 км².

Для достижения поставленной цели нами собраны, систематизированы и проанализированы гидрологические данные, полученные Колымским территориальным управлением по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (КУГМС) за многолетний (с 1940 г.) период наблюдений и опубликованные в ежегодниках [1, 2], материалы многолетних режимных наблюдений на стационарных постах бывшей Гидрогеологической экспедиции Северо-Восточного территориального геологического управления (ПГЭ

*Адрес для корреспонденции: geoecol@neisri.ru

СВТГУ), работы многочисленных гидрогеологических партий, изучавших поверхностные и подземные воды для выяснения условий отработки россыпей в долинах рек Верхней Колымы и возможности использования этих вод как источников питьевого и технического водоснабжения. В выполнении указанных работ авторы принимали непосредственное участие. Отчеты с результатами этих работ хранятся в Магаданском филиале Фонда геологической информации РФ. Сопоставление всех сведений позволяет не только дать общую оценку качества природных вод, но и отметить тенденции их изменения.

Результаты и их обсуждение

Естественные факторы формирования химического состава природных вод многочисленны, но для водосборной площади р. Колымы основными являются следующие: повсеместное распространение многолетнемерзлых пород (ММП), длительный (> 7 месяцев) холодный период года, гористый характер рельефа, разнообразие геологических и гидрогеологических условий (рис. 1).

Рельеф бассейна Верхней Колымы характеризуется пенеplenизированными нагорьями с абс. отметками до 1100 м и хребтами с абс. отметками до 2000 м. Суммарная площадь речных долин и межгорных впадин не превышает 10 %, заозеренность ничтожно мала. Наиболее крупный водоем — Колымское вдхр., сооруженное в 80-х гг. 20 в. с целью обеспечения работы Колымской ГЭС (КГЭС). В настоящее время создается водохранилище Усть-Среднеканской ГЭС (в нижнем бьефе КГЭС).

В геологическом строении территории основную роль играют терригенные породы пермско-триасово-юрского возраста. В их составе преобладают песчаники, глинистые сланцы. Последние часто пиритизированы. Породы прорваны интрузиями, в основном гранитными. Очень широко развиты сульфидизированные зоны гидротермальной минерализации. На севере территории распространены блоки протерозойских и палеозойских карбонатных и терригенно-карбонатных пород, на Охотско-Колымском водоразделе — вулканогенные покровы мелового возраста. Соответственно, в гидрогеологическом отношении преобладают массивы и адмассивы, вулканогенные структуры. Водоносность их связана с трещиноватостью

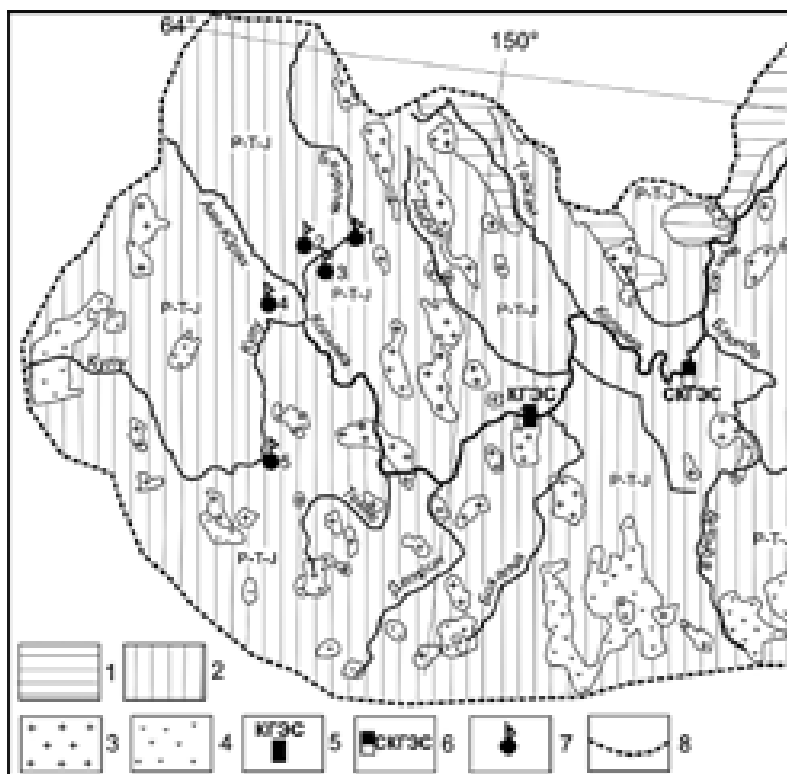


Рис. 1. Схематическая гидрогеологическая карта бассейна Верхней Колымы. 1 — гидрогеологические массивы, сложенные терригенно-карбонатными породами протерозойского и палеозойского возраста (Pt-Pz); 2 — адмассивы, сложенные терригенными породами пермского, триасового и юрского возраста (P-T-J); 3 — гидрогеологические массивы, сложенные гранитами; 4 — вулканогенные супербассейны мелового возраста; 5 — Колымская гидроэлектростанция; 6 — строящаяся Усть-Среднеканская ГЭС; 7 — гидрологические посты, в т.ч. 1- Берелех (пос. Переправа), 2 — Мальдяк, 3 — Заболоченный, 4 — Дегдекан, 5 — Кулу (руч. Встреча); 8 — граница территории исследования.

Л.П. Глотова,
старший науч-
ный сотрудник,
ФГБУН Северо-
восточный
комплексный
научно-исследо-
вательский инсти-
тут им. Н.А. Шило
Дальне-
восточного отде-
ления Российской
академии наук

пород в зоне выветривания (водоносные зоны гипергенной трещиноватости — **ВЗГТ**) и локальными в плане зонами трещиноватости, приуроченными к разломам (водоносные зоны локальной трещиноватости — **ВЗЛТ**). Артезианские бассейны в характеризуемом районе развиты незначительно.

ММП имеют сплошное распространение, мощность их в долинах рек достигает 150-180 м. На склонах и вершинах водоразделов мощность ММП превышает 300 и более метров. В связи с этим ВЗГТ практически повсеместно заморожена. В подмерзлотной зоне водоносны только ВЗЛТ, к которым часто приурочены днища речных долин.

В качестве самостоятельных водоносных структур нами выделены потоки грунтовых вод в четвертичных отложениях преимущественно аллювиального генезиса и элювиально-делювиальном слое на горных скло-

Таблица 1

Химический состав поверхностных вод р. Кулу у пос. Кулу

Дата отбора. Расход воды (м³/с)	Содержание основных компонентов, мг/ дм³						Формула химического состава
	Ca	Mg	Na+K	SO₄	HCO₃	Cl	
Весеннее половодье							
12.06.56 г. 1410	4	0	0	7	2	1	M0,01 $\frac{HCO_3 \ 60SO_4 \ 25Cl15}{Ca100}$
06.06.60 г. 611	3	0	0	6	3	0	M0,01 $\frac{HCO_3 \ 62SO_4 \ 38}{Ca94}$
Летне-осенняя межень							
30.09.54 г. 94,7	4	1	4	15	8	0	M0,03 $\frac{HCO_3 \ 67SO_4 \ 31}{Ca76Mg18}$
20.09.62 г. 64,2	4	1	1	11	5	1	M0,02 $\frac{HCO_3 \ 60SO_4 \ 33}{Ca67Mg20(Na+K)13}$
Летне-осенний паводок							
24.08.42 г. 299	5	2	3	18	6	2	M0,03 $\frac{HCO_3 \ 64SO_4 \ 26Cl10}{Ca49Mg26(Na+K)25}$
11.08.62 г. 807	2	1	2	9	5	2	M0,02 $\frac{HCO_3 \ 50SO_4 \ 37Cl13}{Mg34(Na+K)33Ca33}$

нах. Потоки грунтовых вод играют важную роль в питании рек. В общем годовом стоке их доля достигает 30 % [3]. С наступлением холодного периода года (начало октября) грунтовые воды становятся единственным источником питания рек. Под их руслами грунтовый поток может существовать в течение всего года, создавая надмерзлотные талики. В зонах пересечения разломов могут образоваться сквозные талики. Грунтовые воды элювиально-делювиальных образований связаны с сезонно-талым слоем, средняя мощность которого 1-1,5 м. В декабре, иногда в январе этот слой перемерзает. Наступает критический водный период [4], когда большинство рек пересыхают или перемерзают.

Гидрохимические следствия происходящих естественных и техногенных процессов
Описанные специфические условия формирования гидрохимических показателей природных вод в долинах отдельных рек усугубляются антропогенной деятельностью, связанной с добычей россыпного, реже рудного золота. При этом значительная часть долин малых горных рек полностью преобразуется — перемещается за контуры полигонов почвенно-растительный слой, русловые отложения и верхняя часть выветрелых коренных пород перемывается с удалением глинистых и пелитовых частиц. Отмытые породы

укладывают в отвалы, на дне долин создают искусственные водоемы — отстойники. При дражной отработке водоемы сохраняются и в зимнее время. Горные работы, как правило, сопровождаются лесными пожарами и активизацией склоновых процессов. В свою очередь, обнажение слабо выветрелых горных пород на значительной площади, их оттаивание под днищами водоемов резко усиливают окисление сингенетических сульфидов в породах и в зонах гидротермальной минерализации, что способствует образованию водорастворимых сульфатов. За счет теплового эффекта от окисления сульфидов резко ускоряется образование сквозных таликов по зонам гидротермальной минерализации [5].

Разумеется, подобные процессы происходят и в естественных условиях, но масштабы их на малых площадях не сопоставимо малы с проявлениями техногенного воздействия. Для примера приведем данные интенсивности поступления сульфат-иона в речные воды для относительно мало нарушенных водосборных площадей и сильно измененных человеком.

Вне зоны влияния горных работ речные воды имеют малую минерализацию (около 0,01-0,05 г/дм³) и преимущественно гидрокарбонатный кальциевый и натриевый состав. Незначительное увеличение минерали-

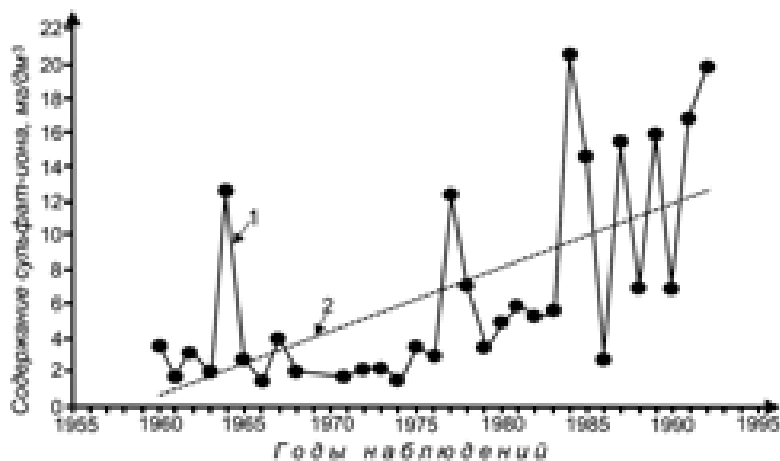


Рис. 2. График колебания количества сульфат-иона в водах руч. Встреча в период весеннего половодья (с 25 мая по 6 июня): 1 — содержание сульфат-иона, мг/дм³; 2- линия тренда.

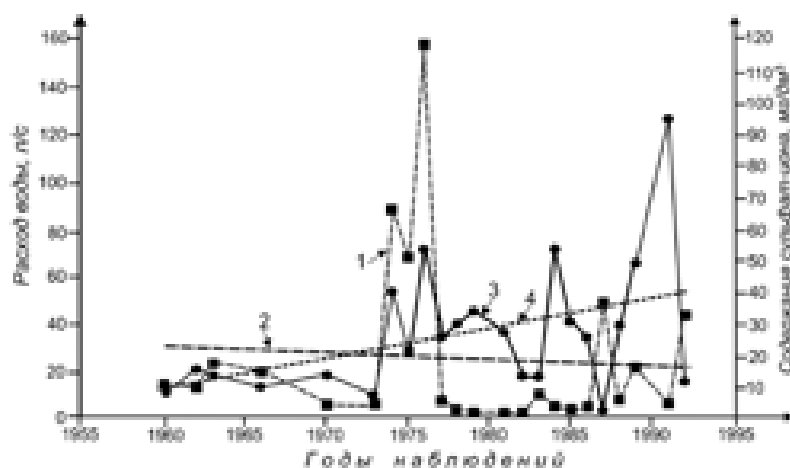


Рис. 3. Соотношение содержания сульфат-иона и расходов воды руч. Встреча в летне-осеннюю межень: 1 — расход, л/с; 2 — линия тренда (расход, л/с); 3 — содержание сульфат-иона, мг/дм³; 4 — линия тренда (содержание сульфат-иона, мг/дм³).

зации наблюдается лишь в конце холодного периода года перед началом весеннего половодья. Например, минерализация воды в р. Кулу выше одноименного поселка при слабой антропогенной преобразованности речной долины на конец апреля колебалась в пределах 0,04-0,05 г/дм³, в августе и сентябре она снижалась до 0,03 г/дм³; химический состав оставался гидрокарбонатным натриевым как в течение года, так и на протяжении ряда лет (табл. 1).

В водотоках с площадью водосбора не более 10 км², долины которых заложены на участках современных неотектонических воздыманий, часто по зонам разломов (склоны долин покрыты щебенчато-глыбовыми

развалами) происходит обогащение сульфатами за счет выщелачивания обнажаемых сульфидизированных мезозойских глинистых сланцев и алевролитов или зон сульфидной минерализации.

На рис. 2 в графической форме приведены данные Колымской воднобалансовой станции по содержанию сульфат-иона в водах руч. Встреча (№5 на рис. 1; бассейн р. Кулу, площадь водосбора 6,57 км²) в период весеннего половодья за 30 лет наблюдений. Состав воды в это время преимущественно сульфатный. В отдельные годы наблюдается смена его на сульфатно-хлоридный или сульфатно-гидрокарбонатный при смешанном составе катионов и минерализации, не превышающей 0,03 г/дм³. В летне-осеннюю межень воды ручья исключительно сульфатные при несколько повышенной минерализации (0,05-0,07 г/дм³) [6]. Можно заметить, что практически при постоянном значении рН (5,9-6) идет постепенное увеличение содержания сульфат-иона, в среднем до 12 мг/дм³, которое к началу 90-х гг. 20 в. почти в 6 раз больше, чем в начальный период наблюдений, хотя никаких горных работ здесь не велось и не ведется.

Анализ данных, сделанный для летне-осенней межени (рис. 3), когда весь сток обеспечен притоком подземных вод, показывает, что содержания сульфат-иона и расходов в этот период стока взаимно не связаны. Сульфат-ион имеет тенденцию к возрастанию, в то время как в объеме общего стока такие закономерности не усматриваются; заметно даже снижение объема стока во второй половине 80-х гг. Последнее связано с общим уменьшением количества осадков в теплое время года, а возрастание сульфат-иона — с активизацией процессов окисления сульфидов в дренируемых осадочных породах.

Мы считаем, что отмеченная гидрохимическая особенность соответствует интенсификации неотектонической активности в бассейне Верхней Колымы в рассматриваемый период, возможно, в том числе связана с сильным Артыкским землетрясением, произошедшим в мае 1986 г. вблизи водораздела рек Колыма и Индигирка [7].

Однако в естественных условиях на Северо-Востоке России водотоки с водами сульфатного состава имеют характер аномальных и являются объектами изучения при гидрогеохимических поисках рудных месторождений.

В бассейнах рек, где отрабатывались и отрабатываются многочисленные месторожде-

Таблица 2

Химический состав природных вод в водотоках, нарушенных горными работами (по материалам ГГЭ СВТГУ)

Водоток, дата отбора пробы воды (№ на схеме)	Содержание основных компонентов, мг/дм ³						Формула химического состава
	Ca	Mg	Na+K	HCO ₃	SO ₄	Cl	
Мальдяк, 09.12.78 г., (2)	266	91	0	244	500	0	$M_{1,9} \frac{SO_4 72 HCO_3 28}{Ca 64 Mg 36}$
Заболоченный, 04.04.79 г., (3)	424	353	18	463	208	6	$M_{3,7} \frac{SO_4 85 HCO_3 15}{Mg 57 Ca 42}$
Дегдекан, 29.08.79 г., (4)	130	135	23	146	780	0	$M_{1,2} \frac{SO_4 78 HCO_3 13}{Mg 59 Ca 34}$

ния россыпного золота, состав воды не только в ручьях, но и в водотоках с водосборными площадями 100-150 км², как правило, меняется на гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый и магниевый при возрастании общей минерализации в 2-3 и более раз. При этом содержание солей в период промывочного сезона обычно несколько выше, чем перед началом весеннего половодья. Например, по данным наших исследований, минерализация воды р. Омчак ниже рудника им. Матросова в мае 1974 г. составляла 0,1 г/дм³, к концу июля ее значение достигло 0,2 г/дм³, при этом зафиксировано появление нитритов и нитратов, соответственно, до 0,05 и 2 мг/дм³ и увеличение содержания железа до 2 мг/дм³ (в середине августа) [8].

Отчетливое изменение химических свойств воды прослежено во всех техногенно измененных малых реках [6]. Например, в водотоках Мальдяк, Дегдекан, Заболоченный, где в течение ряда лет, начиная с 40-х гг., от-

рабатывались и россыпи, и золоторудные месторождения, рыхлые отложения были неоднократно перемыты и в настоящее время характеризуются как техногенные валунно-щебнистые и дресвяно-галечные грунты. Подземные воды отличаются повышенной минерализацией (на отдельных участках до 3,7-3,8 г/дм³) при сульфатном магниевом и, реже, кальциевом составе (табл. 2).

Суммарно малые водотоки могут изменить состав относительно крупных рек, как, например, р. Берелех с площадью водосбора 4980 км² (у пос. Переправа; №1 на рис. 1). По данным КУГМС [1], в 1956-1957 гг. как в период весеннего половодья, так и летне-осеннюю межень и в паводки минерализация воды и ее гидрокарбонатный кальциевый состав были достаточно стабильными. Но уже с 1959 г. в анионном составе преобладает сульфат-ион, а в последующие годы отмечается четкая тенденция возрастания его количества не только в меженный, но и паводковый периоды (рис. 4).

В долине р. Берелех расположены многочисленные водозаборы, каптирующие подземные воды таликовых зон в целях хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения поселков. Расширение фронта разведочных и эксплуатационных на россыпное золото работ, их приближение к участкам водозаборов закономерно сказывается на ухудшении качества подземных вод. Это связано со значительным увеличением в подземных водах содержания сульфатов, железа и др. тяжелых металлов, снижением pH. По результатам мониторинга в первом десятилетии 21 в., сотрудниками Дальневосточного регионального центра Государственного мониторинга состояния недр «Гидроспецгеология» установлено, что химический состав под-

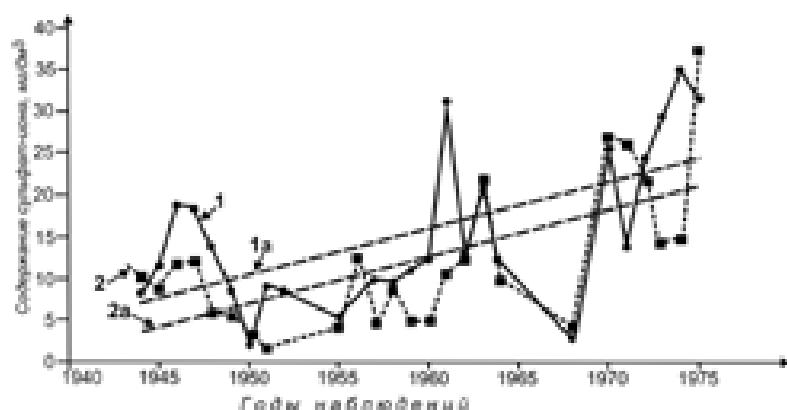


Рис. 4. График колебания количества сульфат-иона в водах р. Берелех (у пос. Переправа) в период летней межени (линия 1 и линия тренда 1а) и летне-осенних паводках (линия 2 и линия тренда 2а).

земных вод в нижнем течении реки вблизи одноименного поселка преимущественно гидрокарбонатно-сульфатный с минерализацией 0,08-0,15 г/дм³ при общей жесткости 0,85-1,77 мг-экв./л. Содержание микрокомпонентов, за исключением железа, в пределах нормы. Соответственно, сток подземных вод в реку вызывает изменения гидрохимического облика поверхностных.

Заметим, что по материалам КУГМС [1] в отдельные годы в нарушенных и не нарушенных человеком реках в начале паводков или половодья общая минерализация воды и содержание сульфат-иона выше, чем при завершении этих фаз режима. Факт интересен тем, что при резком возрастании стока в половодье роль подземных вод в его формировании минимальная, поскольку талая вода стекает по поверхности мерзлых пород. Следовательно, подземные воды сезонно-талого слоя на гидрохимический облик повлиять не могут. Данный парадокс мы увязываем с тем, что промерзание пород в холодный период года приводит к подтягиванию пленочных вод к фронту промерзания, т.е. к дневной поверхности. Здесь вода испаряется, образуя солевой налет, состоящий преимущественно из сульфатов. Этот налет хорошо заметен на горных склонах до выпадения снежного покрова. В начале массового таяния снега талые воды смывают криогенно накопленные соли, вызывая увеличение количества сульфат-иона в речной воде. Например, в р. Кулу (пост Кулу) в условиях ненарушенного режима наибольшая минерализация воды отмечена в первой декаде мая, а минимальная — через месяц в конце половодья. Содержание сульфат-иона уменьшилось, соответственно, с 7,7 до 4,1 мг/дм³.

В теплое время года в межень, в условиях резко континентального климата, происходит испарение подземных вод сезонно-талого слоя, формируется солевой налет на поверхности естественных обнажений. При

Ключевые слова: река Колыма, гидрохимия, поверхностные и подземные воды, криолитозона, посттехногенные изменения

выпадении дождей растворение накопленных солей приводит к повышению минерализации речной воды, в т.ч. и содержания сульфат-иона на площадях развития пиритизированных пород. По мере развития паводка или половодья состав речной воды быстро возвращается к свойственному ему химическому облику.

Заключение

На примере относительно изученных в гидрохимическом отношении рек бассейна Верхней Колымы в формировании химического состава речных вод установлены особенности, которые могут быть распространены на районы со сходными геологическими и геокриологическими обстановками. В условиях современного неотектонического воздымания на площадях, сложенных сульфидизированными горными породами в речных водах происходят естественные процессы возрастания количества сульфат-иона. В этом процессе заметную роль играет криогенное подтягивание пленочных вод к фронту сезонного промерзания с последующей концентрацией водорастворенных солей на дневной поверхности. В речных долинах на участках интенсивной обработки полезных ископаемых за счет обнажения слабо выветрелых горных пород активизируются процессы окисления сингенетических или гидротермальных сульфидов с последующим преобразованием речных вод в сульфатные.

Не исключено, что в условиях глобального изменения природной среды при антропогенном воздействии гидрохимический облик речных вод горных районов криолитозоны может быстро (в течение десятилетий) измениться. Вероятность данного преобразования и его экологические последствия следует изучать на более обширном материале при участии специалистов-биологов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ДВО РАН №12-III-A-09-197

Литература

1. Ресурсы поверхностных вод СССР. Основные гидрологические характеристики (за 1961-1970 гг. и весь период наблюдений). Т. 19. Северо-Восток / Под ред. М.Р. Чернышевой. Л.: Гидрометеиздат, 1974. 230 с.



2. Государственный водный кадастр. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Т. I. РСФСР. Вып. 17. Бассейны Колымы и рек Магаданской области. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 429 с.
3. Готов В.Е. Районирование Северо-Востока России по степени участия подземных вод в формировании общего речного стока // Сб. Факторы формирования общего стока малых горных рек в Субарктике (по материалам Колымской водно-балансовой станции). Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2002. С. 182-201.
4. Калабин А.И. Вечная мерзлота и гидрогеология Северо-Востока СССР // Труды ВНИИ. Т. XVIII. Магадан: ВНИИ-1, 1960. 470 с.
5. Готов В.Е. Изменение мерзлотно-гидрогеологических обстановок в долинах малых рек бассейна реки Колымы под влиянием техногенных факторов / В.Е. Готов, И.А. Зуев, В.А.Кириллов // Колыма. 1976. №9. С. 33-35.
6. Глотова Л.П. Современные изменения качества природных вод в долинах горных рек Верхней Колымы // Сб. Факторы формирования общего стока малых горных рек в Субарктике (по материалам Колымской воднобалансовой станции). Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2002. С. 59-80.
7. Курушин Р.А. Микросейсмические последствия Оймяконского землетрясения / Р.А. Курушин, М.Г. Демьянович, В.М. Кочетков // Сейсмичность и глубинное строение Сибири и Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 50-60.
8. Глотова Л.П. Техногенные изменения природной среды в районе Наталкинского золоторудного месторождения // Вестник СВНЦ ДВО РАН. 2011. №1. С. 10-19.

V.E. Glotov, L.P. Glotova

NATURAL AND TECHNOGENIC CHANGES OF WATER CHEMICAL COMPOSITION IN BASIN OF THE UPPER KOLYMA RIVER

Formation peculiarities of water chemical composition in minor rivers of basin of the Upper Kolyma River where placer and ore gold deposits have been developed since the early 1930s were revealed. Basic natural and technogenic processes and factors of water changes were characterized. It was shown that the most significant and stable river hydrochemical transformations take place then consequences of deposit development are according to direction of current neotectonic movements.

Key words: Kolyma River, hydrochemistry, surface and underground water, permafrost, posttechnogenic changes

ОЦЕНКА **АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ** на ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ ВОЛОГОДСКОЙ ОБЛАСТИ

Приведены результаты математико-статистического анализа и комплексной оценки степени загрязненности основных рек Вологодской области с 1998 по 2011 гг. Рассмотрена динамика загрязненности и тенденции изменения качества воды. Предложены меры по снижению антропогенного воздействия на водные объекты области.

Введение

Данная работа была проведена с целью получения обоснованной статистической информации об уровне загрязненности основных рек Вологодской области, интегральной оценки качества поверхностной воды по комплексу загрязняющих веществ, наблюдаемых сетью Государственной службы наблюдений Росгидромета. Основными задачами работы являлись:

- ♦ сбор и обработка данных регулярных наблюдений Государственного мониторинга за химическим составом рек Кошта, Ягорба, Пельшма, Вологда, Сухона, Малая Северная Двина;
- ♦ расчет удельных комбинаторных индексов загрязнения воды;
- ♦ оценка качества поверхностной воды;
- ♦ оценка динамики загрязненности поверхностной воды;
- ♦ выявление причин загрязнения водотока.

Объектами исследования стали вышеуказанные реки Вологодской области.

Материалы и методы исследований

В работе использованы первичные данные гидрохимического мониторинга рек Вологодской области за период с 1998 по 2011 г., проведенного Вологодским цен-

Л.Н. Трусова*,
магистрант,
ФГБОУ ВПО

Вологодский государственный технический университет

Л.Г. Рувинова,
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор биологических наук, профессор, декан факультета экологии, ФГБОУ ВПО Вологодский государственный технический университет

тром по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

Для оценки качества вод использован метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по основным гидрохимическим показателям на основе удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (**УКИЗВ**) согласно РД 52.24.643-2002 «Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям» с применением программного комплекса «УКИЗВ-сеть» [1].

При оценке загрязненности поверхностных вод использованы «Нормативы качества водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» [2].

Для математико-статистической обработки данных был использован пакет прикладных программ Excel. Принято во внимание, что линейная вероятностная зависимость случайных величин (**УКИЗВ**) заключается в том, что при возрастании одной случайной величины другая (год наблюдений) имеет тенденцию возрастать (или убывать) по линейному закону. В общем случае, когда рассматриваемые величины связаны произвольной вероятностной зависимостью, линейный коэффициент корреляции (r) принимает значение в пределах $-1 < r < 1$. Тогда качественная оценка тесноты связи между переменными может быть выявлена на основе шкалы Чеддока [3].

Результаты и их обсуждение

Особенностью всех поверхностных водных объектов являются сезонные колебания состава воды, особенно таких показателей, как цветность, щелочность, жесткость. Поверхностные воды Вологодской обл. отличаются повышенным содержанием органических веществ гумусового происхождения, которые образуются

*Адрес для корреспонденции: risa_vologda@mail.ru

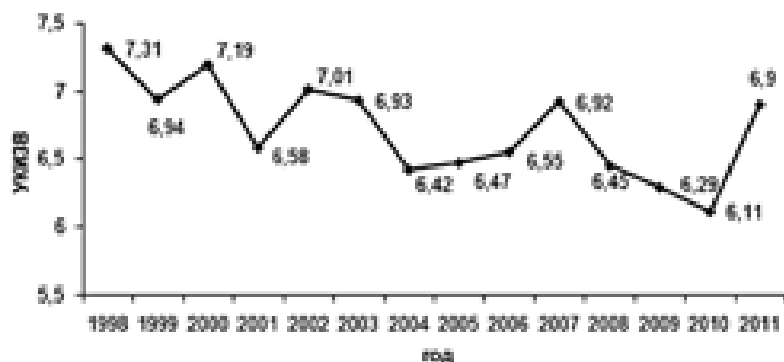


Рис. 1. Динамика величин УКИЗВ р. Кошты.

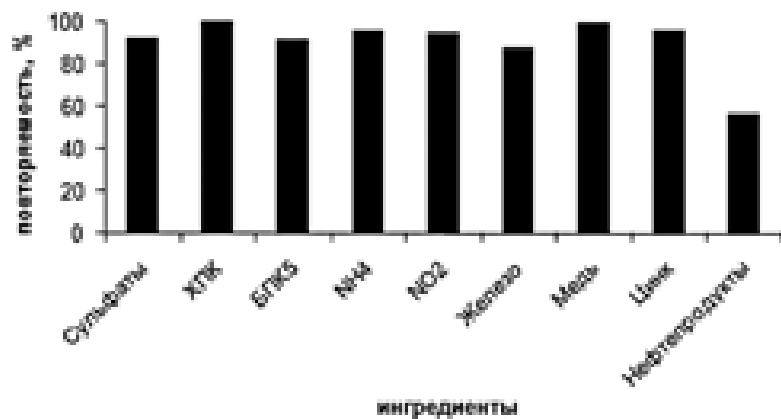


Рис. 2. Повторяемость концентраций загрязняющих веществ выше 1 ПДК в воде р. Кошты.

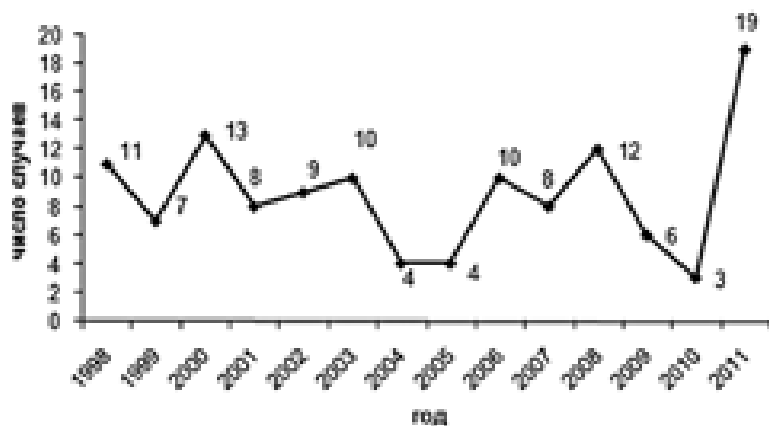


Рис. 3. Динамика случаев высокого загрязнения р. Кошты.

в процессе разложения остатков растений. Особенно это характерно для зон, где распространены торфяные болота. Высокое содержание гуминовых веществ придает воде желто-коричневый цвет. Для поверхностных вод Вологодской области характерно повышенное содержание железа и меди.

Химический состав природных вод подвергается трансформации под действием

антропогенной нагрузки. Наибольшее загрязнение водных объектов наблюдается в период летней и зимней межени, когда уровни воды достигают минимальных значений, и в период весеннего половодья, когда происходит таяние снежного покрова и смыв загрязняющих веществ с прилегающих территорий. Период пика и спада весеннего половодья и период перед ледоставом характеризуется улучшением качества поверхностных вод вследствие больших расходов воды в реках. Значительный вклад в загрязнение поверхностных водных объектов оказывает неорганизованный сток, поступающий с водосборной площади.

Р. Кошта относится к Верхневолжскому бассейновому округу. Её длина составляет 19 км, площадь водосборного бассейна — 106 км. Гидрохимические исследования состояния реки проводят в черте г. Череповец, 1 км ниже сброса сточных вод ОАО «Северсталь».

Основными источниками загрязнения р. Кошты являются предприятия металлургического производства ОАО «Северсталь», ЗАО «Северсталь-метиз», производства готовых металлических изделий ООО «ССМ-Тяжмаш», химического производства ОАО «Череповецкий Азот», ОАО «Аммофос», по обработке древесины и производству изделий из дерева ЗАЛ «Череповецкий фанерно-мебельный комбинат».

Для пункта наблюдений р. Кошты, на территории г. Череповец зафиксирована заметная теснота связи — коэффициент детерминации $r^2 = 0,45$, коэффициент корреляции $r = 0,67$. Зафиксированы тренды снижения величин УКИЗВ (рис. 1). Несмотря на тенденцию уменьшения величин УКИЗВ, существенного изменения загрязненности воды не произошло. Вода р. Кошты и в 1998 г., и в 2011 г. характеризовались как «очень грязная».

Характерными загрязняющими веществами р. Кошты являются органические вещества — химическое потребление кислорода (ХПК) и пятисуточное биохимическое потребление кислорода (БПК₅), сульфаты, азот аммонийный (NH₄), азот нитритный (NO₂), железо, соединения меди и цинка, нефтепродукты (рис. 2).

Анализ многолетней гидрохимической информации с использованием критериев классификации высокого загрязнения позволил получить динамику случаев высокого загрязнения р. Кошты (рис. 3).

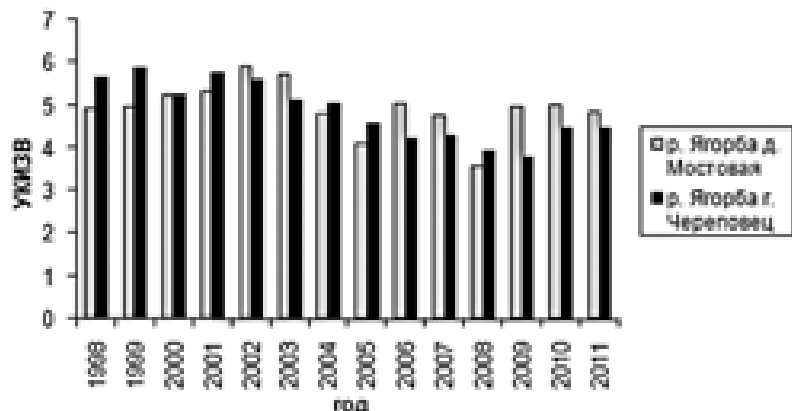


Рис. 4. Динамика величин УКИЗВ р. Ягорбы.

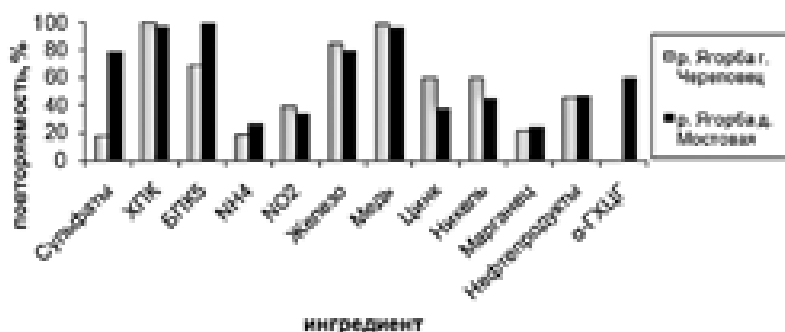


Рис. 5. Повторяемость концентраций загрязняющих веществ выше 1 ПДК в воде р. Ягорбы.

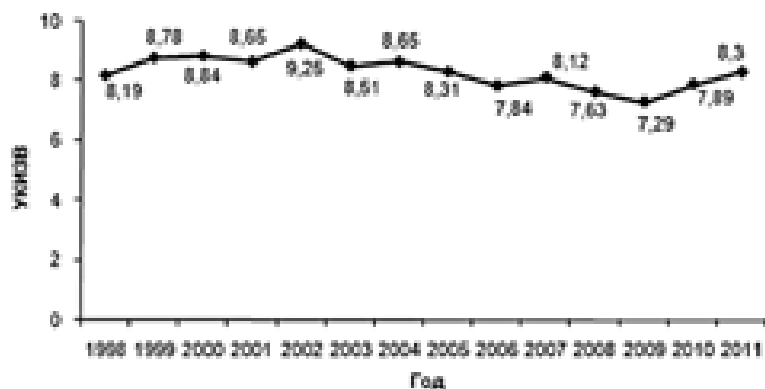


Рис. 6. Динамика величин УКИЗВ р. Пельшмы.

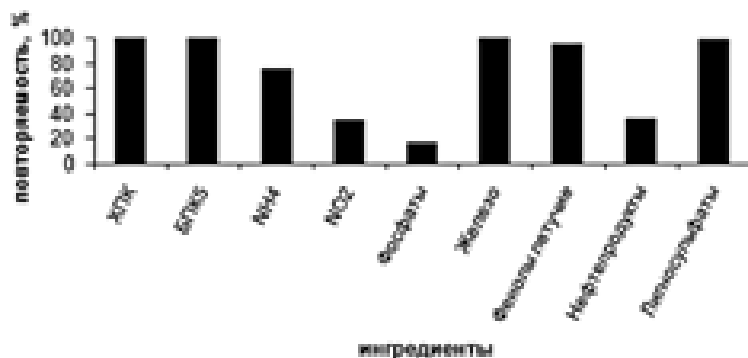


Рис. 7. Повторяемость концентраций загрязняющих веществ выше 1 ПДК в воде р. Пельшмы.

Оценка состояния реки указывает на то, что поверхностная вода относится к 4 классу (категория «грязная»).

Р. Ягорба протекает в Череповецком р-не Вологодской обл., впадает в Шекснинский русловый участок Рыбинского вдхр. в границах г. Череповец. Длина реки составляет 53 км, площадь водосборного бассейна — 458 км. Основными притоками являются реки Чермасола и Кучесара, ручей Андобка.

В среднем течении р. Ягорбы в районе д. Мостовая основными источниками загрязнения являются предприятия агропромышленного комплекса (птицефабрики, животноводческие комплексы). В устьевом участке реки на качество воды влияют сточные воды металлургической (ОАО «Северсталь», ЗАО «Северсталь-метиз») и химической промышленности (ОАО «Аммофос», ОАО «Азот»). Гидрохимические исследования состояния реки проводят в двух пунктах наблюдения — д. Мостовая и г. Череповец (0,5 км выше устья).

Для пункта наблюдений р. Ягорбы в д. Мостовая зафиксирована умеренная теснота связи — коэффициент детерминации $r^2 = 0,14$, коэффициент корреляции $r = 0,37$. Динамика величин УКИЗВ представлена на рис. 4.

Для пункта наблюдений р. Ягорбы в г. Череповец зафиксирована заметная теснота связи — коэффициент детерминации $r^2 = 0,77$, коэффициент корреляции $r = 0,88$. Зафиксированы тренды снижения величин УКИЗВ (рис. 4). Несмотря на тенденцию уменьшения величин УКИЗВ, существенного изменения загрязненности воды не произошло.

Характерными загрязняющими веществами реки являются органические вещества, соединения железа, меди, цинка и никеля, в районе д. Мостовая к ним добавлялись сульфаты, гексахлоран (α -ГХЦГ) (рис. 5).

Оценка состояния р. Ягорбы указывает на то, что поверхностная вода относится к 4 классу качества разряда «А» (категория «грязная»).

Р. Пельшма протекает по территории Сокольского административного района и является левобережным притоком р. Сухоны. Устье реки находится в 470 км по левому берегу р. Сухоны. Длина реки составляет 82 км, площадь водосборного бассейна — 514 км².

Наибольшее загрязнение в бассейн р. Сухоны поступает через р. Пельшма от ООСК МУП «Коммунальные системы», которые производят очистку сточных вод пред-

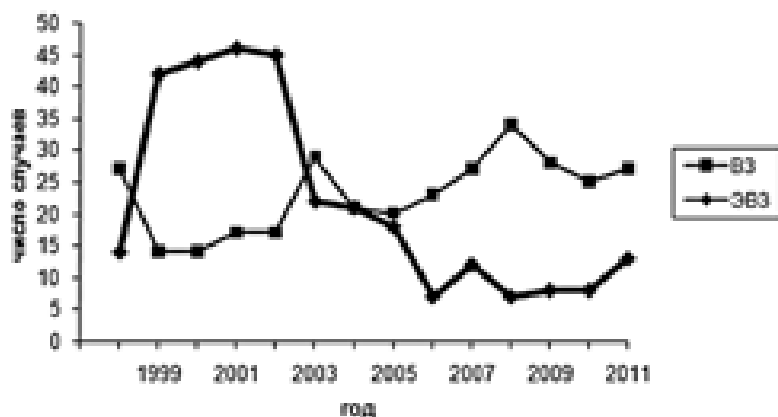


Рис. 8. Динамика случаев высокого и экстремально высокого загрязнения р. Пельшмы.

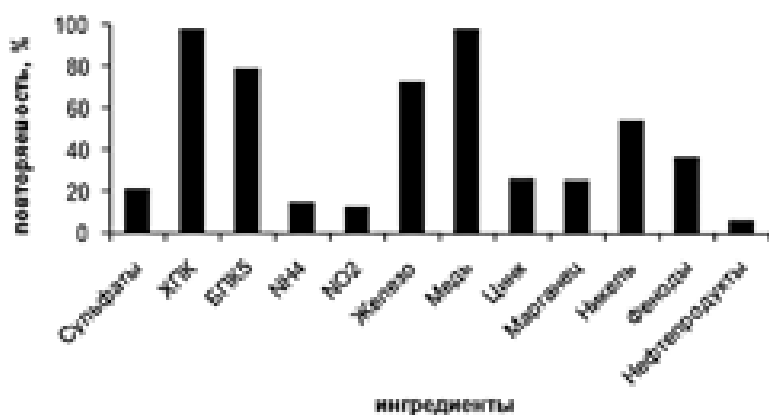


Рис. 9. Повторяемость концентраций загрязняющих веществ выше 1 ПДК в воде р. Вологды выше города.

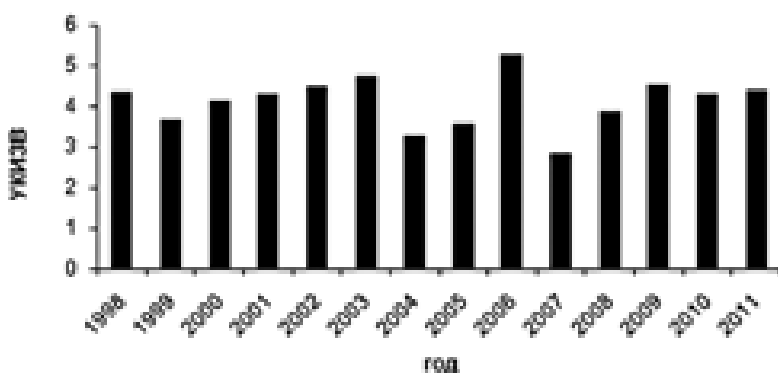


Рис. 10. Динамика величин УКИЗВ р. Вологды выше города.

приятный целлюлозно-бумажной промышленности и хозяйственно-бытовых сточных вод г. Сокол. Гидрохимические исследования состояния реки проводят в нижнем течении реки 1 км ниже сброса сточных вод с ООСК г. Сокол.

Для пункта наблюдений р. Пельшмы в г. Сокол зафиксирована заметная теснота связи — коэффициент детерминации $r^2=0,43$, коэффициент корреляции $r = 0,66$.

Зафиксированы тренды снижения величин УКИЗВ (рис. 6). Несмотря на тенденцию уменьшения величин УКИЗВ, существенного изменения загрязненности воды не произошло. Вода р. Пельшма и в 1998 г., и в 2011 г. характеризовались как «экстремально грязная».

Характерными загрязняющими веществами реки являются органические вещества, азот аммонийный, железо, летучие фенолы, лигносульфонаты (рис. 7).

Анализ многолетней гидрохимической информации с использованием критериев классификации высокого загрязнения позволил получить динамику случаев высокого (ВЗ) и экстремально высокого загрязнения (ЭВЗ) р. Пельшмы (рис. 8).

Оценка состояния р. Пельшмы указывает на то, что поверхностная вода относится к 5 классу качества (категория «экстремально грязная»).

Р. Вологда является правым притоком р. Сухоны и принадлежит бассейну Северной Двины. Длина р. Вологды составляет 155 км, площадь водосборного бассейна — 3030 км². Гидрохимические исследования состояния реки проводят в черте г. Вологды в двух пунктах наблюдения: 1 км выше г. Вологды (1 км выше впадения р. Тошня) и 2 км ниже г. Вологды (4 км ниже впадения р. Шограш).

Основными источниками загрязнения р. Вологды являются МУП ЖКХ «Вологдагорводоканал», а также МУП «Вологдазеленстрой», через систему ливневой канализации которых сточные воды с территории г. Вологды без очистки попадают в реку.

Характерными загрязняющими веществами р. Вологды выше города являются органические вещества, железо, соединения меди и никеля (рис. 9).

Для пункта наблюдений р. Вологды выше города зафиксирована слабая теснота связи — коэффициент детерминации $r^2 = 0,08$, коэффициент корреляции $r = 0,28$. Динамика величин УКИЗВ представлена на рис. 10.

Характерными загрязняющими веществами р. Вологды ниже города являются органические вещества, азот аммонийный, азот нитритный, железо, соединения меди и никеля (рис. 11).

Для пункта наблюдений р. Вологды ниже города зафиксирована высокая теснота связи — коэффициент детерминации $r^2=0,63$, коэффициент корреляции $r = 0,79$. Зафиксированы тренды снижения величин УКИЗВ (рис. 12). Несмотря на тенденцию

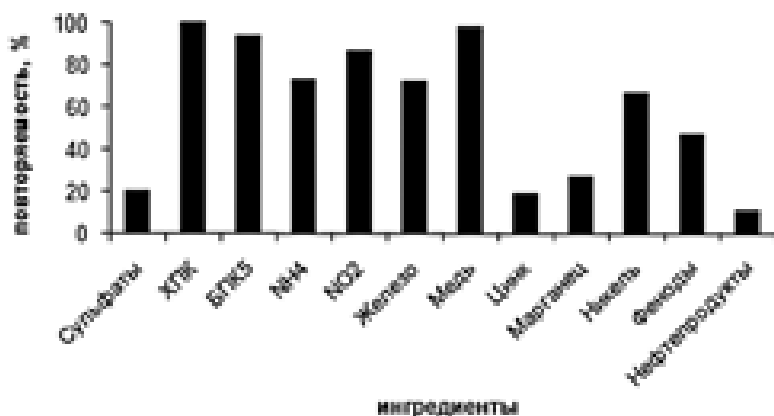


Рис. 11. Повторяемость концентраций загрязняющих веществ выше 1 ПДК в воде р. Вологды ниже города.

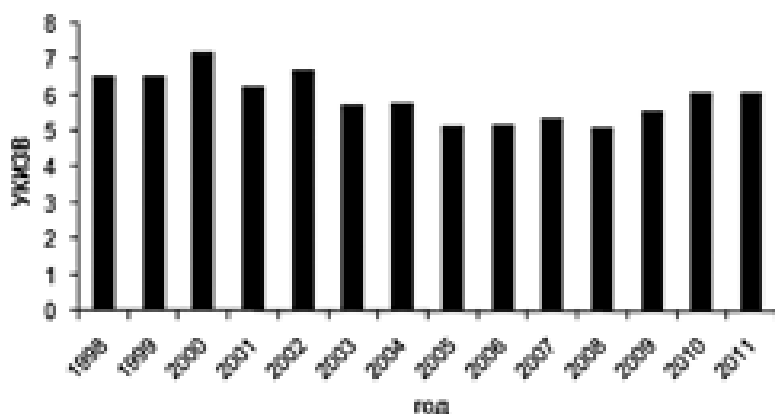


Рис. 12. Динамика величин УКИЗВ р. Вологды ниже города.

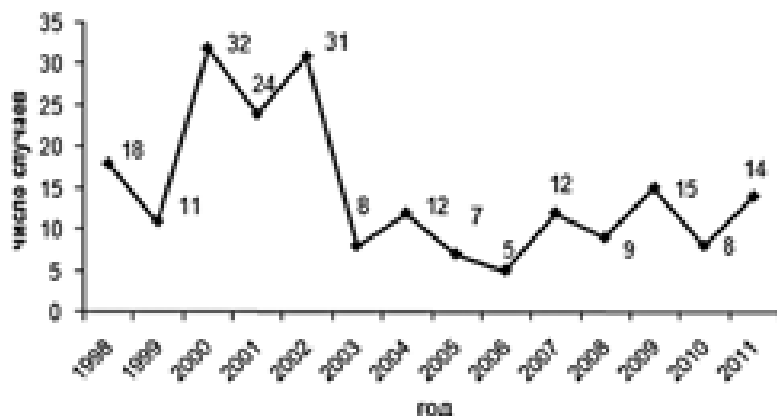


Рис. 13. Динамика случаев высокого загрязнения р. Вологды.

уменьшения величин УКИЗВ, существенно изменения загрязненности воды не произошло. Вода р. Вологды ниже города и в 1998 г. и в 2011 г. характеризовалась как «очень грязная».

Анализ многолетней гидрохимической информации с использованием критериев классификации высокого загрязнения позволил получить динамику случаев высокого загрязнения р. Вологды (рис. 13).

Качество воды выше г. Вологды относится к очень загрязненной (ЗБ) и грязной (4А), ниже г. Вологды — грязной (4А-4Б) и очень грязной (4В-4Г).

Р. Сухона — это крупнейшая и самая длинная река в Вологодской обл., левая и основная составляющая р. Северной Двины. Длина реки составляет 558 км, площадь бассейна — 50300 км². Гидрохимические исследования состояния реки проводят в трех пунктах наблюдения — 1 км выше г. Сокол, 2 км ниже г. Сокол (в черте д. Рабаньга) и 3 км выше г. Великий Устюг.

Основными источниками загрязнения вод реки являются предприятия деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, жилищно-коммунального и сельского хозяйства, суда речного флота.

Для пункта наблюдений р. Сухоны в г. Великий Устюг зафиксирована умеренная теснота связи — коэффициент детерминации $r^2 = 0,21$, коэффициент корреляции $r = 0,46$. Динамика величин УКИЗВ представлена на рис. 14.

Для пункта наблюдений р. Сухоны выше г. Сокол зафиксирована умеренная теснота связи — коэффициент детерминации $r^2 = 0,13$, коэффициент корреляции $r = 0,36$. Динамика величин УКИЗВ представлена на рис. 15.

Для пункта наблюдений р. Сухоны ниже г. Сокол зафиксирована слабая теснота связи — коэффициент детерминации $r^2 = 0,03$, коэффициент корреляции $r = 0,17$. Динамика величин УКИЗВ представлена на рис. 16.

Характерными загрязняющими веществами р. Сухоны являются органические вещества, соединения железа и меди (рис. 17).

Оценка состояния р. Сухоны указывает на то, что поверхностная вода относится к 3 и 4 классам качества (категории «очень загрязненная/грязная»).

Р. Малая Северная Двина является частью Северной Двины от слияния Сухоны и Юга (у г. Великий Устюг, Вологодская обл.) до впадения в нее р. Вычегды (у г. Котлас, Архангельская обл.). Длина реки составляет 74 км, площадь бассейна — 85900 км². Гидрохимические исследования состояния реки проводят в г. Великий Устюг (0,1 км ниже г. Великий Устюг).

В р. Малая Северная Двина загрязняющие вещества поступают со сточными водами предприятий г. Великий Устюг, льяльными водами судов речного флота и водами притока р. Сухоны.

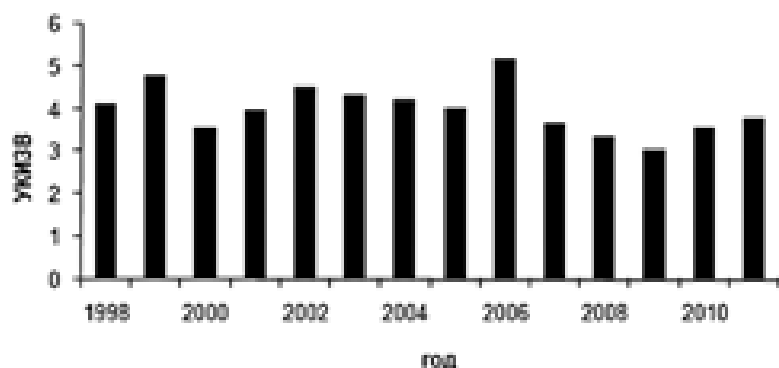


Рис. 14. Динамика величин УКИЗВ р. Сухоны, г. Великий Устюг.

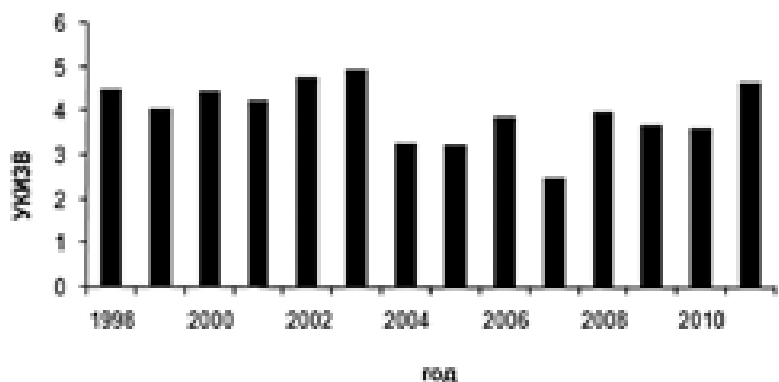


Рис. 15. Динамика величин УКИЗВ р. Сухоны выше г. Сокол.

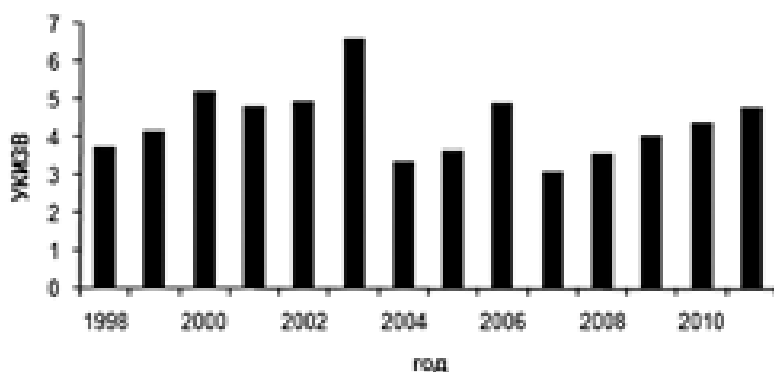


Рис. 16. Динамика величин УКИЗВ р. Сухоны ниже г. Сокол.

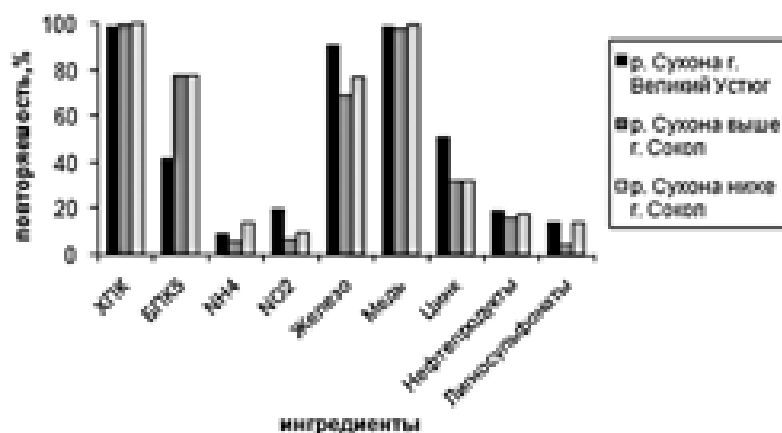


Рис. 17. Повторяемость концентраций загрязняющих веществ выше 1 ПДК в воде р. Сухоны.

Для пункта наблюдений р. Малой Северной Двины зафиксирована умеренная теснота связи — коэффициент детерминации $r^2 = 0,17$, коэффициент корреляции $r = 0,41$. Динамика величин УКИЗВ представлена на рис. 18.

Характерными загрязняющими веществами реки являются органические вещества, соединения железа, меди и цинка (рис. 19).

Оценка её состояния указывает на то, что поверхностная вода относится к 3 и 4 классу качества (категории «очень загрязненная/грязная»).

Закключение

Химический состав рек Вологодской обл. формируется под воздействием природных и антропогенных факторов. Значительный вклад в загрязнение поверхностных вод вносят легкоокисляемые и трудноокисляемые органические вещества, лигносульфонаты, азот нитритный, азот аммонийный, соединения железа, меди, цинка. Оценка состояния водных объектов области указывает на то, что поверхностные воды относятся к 3 классу (категория «загрязненная»), 4 классу (категория «грязная»), к 5 классу (категория «экстремально грязная»). Максимальную нагрузку от загрязнения испытывают реки Пельшма, Кошта и Вологда.

Причинами загрязнения водных объектов на территории Вологодской обл. являются неочищенные сточные воды и аварийные сбросы сточных вод промышленных предприятий, предприятий жилищно-коммунального и сельского хозяйства, отсутствие локальных очистных сооружений на выпусках ливневой канализации, наличие бесхозяйных сетей ливневой канализации. Оценка качества поверхностной воды свидетельствует о том, что для улучшения гидрохимического состояния необходимо снижение антропогенного воздействия на водные объекты, принятие эффективных и технически обоснованных управленческих решений, осуществления мероприятий по охране водотока.

В целях сохранения окружающей среды и улучшения качества вод на территории Вологодской обл. необходимо следующее.

- Сокращение объема сброса сточных вод водопользователем в период летней и зимней межени для нормализации гидрохимического состояния водных объектов и предотвращения заморных ситуаций.

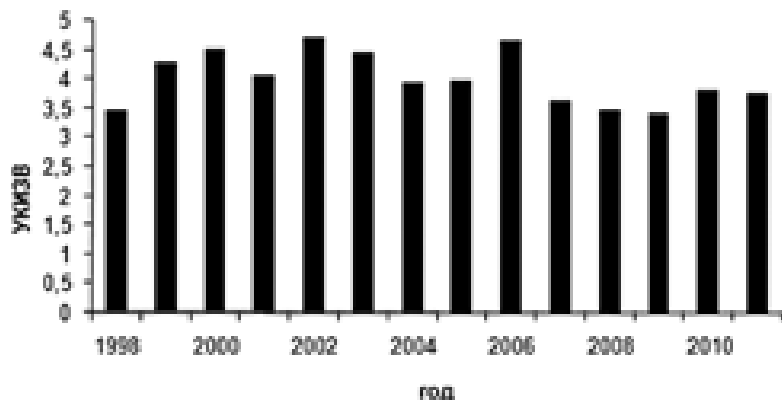


Рис. 18. Динамика величин УКИЗВ р. Малой Северной Двины.

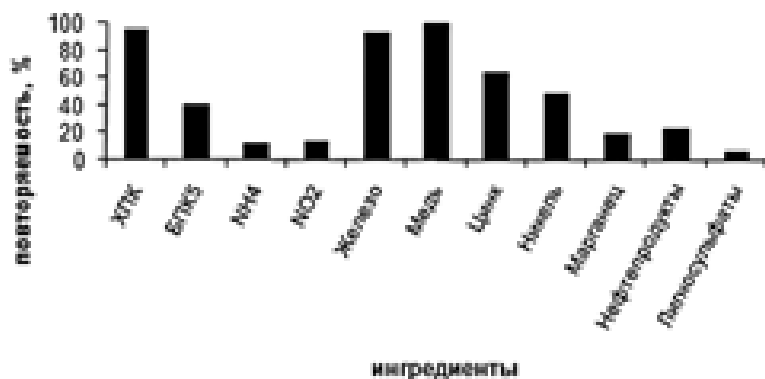


Рис. 19. Повторяемость концентраций загрязняющих веществ выше 1 ПДК в воде р. Малой Северной Двины.

♦ Проведение капитального ремонта и реконструкции действующих, а также строительство новых очистных сооружений сточных вод на промышленных и коммунальных объектах области.

♦ Информирование водопользователем уполномоченных органов государственной

Ключевые слова:

Вологодская область, индекс загрязненности воды

власти и органов местного самоуправления об аварийных и залповых сбросах, чрезвычайных ситуациях на водных объектах.

♦ Разработка программы по восстановлению водных объектов. Усиление государственного контроля.

Переход к устойчивому развитию Российской Федерации в целом возможен только в том случае, если будет обеспечено устойчивое развитие всех ее регионов. Формирование эффективной пространственной структуры экономики страны при соблюдении баланса интересов всех субъектов Российской Федерации предопределяет необходимость разработки и реализации программ перехода к устойчивому развитию для Вологодской области, а также дальнейшей интеграции этих программ при разработке государственной политики в области устойчивого развития.

Литература

1. Руководящий документ 52.24.643-2002 Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат, 2002. 49 с.
2. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: Изд-во ВНИРО, 2011. 257 с.
3. Макарова Н.В. Статистика в Excel: Учебное пособие / Н.В. Макарова, В.Я. Трофимец. М.: Финансы и статистика, 2002. 368 с.

L.N. Trusova, L.G. Ruvina

EVALUATION OF HUMAN IMPACT ON WATER OBJECTS OF THE VOLOGDA REGION

Results of mathematical-statistical analysis and complex evaluation of pollution rate of basic rivers of the Vologda Region since 1998 until 2011 are given. Pollution dynamics and change direction of water quality are discussed. Pollution-reduction measures were proposed for water objects of the region.

Key words: Vologda Region, water pollution index

Аэробная **БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА** СТОЧНЫХ ВОД в УСЛОВИЯХ ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ АКТИВНОГО ИЛА

II. ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЕ АКТИВНОГО ИЛА в УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОГО ОКСИДАТИВНОГО СТРЕССА

Стабильность характеристик активного ила при изменении параметров стока и воздействии факторов окружения во многом влияет на поддержание и повышение эффективности существующих аэробных установок биологической очистки сточных вод. Устойчивые сообщества, наблюдаемые в биопленках и анаэробных гранулах активного ила, представляют собой примеры систем с относительно стабильными морфологией и биоценотической структурой. Гранулированный аэробный ил, полученный нами в условиях оксидативного стресса, – другой пример устойчивого биоценоза, который может использоваться для повышения эффективности систем биологической очистки. Показано, что такой ил обладает высокой очищающей способностью, повышенной стабильностью его характеристик в условиях воздействия неблагоприятных факторов окружения. Рассмотрены условия формирования и вклад стрессорных воздействий в процессы образования устойчивых гранул.

Введение

Образование гранулированного активного ила (АИ) в некоторых режимах биологической очистки сточных вод, в частности, в отъемно-доливном режиме в соответствующем реакторе (Sequencing Batch Reactor, SBR) [1, 2], представляет интерес для дальнейшего совершенствования систем биологической очистки, для уменьшения вспухаемости и пенообразования ила, улучшения его седиментационных свойств во вторичном отстойнике, повыше-

Н.С. Хохлачев,
аспирант, ФГБОУ
ВПО Российский
химико-техно-
логический уни-
верситет им. Д.И.
Менделеева

ния концентрации ила в очистном сооружении, снижения адгезионной способности к мембранам при очистке в мембранных биореакторах [3–5]. Ранее нами было изучено гранулообразование ила в условиях аэрации среды и использования отъемно-доливного режима очистки, аналогичного в SB-реакторах, и было показано, что внесение пероксида водорода в среду с гранулообразующим илом, предварительно пассированным к H_2O_2 , приводило к существенному повышению скорости гранулообразования и устойчивости новообразованных гранул [6]. Такой прием с внесением пероксида водорода был применен в связи с тем, что, как нами было установлено, внесение H_2O_2 в ферментационную среду или в сточную воду в определенных условиях может улучшить показатели ферментации и процесса биологической очистки [7, 8]. Учитывая, что в распаде гранул аэробного ила важную роль может играть дефицит кислорода во внутренних зонах гранул, можно также предположить, что внесенный H_2O_2 , более эффективно проникая внутрь гранул и распадаясь там с выделением кислорода, тем самым способствует стабилизации гранул аэробного ила.

Пероксид водорода относят к источникам активных форм кислорода, сублетальные концентрации которых, действуя на живые клетки и организмы, вызывают состояние оксидативного стресса [9].

Обитая в сооружениях биологической очистки, микроорганизмы АИ постоянно подвергаются тем или иным видам стрессовых воздействий. В то же время факторам регуляции состояния сообществ, в основе которых лежат стрессовые воздействия, зачастую не уделяют должного внимания в работах, посвященных исследованию сооб-

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

ществ микроорганизмов, в частности, применительно к очистке сточных вод.

Среди разнообразия стрессовых ситуаций, в которых может оказаться сообщество микроорганизмов, выделяют голодание, изменение газового состава среды, условий освещения и температуры, механическое повреждение, осмотический и рН-шок, УФ-излучение, ионизирующую радиацию, действие различных окислителей (окислительный или оксидативный стресс), токсичных веществ. Окислительный стресс рассматривается как одно из наиболее распространенных физиологических состояний клетки при повреждении клеточных структур, в частности, активными формами кислорода, которые могут играть важную роль в качестве вторичных мессенджеров в функционировании клеток отдельных микроорганизмов, микробных сообществ, процессах трансформации загрязнений различного происхождения [9].

Кроме отрицательного действия различных факторов стресса возможным является и положительное действие таких факторов при определенных условиях [7, 10–12]. В частности, положительное действие оксидативного стресса, индуцированного внесением H_2O_2 , наблюдалось при добавлении в среду субкритических концентраций пероксида водорода [7, 8, 11].

В типичных условиях стрессовые воздействия выводят сообщество микроорганизмов АИ из динамического равновесия, меняют микробиологический состав и физиологическое состояние микроорганизмов, что приводит к снижению качества очищенной воды. Так, применительно к гранулообразованию АИ была показана важность механического стресса. В ряде работ, где определялось влияние гидродинамического фактора на образование гранул АИ, значение этого фактора, как стресс-фактора, доходило до 50 % [10, 13, 14]. Весьма вероятно, что большое влияние на образование гранул оказывает направление потока жидкости в реакторе и его скорость [15, 16]. С учетом данного фактора для получения аэробных гранул АИ в работе [17] было предложено изменить гидродинамический режим с дополнением конструкции очистного биореактора выносным насосом для организации вертикального перемешивания. Однако такое вертикальное перемешивание, впрочем, как и любой другой фактор, увеличивающий критерий Рейнольдса, также ведет к увеличению механического стресса. Учитывая, что физиологический от-

С.В. Калёнов, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

О.С. Занина, студентка, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

А.Е. Кузнецов*, кандидат технических наук, доцент, заместитель заведующего кафедрой биотехнологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

вет микробных клеток на стрессовые воздействия во многих случаях перекрестный, т.е. микроорганизмы, приобретая устойчивость к одним стресс-факторам, становятся устойчивыми к другим [9], можно предполагать, что обнаруженное нами положительное воздействие пероксида водорода на гранулообразование может быть обусловлено и повышением устойчивости гранул к механическому стрессу.

Таким образом, контроль неблагоприятных факторов, избирательное усиление или подавление действия их на сообщества микроорганизмов может служить средством управления сообществом и совокупными свойствами АИ, что может привести к улучшению показателей очистки.

Данные о положительном воздействии пероксида водорода на гранулообразование, полученные нами ранее [6], послужили основой для проведения более детальных исследований биологической очистки с аэробным гранулированным илом в условиях оксидативного стресса, что и являлось целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Исходный активный ил

Использовались:

1) АИ №1, отобранный из очистных сооружений Вороновского завода по получению солода (**ВЗПС**, пос. Вороново, Московская обл.); активность ила постоянно поддерживалась путем пересевов на стоки ВЗПС или модельный сток и аэрирования ила со стоком в колбах на качалке;

2) ил №2, полученный смешением образцов ила, отобранных из городской канализационной системы, эвтрофизированного и неэвтрофизированного прудов, речного ила, АИ аэротенка городских очистных сооружений; активность ила постоянно поддерживалась путем пересевов на модельный сток и аэрирования ила со стоком в колбах на качалке.

Модельные стоки

Использовались:

1) модельный сток пивоварения (сток №1), приготовленный разбавлением пива «Балтика 0», ХПК 1000 мг/л.

2) модельный хозяйственно-бытовой сток (сток №2), полученный смешением отвара водных вытяжек из отмеренных количеств продуктов питания с ХПК 400 ± 50 мг O_2 /л, PO_4^{3-} 5 ± 1 мг/л, $N_{общ}$ 25 ± 3 мг/л.

Методика пересева образцов активного ила

Формирование гранул аэробного ила и культивирование АИ изучалось в периодических условиях с циклическим режимом очистки, как это было описано нами ранее [6].

Аэробный ил культивировали при аэрации на шейкере при 180–200 об/мин в конических колбах объемом 250 мл при рабочем объеме иловой взвеси 100 мл при температуре 20–25 °С, рН 6,8–8,5. Объем исходного посевного материала, представляющего отстоявшийся осадок хлопьев ила, составлял 30 мл. Для поддержания активности ила пересевы проводились, как правило, 1 раз в 4–7 сут. В ходе пересева содержащую ил среду переносили в мерный цилиндр, отстаивали в течение 5–10 мин., затем сливали 60–70 мл надосадочной жидкости. Осевший ил заливали новой порцией сточной воды до объема 100 мл, переносили обратно в коническую колбу и ставили на шейкер.

В ходе периодического процесса культивирования определяли рН, оптическую плотность, концентрацию ХПК бихроматным методом [18], фосфатов по стандартной методике [21], оценивали морфологию хлопьев и новообразующихся микробных гранул по микроскопической картине АИ.

Для изучения влияния H_2O_2 на очистку и гранулообразование путем последовательных пересевов (пассирования) вели контрольные линии АИ — без добавления H_2O_2 , и с добавлением H_2O_2 . В последнем случае через определенное количество пересевов получали АИ, более устойчивый к внесению пероксида по сравнению с контрольным, непассированным илом. Пероксид водорода вносили в среду по ходу процесса в виде 10 % H_2O_2 (в момент пересева ила или через 1–4 ч после пересева). Каждая линия поддерживалась в двух повторностях. Температура, аэрация, объем среды и колб, условия освещения во всех линиях были одинаковы. Другие компоненты вносили в зависимости от целей эксперимента. Проба с илом для измерений отбиралась до внесения H_2O_2 .

Учет фактора освещения среды видимым светом

Популяции микроорганизмов, в норме нечувствительные к видимому свету, в условиях оксидативного стресса приобретают чувствительность даже к фоновому лабораторному освещению видимым светом, что, в частности, наблюдалось в наших экспериментах с дрожжевыми культурами [7].

Появление такой чувствительности, по-видимому, может быть объяснено фоторепарацией с активированием ферментов фотолиаз, участвующих в ответе клеток на действие мягкого ультрафиолета [19, 20]. Как было показано нами ранее, освещение среды культивирования наряду с пассивированием популяции микроорганизмов при действии стрессора (пероксида водорода) является одним из ключевых факторов улучшения показателей ферментации и процесса биологической очистки в этих условиях [7, 8]. Поэтому исследования проводились с учетом фактора освещения содержимого колб фоновым светом лабораторного помещения. При проведении исследований помещение лаборатории большую часть суток освещалось, источниками освещения служило естественное боковое оконное освещение, а также искусственный свет люминесцентных ламп. Освещенность на поверхности стола, на котором стояли шейкеры с колбами, составляла в среднем 500 лк, что соответствует удельной величине энергии падающего света не более 100 мВт/л. Колбы, которые необходимо было защитить от света, тщательно заворачивали в фольгу, остальные колбы оставляли на шейкере при дневном либо искусственном освещении. Каждый вариант опыта проводился в 3–5 повторностях с освещением и без освещения содержимого колб. По результатам измерений сравнивали скорость снижения уровня остаточного ХПК при внесении H_2O_2 в сточную воду с гранулированным илом на фоне воздействия и без воздействия света.

Оборудование

Для аэрации использовались шейкеры Ш8 с термостатом Т8 (НПФ «Флоби», г. Москва), Heidolph Unimax 2010. В шейкере Ш8 перемешивание среды осуществляется за счет сложного орбитального движения платформы с колбами в горизонтальной и вертикальной плоскости. В шейкере Heidolph Unimax 2010 перемешивание среды осуществляется за счет орбитального движения платформы только в горизонтальной плоскости.

Значения рН измерялись рН-метром SevenCompact pH/Ion S220, Mettler Toledo. Морфология АИ изучалась с помощью оптического микроскопа Микромед-2 (вариант 2-20), 100x10 иммерсионный объектив. Уровень освещенности среды (колб) измерялся люксометром/УФ-радиометром ТКА-01/3.

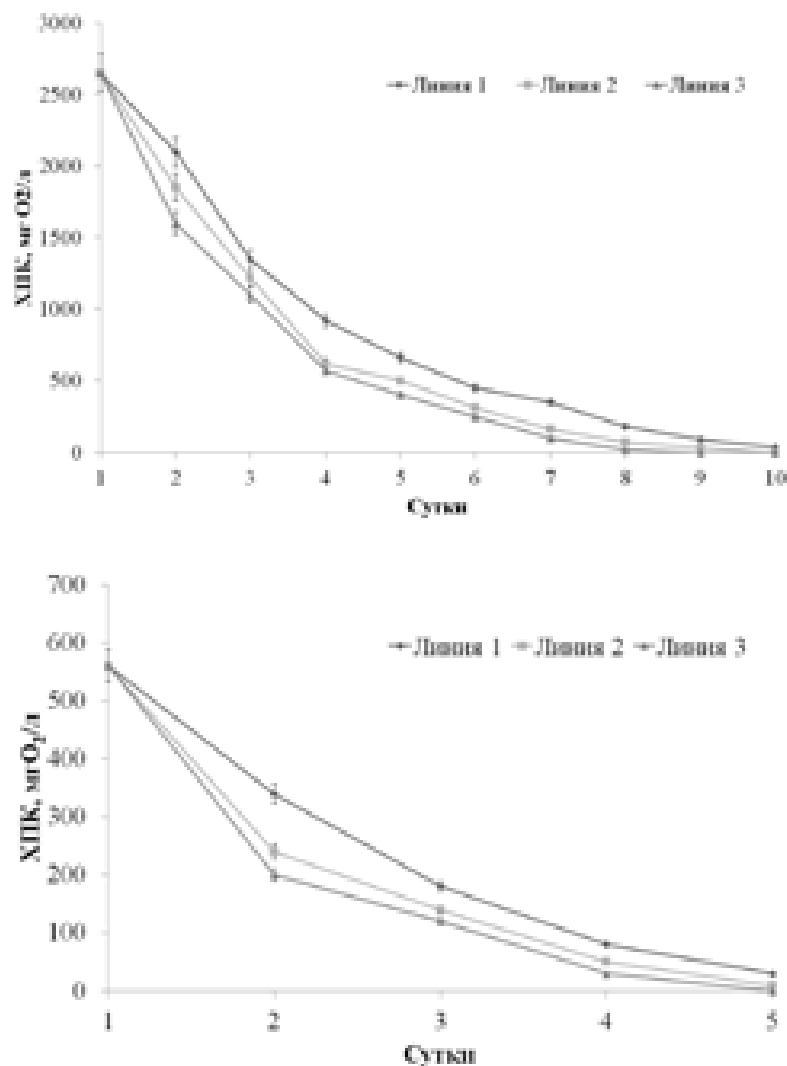


Рис. 1. Изменение величины ХПК в зависимости от продолжительности биоокисления (сут) и линии аэробного ила при разовом внесении H_2O_2 и освещении содержимого колб. А — $ХПК_{исх.} = 2650$ мг O_2 /л. Б — $ХПК_{исх.} = 560$ мг O_2 /л.

Результаты и их обсуждение

Биологическая очистка модельного стока пивоварения

Первоначально исследования вели с модельным стоком на основе пива «Балтика 0» (сток №1) с АИ №1, исходно взятым из очистных сооружений ВЗПС.

Путем последовательных пересевов поддерживались 3 линии аэробного ила.

Линия 1: контрольный, непассированный к H_2O_2 аэробный ил вносился в колбу с модельным стоком без внесения пероксида водорода.

Линия 2: аэробный ил, пассированный (адаптированный) к H_2O_2 ; H_2O_2 вносился

только в момент пересева в количестве 25 мг/л.

Линия 3: аэробный ил, пассированный к H_2O_2 ; H_2O_2 вносился только в момент пересева в количестве 50 мг/л.

Все 3 линии велись в условиях освещения фоновым светом лаборатории на одном и том же модельном стоке, получаемом путем разбавления безалкогольного пива «Балтика 0» от 100 до 50 раз по мере пассирования и с учетом плана экспериментов.

В ходе проведения экспериментов для всех трех линий АИ, которые использовались для изучения эффекта внесения H_2O_2 , наблюдалось образование гранул АИ. Гранулы образовывались и постепенно увеличивались в размере по мере очистки стока.

Результаты экспериментов с освещением содержимого колб фоновым светом представлены на рис. 1.

Как видно из этих данных, в вариантах с линиями 2 и 3 при $ХПК_{исх.} = 2650$ мг/л на 9–10 сут с момента внесения ила остаточное ХПК стремится к нулю. Такой результат наблюдался во всех повторностях. Наиболее резкое снижение ХПК относительно контрольного варианта (без внесения H_2O_2) наблюдалось на вторые сутки. Аналогично, при $ХПК_{исх.} = 560$ мг/л снижение ХПК в вариантах с линиями 2 и 3 превышало снижение в контрольной линии без внесения H_2O_2 , при этом в вариантах с внесением пероксида водорода ХПК падало до непромеряемых величин на 5 сут во всех повторно проведенных опытах. В контроле без внесения H_2O_2 ХПК не достигало уровня ниже 30 мг/л.

Интересно было выяснить, как влияет режим внесения пероксида на биологическую очистку. Многократное внесение определенного количества H_2O_2 в очищаемую среду по ходу очистки может быть более предпочтительно, чем разовое внесение такого же количества пероксида, поскольку во втором случае разовая более высокая доза H_2O_2 может оказывать более сильное стрессовое воздействие на микроорганизмы АИ и, кроме того, пероксид водорода после внесения разлагается с повышенной скоростью, обусловленной активностью каталазы микроорганизмов ила. В опытах, результаты которых представлены на рис. 2, пероксид добавлялся равными частями каждый день, но в суммарной дозе, эквивалентной однократному внесению.

Видно, что в вариантах с внесением H_2O_2 падение ХПК существеннее, особенно в первые сутки. За 5–6 сут ХПК снизилось до величин, близких к нулю (линии 2 и 3).

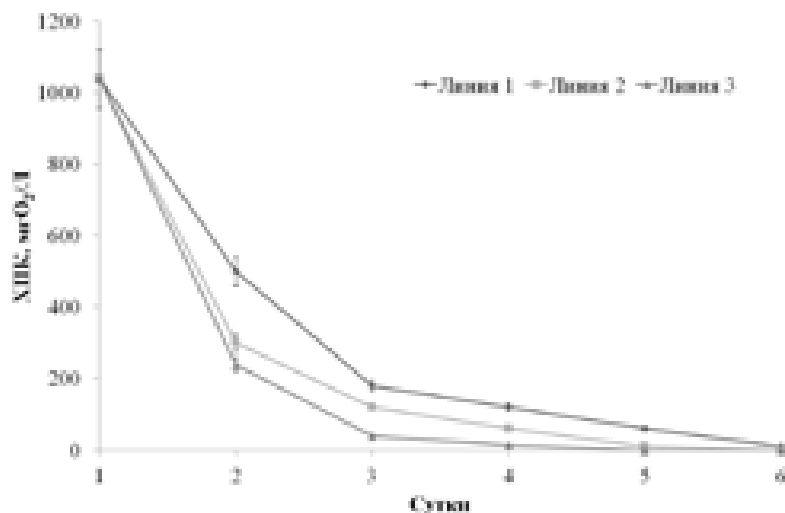


Рис. 2. Изменение величины ХПК в зависимости от продолжительности биоокисления (сут) и линии аэробного ила при дробном внесении H_2O_2 и освещении содержимого колб. $ХПК_{исх.} = 1040 \text{ мг } O_2/\text{л}$.

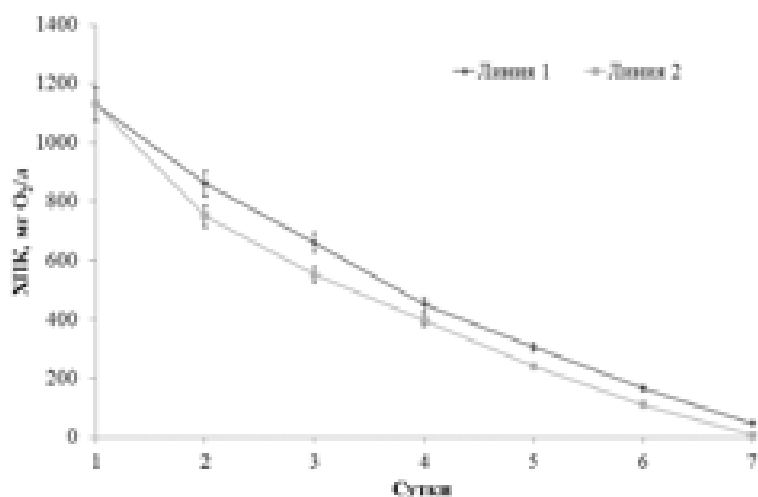


Рис. 3. Изменение величины ХПК в зависимости от продолжительности биоокисления и линии аэробного ила при разовом внесении H_2O_2 при освещении и без освещения содержимого колб. $ХПК_{исх.} = 1130 \text{ мг } O_2/\text{л}$. Линия 1 – без освещения среды. Линия 2 – при освещении среды.

Повышение дозы вносимого H_2O_2 обуславливает более значительное снижение ХПК. При этом разница в снижении ХПК не обусловлена непосредственным химическим окислением загрязнений пероксидом водорода, поскольку его вносимые количества (25 мг/л и 50 мг/л) существенно ниже величины разницы в ХПК. Проведенный опыт показал, что внесение пероксида по частям эффективнее, чем однократное внесение в момент пересева. Так, в линии 2 при разовом внесении H_2O_2 ХПК за 4 сут снижается с 560

до 50 мг/л (рис. 1, вариант Б), а при дробном внесении за то же время с 1040 до 60 мг/л (рис. 2); в линии 3 ХПК за 4 сут падает при разовом внесении H_2O_2 с 560 мг/л до 30 мг/л (рис. 1), а при дробном – с 1040 до 15 (рис. 2). Таким образом, экспериментально показано, что при дробном внесении гранулы аэробного ила испытывают меньшее стрессовое воздействие, быстрее адаптируются к внесению H_2O_2 и лучше потребляют органический субстрат.

Вышеописанные опыты проводились, как уже отмечалось, в условиях освещения лаборатории. Поэтому следующим этапом исследований было выяснение значимости фактора освещения очищаемой среды с аэробным илом при внесении H_2O_2 .

Путем последовательных пересевов подерживались 4 линии ила.

Линия 1: аэробный ил пассированный, H_2O_2 вносился только в момент пересева в количестве 25 мг/л. Колба затемнена.

Линия 2: аэробный ил пассированный, H_2O_2 вносился только в момент пересева в количестве 25 мг/л. Колба освещалась видимым светом.

Линия 3: аэробный ил пассированный, H_2O_2 вносился равными частями каждый день в дозе 5 мг/л. Колба освещалась видимым светом.

Линия 4: аэробный ил пассированный, H_2O_2 вносился равными частями каждый день в дозе 5 мг/л. Колба затемнена.

Из рис. 3 и 4 видно, что в освещаемых колбах, (линии 2 и 4) как при разовом, так и при дробном внесении пероксида водорода снижение ХПК было гораздо более интенсивное. В линии 4 в пяти повторно проведенных опытах на 7 сут ХПК уменьшалось до непромеряемых величин.

Таким образом, результаты экспериментов показали, что H_2O_2 лучше вносить дробно и обязательно при освещении очищаемой среды. В этом случае очистка сточных вод гранулообразующим аэробным илом наиболее эффективна и существенно превышает показатели очистки без внесения пероксида водорода.

Параллельно в ходе проведения представленной серии экспериментов фиксировались развитие и изменение числа гранул аэробного ила при освещении и без освещения среды в вариантах с внесением H_2O_2 в количестве 25 мг/л. Результаты этих измерений приведены на рис. 5. Видно, что пероксид водорода в использованных концентрациях не угнетает развитие аэробного ила. Напротив, наблю-

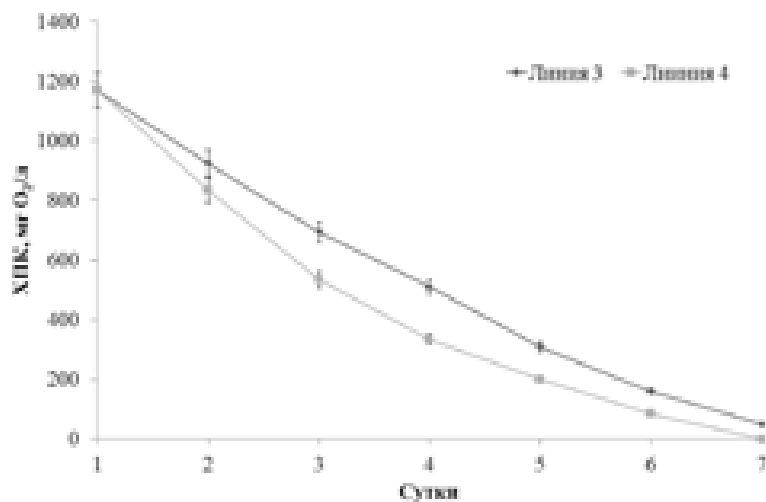


Рис. 4. Изменение величины ХПК в зависимости от продолжительности биоокисления и линии аэробного ила при дробном внесении H_2O_2 равными долями каждые сутки при освещении и без освещения содержимого колб. $XPK_{исх.} = 1170 \text{ мг } O_2/\text{л}$. Линия 4 — при освещении среды. Линия 3 — без освещения среды

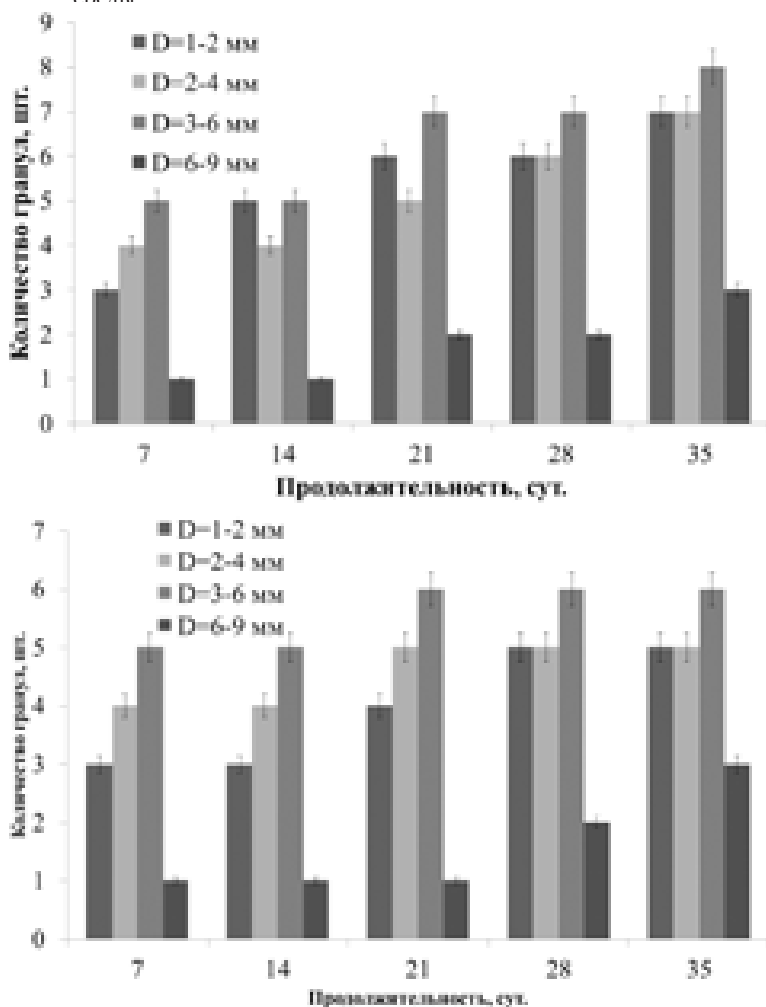


Рис. 5. Изменение размера и числа гранул аэробного ила по ходу пересевов в условиях освещения и при затемнении колб и внесении пероксида водорода. А — при освещении, Б — в условиях затемнения.

дается заметное превышение скорости накопления и размера гранул ила при освещении. Таким образом, фактор освещения существен при воздействии H_2O_2 на гранулообразование. В условиях освещения гранулы отличались хорошо развитой поверхностью. При затемнении их накопление замедлялось и характеристики поверхности изменялись.

Также важен фактор пассивирования ила к H_2O_2 . Ил, пассивированный к пероксиду водорода, формирует большее количество гранул (рис. 6), чем непассивированный.

Биологическая очистка модельного хозяйственно-бытового стока

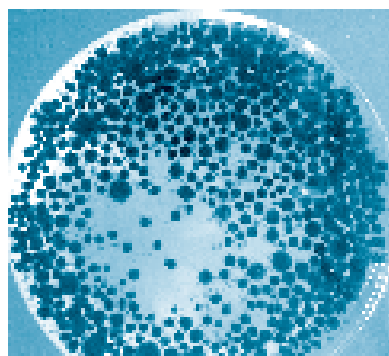
С модельным хозяйственно-бытовым стоком были проведены эксперименты, аналогичные описанным в предыдущем разделе.

На первом этапе исследования подбирали физиологически значимые дозы пероксида водорода, вносимого в очищаемую среду с АИ и не вызывающие необратимых изменений в его состоянии.

Чувствительность микроорганизмов к стрессовому воздействию зависит от их физиологического состояния, поэтому изначально анализировалась чувствительность АИ к пероксиду водорода в разные фазы развития ила и при различном исходном ХПК. Начальное содержание ила в среде в этих опытах составляло 2–4 г/л. Пероксид водорода вносился в среду с илом сразу после пересева, в середине цикла, когда ХПК составляло 40–50 % от начальной концентрации и в предстационарной фазе, когда ХПК составляло 10–15 % от исходного. Продолжительность одного цикла культивирования составляла 96 ч.

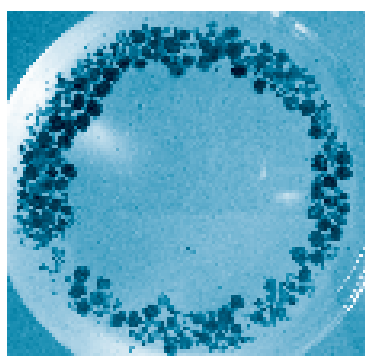
Путем последовательных пересевов первоначально поддерживались линии ила с добавлением H_2O_2 (линии C_1-C_6 , T_1-T_6) и без добавления H_2O_2 (линии C_7 , T_7) на фоне освещения содержимого колб с илом (линии C_1-C_7) и с затемнением колб (линии T_1-T_7) (табл. 1).

Ведение линий АИ показало, что в условиях экспериментов, описанных выше, доза H_2O_2 около 0,6 г/л для ила является критической, при которой наблюдается его угнетение на всех фазах его развития (рис. 7, 8). В то же время для вариантов ведения ила на свету при дозе H_2O_2 0,3 г/л, внесенной в середине фазы роста (вариант C_3), отличия от контрольного варианта (без внесения H_2O_2) являлись незначительными. При такой дозе биоценоз АИ в той или иной степени приобретал устойчивость к стрессору (табл. 2), о чем свидетельствовала стабилизация приро-



А

Гранулы ила, образованные при очистке в колбе с внесением H_2O_2



Б

Гранулы ила, образованные при очистке в колбе без внесения H_2O_2

Рис. 6. Формирование гранул ила, пассивированного к H_2O_2 (А) и ила, не подвергавшегося воздействию H_2O_2 (Б) в условиях отъемно-доливного режима очистки и освещения содержимого колб.

Таблица 1

Линии АИ, использованные в экспериментах с модельным хозяйственно-бытовым стоком

Обозначение	Описание	Обозначение	Описание
C_1	Внесение H_2O_2 в количестве 0,6 г/л при пересеве	T_1	Внесение H_2O_2 в количестве 0,6 г/л при пересеве
C_2	Внесение H_2O_2 в количестве 0,6 г/л на 72 час после пересева	T_2	Внесение H_2O_2 в количестве 0,6 г/л на 72 час после пересева
C_3	Внесение H_2O_2 в количестве 0,3 г/л на 48 час и в количестве 0,6 г/л на 72 час после пересева	T_3	Внесение H_2O_2 в количестве 0,3 г/л на 48 час и в количестве 0,6 г/л на 72 час после пересева
C_4	Внесение H_2O_2 в количестве 0,6 г/л на 96 час после пересева	T_4	Внесение H_2O_2 в количестве 0,6 г/л на 96 час после пересева
C_5	Внесение H_2O_2 в количестве 1,2 г/л при пересеве	T_5	Внесение H_2O_2 при пересеве 1,2 г/л
C_6	Внесение H_2O_2 в количестве 1,2 г/л на 96 час после пересева	T_6	Внесение H_2O_2 в количестве 1,2 г/л на 96 час после пересева
C_7	Контроль без внесения H_2O_2	T_7	Контроль без внесения H_2O_2

Таблица 2

Чувствительность АИ к H_2O_2

ХПК _{исх.} , мг/л	0,3 г/л H_2O_2			0,6 г/л H_2O_2			1,0 г/л H_2O_2		
	Состояние АИ после внесения H_2O_2			Состояние АИ после внесения H_2O_2			Состояние АИ после внесения H_2O_2		
	Начало цикла	Середина цикла	Конец цикла	Начало цикла	Середина цикла	Конец цикла	Начало цикла	Середина цикла	Конец цикла
400	+/-	—	—	+	+/-	+/-	+	+	+/-
1200	+/-	—	—	+/-	+/-	+/-	+	+/-	+/-

— гибель подавляющей части популяции АИ, летальные дозы H_2O_2 ;

— нет отличий от контроля (без H_2O_2);

+/- промежуточные варианты, сублетальные дозы H_2O_2 .

ста ила после некоторого снижения его концентрации (рис. 7, 8).

В условиях полной темноты (линии T_1 — T_6) во всех вариантах АИ с внесением пероксида водорода показывал нестабильные характеристики в пассажах и зачастую лизировал, однако достаточно было рассеянного дневного освещения (около 40 мВт/л) в некоторых линиях (C_3 – C_5), чтобы характеристики АИ стабилизировались (рис. 7, 8). Таким образом, как и в опытах с модельным стоком пивоварения значимым фактором при пересевах с внесением H_2O_2 являлось освещение среды.

Дробное внесение пероксида водорода в пассажах в подобранных концентрациях улучшало адаптационные характеристики биоценоза (линия C_3) по сравнению с разовым внесением пероксида (C_4 , C_5).

В этой серии экспериментов с модельным хозяйственно-бытовым стоком на протяжении 10 пассажей не удалось сформировать устойчивые гранулы аэробного АИ: свойства ила изменялись незначительно, изредка формировались микробные агломераты — фло-

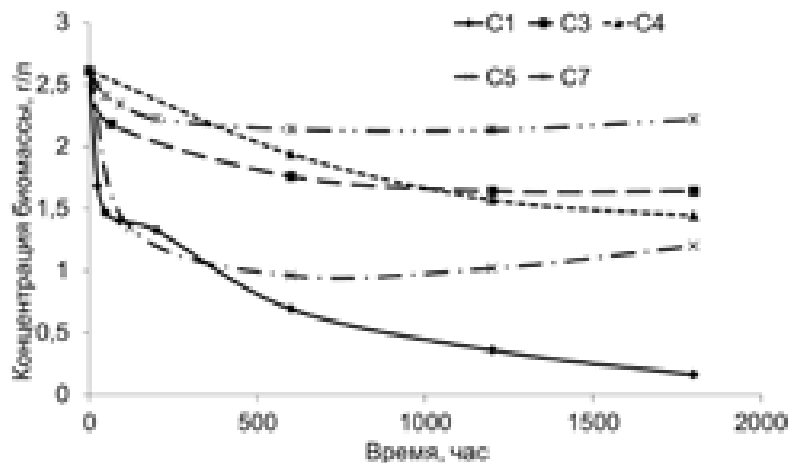


Рис. 7. Изменение концентрации АИ линий C_1 — C_7 при пересевах в условиях освещения среды.

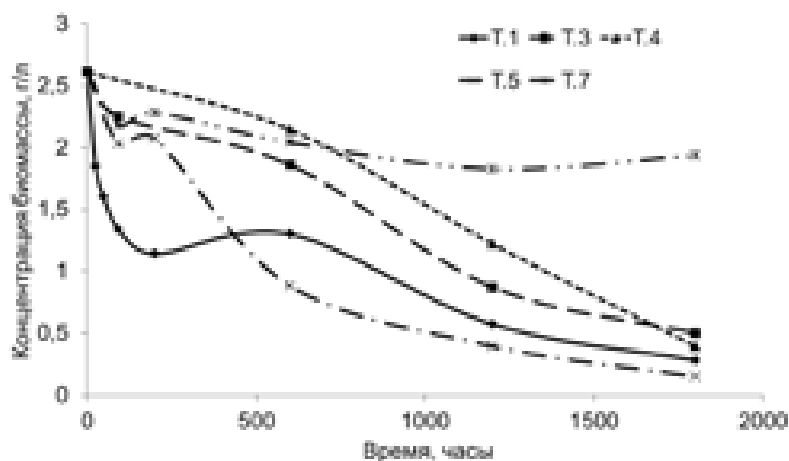


Рис. 8. Изменение концентрации АИ линий T_1 — T_7 при пересевах в условиях затемнения среды.

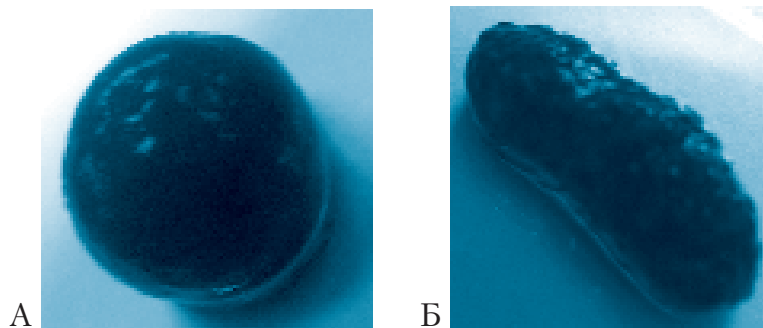


Рис. 9. Морфология некоторых из гранул АИ, полученных в отъемно-доливном режиме очистки после пиковой нагрузки и голода: А — контроль, Б — с внесением пероксида водорода.

кулы, которые при пересевах разрушались, и ил представлял в общей своей массе хлопья.

В дальнейшем при ведении линий ила использовали циклический режим очистки с доливом стока с высоким ХПК_{исх.} (до 2000 мг/л) с последующим голоданием биоценоза на протяжении нескольких суток, что способствовало формированию гранул ила, как уже наблюдалось нами ранее [6]. При этих условиях часто формировались бурые, серые, черные, белые гранулы размером до 1 см (рис. 9). Гранулы ила формировались и в затемненных, и в незатемненных колбах, причем в последнем случае в некоторых из колб образовывались гранулы, содержащие в своем составе микроводоросли. В вариантах с большим содержанием микроводорослей образовывались гранулы зеленого цвета размером до 3 мм. При последующем циклическом режиме очистки модельного стока с ХПК_{исх.} 350–450 мг/л примерно в 25 % случаев гранулы не распадились в течение 5 месяцев, но становились более рыхлыми и постепенно теряли свои преимущества перед хлопьями АИ по качеству очистки и устойчивости к внешним неблагоприятным факторам. Результаты измерения ХПК показали, что гранулы с микроводорослями в среднем хуже очищали среду по сравнению с гранулами, не содержащими микроводорослей.

Стабильность гранул, полученных чередованием большой нагрузки по ХПК и голоданием из линий C_3 – C_5 с последующим внесением H_2O_2 в стандартном циклическом режиме очистки (96 ч), была выше, чем у гранул, полученных без внесения стрессора. При внесении подобранных оптимальных доз пероксида водорода в очищаемую среду гранулы становились механически прочными и более устойчивыми к внесению повышенных доз H_2O_2 (рис. 10).

Микроскопирование гранул и высевы на твердые питательные среды показали (рис. 11), что в линиях без пассивирования к пероксиду водорода и в хлопьях АИ преобладают бактериальные культуры, в то время как в гранулах, полученных в условиях пассивирования на фоне внесения пероксида водорода, начинают преобладать актиномицеты и грибные культуры, что согласуется с теориями гранулообразования [22].

В сравнении с флокулами АИ гранулы, адаптированные к пероксиду водорода, выдерживают в 4–5 раз большую концентрацию H_2O_2 , а по сравнению с гранулами, полученными отъемно-доливным режимом при пиковой нагрузке и последующем голоде,

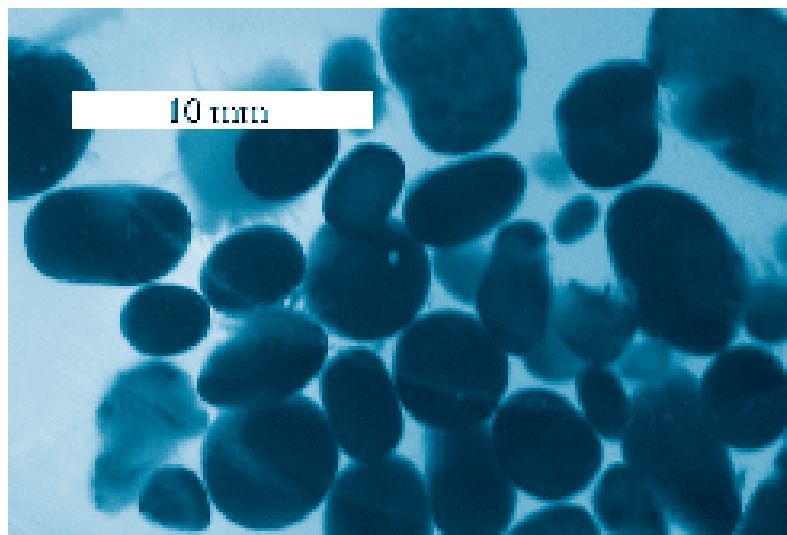


Рис. 10. Гранулы АИ, полученные в отъемно-доливном режиме после пиковой нагрузки и голода с внесением пероксида водорода.

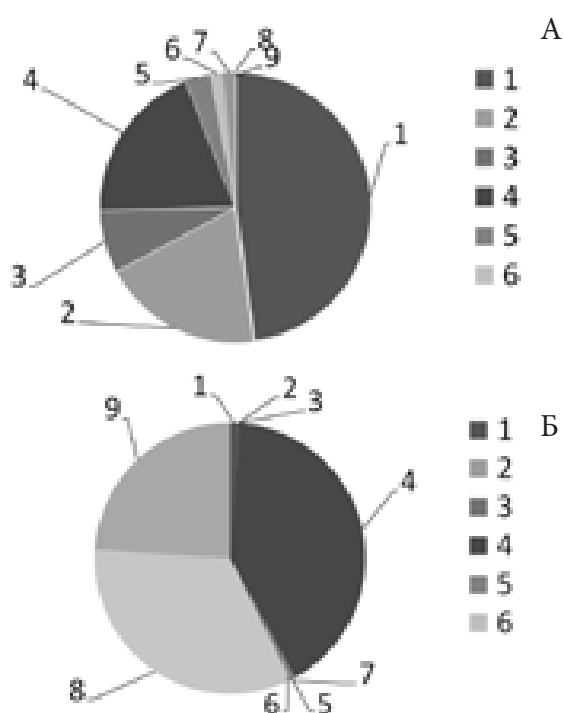


Рис. 11. Соотношение групп микроорганизмов в образцах АИ, полученных в отъемно-доливном режиме:
 А — хлопья АИ; Б — гранулы, адаптированные к пероксиду водорода.
 1–3 — палочковидные бактерии, 4 — нитчатые бактерии, 5–7 — кокки, 8 — грибы, 9 — актиномицеты.

они выдерживают в 2–3 раза большую концентрацию H_2O_2 , что может являться показателем устойчивости к неблагоприятным факторам среды. Голодание и оксидативный стресс, как следует из морфологического анализа колоний после высева компонентов полученных гранул на твердые питательные

среды, способствуют выработке внеклеточных полимеров, что влияет на стабильность и консистенцию гранул. Показатели очистки с помощью гранулированного ила, адаптированного к H_2O_2 , лучше, чем при использовании гранулированного ила без внесения H_2O_2 . В случае адаптированных к H_2O_2 гранул через 3 сут ХПК_{вых.} и содержание фосфатов в среде аналитически не обнаруживалось (рис. 12, А), тогда как в случаях с хлопьями ХПК_{вых.} составляло около 100 мг/л, а содержание фосфатов даже возросло (рис. 12, Б).

Примененный в настоящем исследовании подход с использованием комплексного воздействия на аэробный АИ факторов оксидативного стресса (пероксида водорода) и низкоинтенсивного видимого света лежит в основе предложенного нами метода управляемого культивирования микроорганизмов, названного «контролируемый оксидативный стресс», сочетающего совместное действие стрессоров и антистрессоров на популяции микроорганизмов [7, 11]. Из полученных данных следует, что такой подход может оказаться достаточно эффективным применительно к задаче формирования гранулированного аэробного АИ с улучшенными физиологическими и технологическими свойствами.

Воздействие стрессора — пероксида водорода до некоторой степени моделирует реальные условия пребывания сообщества в неблагоприятном окружении и его реакции на стрессовые воздействия, а также выступает фактором отбора, направленного на селекцию и адаптацию компонентов биоценоза, устойчивых к воздействию стрессора, что в данном случае способствует процессу гранулообразования аэробного ила.

На формирование гранул влияют доза H_2O_2 , фаза развития АИ, концентрация ила при пассивировании к пероксиду водорода, состав гранул, условия освещения среды с илом видимым светом, характер нагрузки по загрязнениям на АИ.

Консорциумы биодеструкторов, адаптированные к внесению относительно высоких концентраций H_2O_2 , устойчивы к смене условий культивирования (анаэробно-аэробные, голодание), формируют стабильные гранулы АИ, а также полнее очищают сточную воду от органических веществ по ХПК и фосфатов.

Для получения положительного эффекта H_2O_2 следует вносить в количествах от 25 до 300 мг/л в условиях окисления компонентов среды в периодическом режиме и ее освеще-

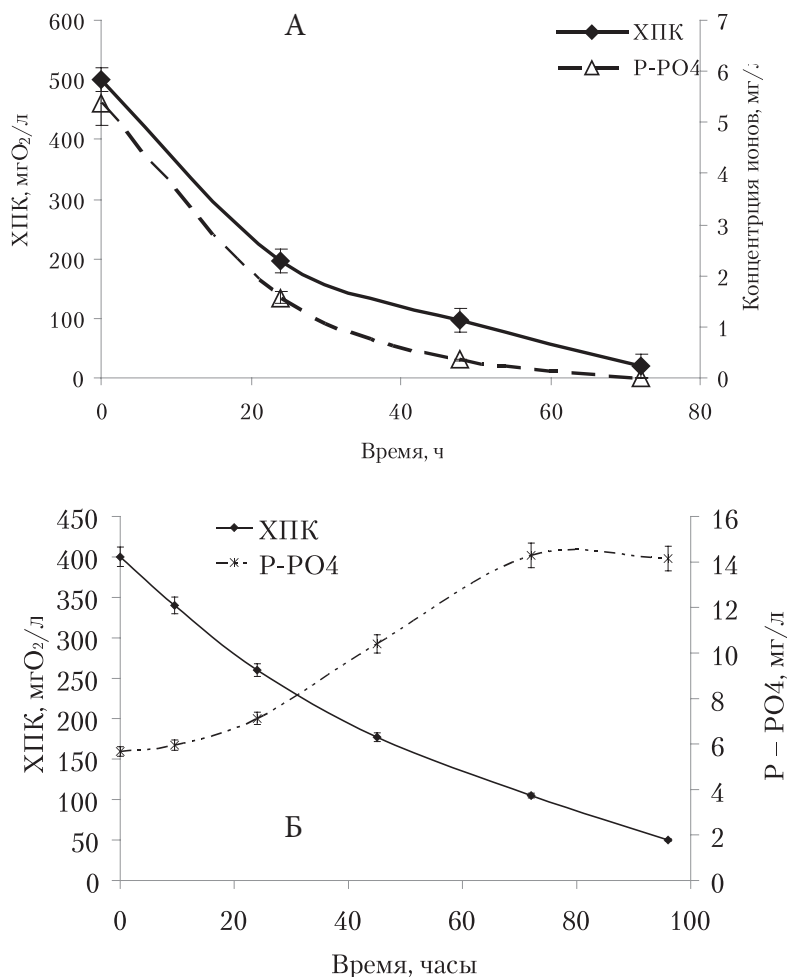


Рис. 12. Изменение величины ХПК и содержания фосфатов при очистке модельного бытового стока адаптированным к H_2O_2 гранулированным АИ в сравнении с очисткой модельного бытового стока исходным хлопьеобразующим активным илом. А — адаптированный к H_2O_2 гранулированный АИ; Б — исходный хлопьеобразующий АИ.

ния видимым светом с мощностью не более 100 мВт/л. При таком режиме повышается устойчивость ила к воздействию стрессора, резко улучшаются показатели очистки со снижением ХПК до значений, близких к нулю, лучше формируются и развиваются гранулы ила. При этом перексид водорода лучше вносить равномерно равными долями, чем однократно в том же количестве. Без освещения среды скорость окисления загрязнений существенно не повышается, а требуемые нормативные показатели очистки не достигаются.

Использование пиковых нагрузок по ХПК и последующего голодания АИ позволило подобрать режим, в котором формировались гранулы ила диаметром от 2 до 5 мм с хорошей очищающей способностью. Эти гранулы стабилизировались при пассивировании

к перексиду водорода и выдерживали впоследствии до 1 г/л разового внесения H_2O_2 без снижения физиологической активности. Изменение видового состава АИ в форме хлопьев и гранул с уменьшением общего видового разнообразия и увеличением доли актиномицетов и грибных культур при пассивировании к перексиду по сравнению с контрольными вариантами свидетельствует о достаточности этого минимального разнообразия для функционирования и устойчивости гранул, что представляет интерес для дальнейшего изучения.

То обстоятельство, что для повышения качества очистки сточных вод перексид водорода достаточно вносить в среду в относительно малых дозах (от 25 мг/л и, возможно, меньше) на фоне ее освещения низкоинтенсивным видимым светом свидетельствует не о непосредственном химическом воздействии пероксида водорода на загрязнения, а о регуляторной физиологической роли комбинированного воздействия H_2O_2 и видимого света.

Воспроизведение аналогичных положительных эффектов при комбинированном воздействии анолита электрохимического разложения и видимого света [23] свидетельствует в пользу универсальности обнаруженных эффектов при воздействии агентов оксидативного стресса и, возможно, других стресс- и антистресс-факторов.

Повышенная механическая прочность гранул аэробного АИ, пассивированных к действию стрессора, возможность регулирования размеров гранул при внесении различных доз стрессора, улучшенные показатели очистки могут послужить основой для разработки нового подхода к поддержанию устойчивости и работоспособности аэробного АИ. С технологической точки зрения использование малых доз H_2O_2 экономически обосновано, легко реализуется и масштабируется при очистке промышленных и хозяйственно-бытовых стоков. Все это может быть востребовано для совершенствования методов биологической очистки и доочистки сточных вод с целью достижения нормативов, действующих в Российской Федерации.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке высокоэффективных биотехнологий управляемого формирования, поддержания стабильности и культивирования структурированных ассоциаций микроорганизмов (дрожжей, бактерий, водорослей) для их использования при решении природоохранных задач.

Заключение

Результаты экспериментов показали, что совместное воздействие на аэробный АИ факторов оксидативного стресса (пероксида водорода) и низкоинтенсивного видимого света может существенно повысить качество очистки, в частности, в отношении удаления фосфатов и устойчивости гранул аэробного АИ, получаемых в условиях отъемно-доливного режима биологической очистки стоков. При этом необходимо учитывать дозу добавляемого H_2O_2 , фазу развития АИ, концентрацию ила при пассивировании к пероксиду водорода, условия освещения среды с илом видимым светом, характер нагрузки по загрязнениям на АИ. Поскольку пероксид водорода достаточно вносить в среду в относительно малых дозах на фоне ее освещения низкоинтенсивным видимым светом, то такой подход к может быть относительно легко реализован на практике.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России по грантам «Разработка гибридных биотехнологий для глубокой очистки сточных вод промышленных предприятий» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» (ГК №02.512.11.2157), «Разработка высокоэффективных методов биосинтеза и биологической очистки на основе контролируемого окислительного стресса как нового подхода к управляемому культивированию микроорганизмов» (рег. номер 4.5404.2011), «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. Morgenroth E. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor / E. Morgenroth, T. Sherden, M.C.M. Van Loosdrecht, J.J. Heijnen, P.A. Wilderer // Water Res.. 1997. V. 31. No 12. P. 3191-3194.
2. Duque A. F. 2-Fluorophenol degradation by aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor / A.F. Duque, V.S. Bessa, M.F. Carvalho, M.K. de Kreuk, M.C.M. van Loosdrecht, P.M.L. Castro // Water Res. 2011. V. 45. No 20. P. 6745-6752.
3. Li X. Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling / X. Li, F. Gao, Zh. Hua, G. Du, J. Chen // Sep. Purif. Technol. 2005. V. 46. No 1–2. P. 19-25.
4. Li X. Characteristics of aerobic biogranules from membrane bioreactor system / X. Li, Y. Li, H. Liu, Zh. Hua, G. Du, J. Chen // J. Membrane Sci. 2007. V. 287. No 2. P. 294-299.
5. Choi J. The behavior of membrane fouling initiation on the crossflow membrane bioreactor system / J. Choi, T. Bae, J. Kim, T. Tak, Randall A.A. // J. Membrane Sci. 2002. V. 203. No 1–2. P. 103-113.
6. Кузнецов А.Е. Аэробная биологическая очистка сточных вод в условиях гранулообразования активного ила. I. Гранулообразование активного ила при очистке модельных стоков / А.Е. Кузнецов, Д.В. Колотилин, Н.С. Хохлачев, С.В. Калёнов // Вода: химия и экология. 2013, №7. С.35-44.
7. Калёнов С.В. Культивирование дрожжей и галобактерий в условиях контролируемого окислительного стресса. Дисс.....канд. техн. наук. М., 2007. 200 с.
8. Сафронов В.В. Интенсивная малоотходная система биодеструкции загрязнений высококонцентрированных стоков. Дисс.....канд. техн. наук. М., 2004. 195 с.
9. Halliwell B., Gutteridge J. Free Radicals in Biology and Medicine / Ed. 4. Oxford University Press, 2007. 888 p.
10. Shin H.S. Effect of shear stress on granulation in oxygen aerobic upflow sludge blanket reactors / H.S. Shin, K.H. Lim, H.S. Park // Water Sci. Technol. 1992. V. 26. No 3-4. P. 601-605.
11. Кузнецов А.Е. Использование пероксида водорода для совершенствования процессов культивирования микроорганизмов / А.Е. Кузнецов, С.Н. Сорокодумов, С.В. Калёнов, А.Ю. Винаров // Мат. 3-го Международного конгресса «Биотехнология - состояние и перспективы развития». М.: ЗАО «Экспо-биохим-технологии», 2005. Ч. 1. С. 335.
12. Suyasov N.A. Increasing Efficiency of Biodegradation of Fat-containing Wastes of Meat-processing Industry / N.A. Suyasov, B.A. Karetkin, S.V. Kalyonov, I.V. Shakir, V.I. Panphilov // In «Industrial Application of Biotechnology». Nova Science Publishers Inc, New York, 2006. P. 105-113.
13. Шагинурова Г.И. Получение и культивирование гранул аэробных микроорганизмов в отъемно-доливном процессе очистки сточных вод / Г.И. Шагинурова, А.С. Сироткин, В.М. Емельянов, Т. Эггерер // Биотехнология. 2003. №3. С. 80-89.
14. Сироткин А.С. Агрегация микроорганизмов: флоккулы, биопленки, микробные гранулы / А.С.

Сироткин, Г.И. Шагинурова, К.Г. Ипполитов. Казань: Изд-во «Фэн» АН РТ, 2007. 160 с.

15. Tay J.-H. The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules / J.-H. Tay, Q.-S. Liu Y. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001. V. 57. P. 227–233.

16. Yanning G. Mechanical shear contributes to granule formation resulting in quick start-up and stability of a hybrid anammox reactor / G. Yanning, L. Zhijun, L. Fengxia, F. Kenji // *Biodegradation.* 2011. V. 23, P. 363–372.

17. Мойжес О.В. Использование быстрооседающих активных илов — перспективное направление очистки городских сточных вод от азота и фосфора. / О.В. Мойжес, Ю.А. Николаев, К.В. Шотина, А.В. Акментина // Сб. науч. тр. Проекты развития инфраструктуры города. Вып. 8. Перспективные направления развития технологии и проектирования в водохозяйственном комплексе города. М.: 2008. 173 с.

18. РД 52.24.421-2012. Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим методом. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2012. 20 с.

19. Sang-Tae Kim. Photochemistry, photophysics, and mechanism of pyrimidine dimer repair by DNA

photolyase / Kim Sang-Tae, A. Sancar // *Photochem. Photobiol.* 1993. V. 57. No 5. P. 895–904.

20. Eker A.P.M. DNA photolyase from the fungus *Neurospora crassa*. Purification, characterization and comparison with other photolyases / A.P.M. Eker, H. Yajima, A. Yasui // *Photochem. Photobiol.* 1994. V. 60. No 2. P. 125–133.

21. ПНД Ф 14.1:2.112-97 Изд-во Стройиздат, 1997 (переиздание 2004), 10 с.

22. Mishima K. Self-immobilization of aerobic activated sludge — a pilot study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage treatment / K. Mishima, M. Nakamura // *Water Sci. Technol.* 1991. V. 23. No 4–6. P. 981–990.

23. Кручинина Н.Е. Биологическая очистка модельных сточных вод пивоваренного производства в присутствии электрохимически синтезированного оксиданта / Н.Е. Кручинина Н.Е., Н.А. Иванцова, М.В. Габленко, А.Е. Кузнецов // *Вода: химия и экология.* 2012. №2. С. 33–37.

N.S. Khokhlachev, S.V. Kalenov, O.S. Zanina, A.E. Kuznetsov

AEROBIC BIOLOGICAL WASTE-WATER TREATMENT UNDER CONDITIONS OF GRANULE FORMATION OF ACTIVE SLUDGE.

II. GRANULE FORMATION OF ACTIVE SLUDGE UNDER CONTROLLED OXIDATIVE STRESS.

Stability of active sludge characteristics under changes of effluent parameters and impact of situational factors markedly affect on maintenance and intensification of aerobic facilities of biological waste-water treatment. Resistant communities observed in biofilms and aerobic granules of active sludge are systems with stabile morphology and biocenosis structure. Granulated aerobic sludge obtained by authors under oxidative stress is another example of stabile biocenosis which may be used for intensification of systems of biological water treatment. It was shown that the sludge has high removal capacity, increased stability of properties under unfavorable situational factors. Formation conditions and contribution of stress impact to formation of stabile granules are reviewed.

Key words: active sludge, aerobic granules, biological waste-water treatment

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложен метод очистки сточных вод, образующихся в процессе производства водно-дисперсионной эмали, методом коагуляции с последующей фильтрацией. В качестве коагулянтов использовались FeCl_3 и полиалюминий хлорид при дозировках 1 г/л и 2 г/л, соответственно. Указанные коагулянты в равной степени показали свою эффективность и пригодность для очистки сточных вод предварительно установленного состава методами микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии.

Введение

Бурное развитие за последние 20 лет производства и потребления водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ЛКМ), рост их популярности благодаря экологическим характеристикам и безопасности применения позволяет прогнозировать дальнейшее развитие этой сферы промышленности в ближайшие годы. Одной из существенных проблем производств, связанных с изготовлением водно-дисперсионной лакокрасочной продукции, является образование и утилизация промышленных сточных вод, образующихся, как правило, на стадии промывки оборудования и содержащих в себе компоненты, которые входят в состав производимых ЛКМ. Необходимо осознавать, что в условиях конкурентной среды лакокрасочным производствам приходится выпускать широчайший ассортимент продукции, который меняется под воздействием сезонных колебаний потребительского спроса, а также других непрогнозируемых факторов, например, связанных с участием в тендерах на право осуществлять торговые поставки или, возможно, активной сбытовой политикой конкурирующих компаний, выпускающих аналогичные по назначению ЛКМ. Таким образом, состав сточных вод, образующихся при производстве водно-дисперсионных ЛКМ, является непостоянным и варьируется в широких пределах в зависимо-

Р.Ф. Витковская*,

доктор технических наук, профессор кафедры инженерной химии и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет технологий и дизайна

И.В. Кочуров,

технолог, ЗАО Новбытхим

сти от вида производимой в конкретный момент продукции.

Как известно, в состав водно-дисперсионных ЛКМ входят многочисленные компоненты органической и неорганической природы, такие как дисперсии сополимеров с различным (часто сложным) мономерным составом, диспергаторы, органические и неорганические пигменты и наполнители, загустители, пеногасители, консерванты, антифризы и др. всевозможные добавки, являющиеся, в свою очередь, композициями, состоящими из смеси нескольких органических соединений. Суспензия, которую представляют собой сточные воды после промывки лакокрасочного оборудования, седиментационно чрезвычайно устойчива благодаря соответствующей технологии измельчения пигментов и наполнителей. В составе ЛКМ присутствуют антифлокулирующие добавки, которые обеспечивают необратимость такой суспензии в течение довольно длительного времени. Такие стоки не соответствуют санитарным нормам и правилам приема их в городскую канализацию, а также создают опасность засорения коллекторов и, как следствие, возможный выход из строя системы муниципальных стоков.

Решение проблемы очистки сточных вод, образующихся при производстве водно-дисперсионных ЛКМ, является сложной задачей в силу ряда причин, одной из которых является необходимость размещения станции локальной очистки рядом с производством. Отсюда возникает требование к компактности станции, а также возможность ее модернизации в случае изменения состава этих стоков. Успешное разрешение этой проблемы снизит экологические риски современных предприятий и обеспечит дальнейшее развитие лакокрасочной отрасли.

Материалы и методы исследования

Существует два источника отбора пробы и анализа промывной воды. В первом случае промывная вода отбирается из бака, куда направляются промывные воды

*Адрес для корреспонденции: rvit@sutd.ru

от оборудования, размещенного на производстве и производящего водно-дисперсионную лакокрасочную продукцию. В этом случае точно определить состав воды не представляется возможным, кроме как использовать затратные по времени и ресурсам традиционные аналитические методы. Во втором случае сточная вода может отбираться непосредственно из оборудования, которое подвергается промывке. В этом случае, определив массовую долю нелетучих веществ, можно рассчитать состав воды исходя из рецептуры, по которой осуществлялась загрузка последней партии ЛКМ. В настоящей работы мы используем второй метод отбора проб сточной воды, полученной после производства эмали для пола. В табл. 1 приведены результаты расчетов

Ключевые слова: сточные воды, очистка, водно-дисперсионная эмаль, коагуляция

состава сточной воды, исходя из массовой доли нелетучих веществ 2,9 %.

Расчеты проводились по формулам:

$$\omega_{\text{нвэи}} = \omega_{\text{эи}} \cdot \omega_{\text{нви}}$$

$$\omega_{\text{си}} = (\omega_{\text{с}} / \omega_{\text{э}}) \cdot \omega_{\text{эи}}$$

$$\omega_{\text{нвси}} = (\omega_{\text{с}} / \omega_{\text{э}}) \cdot \omega_{\text{нвэи}}$$

где $\omega_{\text{нвэи}}$ — вклад массовой доли нелетучих веществ i компонента в эмали, $\omega_{\text{эи}}$ — массовая доля i компонента в эмали, $\omega_{\text{нви}}$ — массовая доля нелетучих веществ в i компоненте, $\omega_{\text{си}}$ — массовая доля i компонента стока, $\omega_{\text{нвси}}$ — вклад массовой доли нелетучих веществ i компонента в стоке, $\omega_{\text{с}}$ — массовая доля нелетучих веществ стока, $\omega_{\text{э}}$ — массовая доля нелетучих веществ эмали.

Внешний вид сточной воды можно охарактеризовать следующим образом: непрозрачная жидкость, светло-коричневого цвета

Таблица 1

Расчет состава сточной воды, исходя из рецептуры эмали для пола

№ п/п	Наименование компонента	% масс нелетучий $\omega_{\text{нви}}$	Эмаль		Сточная вода	
			% масс $\omega_{\text{эи}}$	% масс нелетучий $\omega_{\text{нвэи}}$	% масс $\omega_{\text{си}}$	% масс нелетучий $\omega_{\text{нвси}}$
1	Вода	0,00	22,77	0,00	1,721	0,000
2	Триполифосфат натрия	100,00	0,10	0,10	0,008	0,008
3	Натриевая соль полиакриловой к-ты	20,00	1,40	0,28	0,106	0,021
4	Пенегаситель на основе минерал масла	100,00	0,20	0,20	0,015	0,015
5	Тарный консервант	0,00	0,20	0,00	0,015	0,000
6	Пигмент железистый	100,00	9,98	9,98	0,754	0,754
7	Слюда 5 мкм	100,00	5,99	5,99	0,453	0,453
8	Органобентонит	100,00	0,20	0,20	0,015	0,015
9	Добавка розлива 348	100,00	0,30	0,30	0,023	0,023
10	Этиленгликоль	0,00	5,99	0,00	0,453	0,000
11	Загуститель на основе полимочевины	100,00	0,30	0,30	0,023	0,023
12	Дисперсия на основе метилметакрилата	41,00	43,93	18,01	3,321	1,362
13	Пенегаситель на основе силикона	100,00	0,10	0,10	0,008	0,008
14	Бутилдигликоляцетат	0,00	3,19	0,00	0,241	0,000
15	Дибутилфталат	100,00	1,76	1,76	0,133	0,133
17	Метилгидроксиэтилцеллюлоза	100,00	0,07	0,07	0,005	0,005
18	Аммиак 25 % водный	0,00	0,12	0,00	0,009	0,000
19	Антисептик	50,00	0,30	0,15	0,023	0,011
20	Дисперсия восковая	30,00	2,80	0,84	0,212	0,064
21	Загуститель полиуретановый	26,00	0,30	0,08	0,023	0,006
	Вода промывочная	0,00	0,00	0,00	92,440	0,000
	Итого:		100,00	38,36	100,00	2,900

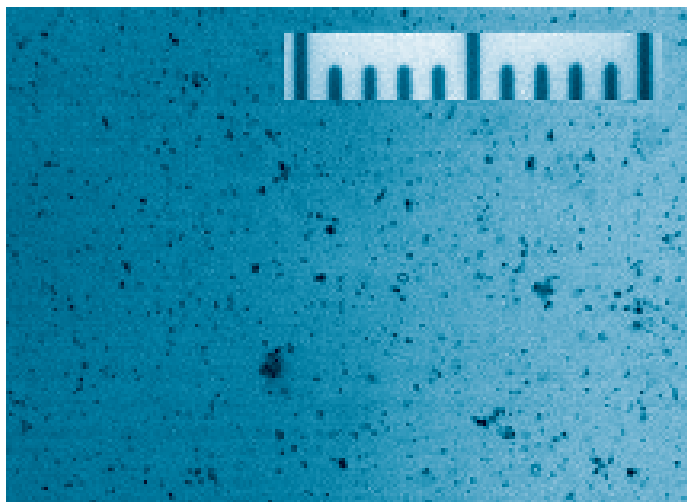


Рис. 1. Образец сточной воды с 100-кратным увеличением.

(цвет может меняться в зависимости от цвета ЛКМ, после изготовления которого осуществляется промывка оборудования). рН сточной воды обычно составляет 8–9.

Материалы и методы исследования

Массовая доля нелетучих веществ определялась по ГОСТ 17537.

Размер частиц наполнителей и пигментов, а также образуемых в процессе коагуляции флокул оценивалась с помощью оптического микроскопа ЛабоМед-3, («Labor microscopes») со 100-кратным объективом и цифровым фотоаппаратом Olympus E-420.

Содержание органических веществ в сточной воде оценивалось с помощью ИК-спектров, получаемых на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201 с приставкой МНПВО-36 (приставка многократного нарушенного полного отражения горизонтального типа с кюветой из селенида цинка) («Мониторинг»).

Результаты и их обсуждение

Для лучшего понимания природы загрязняющих вещества и дальнейшего выбора метода очистки первоначально использовали метод микроскопии.

Анализируя снимок (рис. 1) видим, что исследуемая сточная вода является суспензией, в которой присутствуют частицы различной природы, а именно смесь различных пигментов и наполнителей, причем размеры этих частиц колеблются от 1 до 5 мкм. Однако следует учитывать возможность микроскопии регистрировать объекты не менее 0,5-1 мкм. Еще более мелкие частицы, если

они существуют, обнаруживаются другими методами, например, турбидиметрией, т.е. мутномерами [2]. Тем не менее, метод микроскопии удобен для качественного определения состояния суспензии, кроме того, он оперативен, т.к. требует минимальных затрат времени на его проведение.

Исходя из данных, приведенных в табл. 1, содержание пигментов и наполнителей в воде составляет суммарно около 1,25 %, органических веществ — около 3 %, куда входят диспергатор, пеногаситель, загустители, коалесцент, пластификатор, дисперсии, антифриз и др. Указанные вещества либо растворены в воде, либо существуют в виде дисперсий, размер частиц которых 0,1-0,15 мкм, поэтому для их регистрации необходим другой метод.

Нами предложен метод оценки содержания органических веществ в сточной воде с помощью ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2).

Как известно, большинство органических соединений имеют узкие и довольно сильные полосы поглощения в инфракрасной области в диапазоне от 900 до 1500 см^{-1} , тогда как вода в этой области спектра имеет незначительное поглощение. Например, группы $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ поглощают в районе 1460 см^{-1} , группы $-\text{C}(=\text{O})-$ — в районе 1000–1310 см^{-1} , а $>\text{C}=\text{O}$ — 1650–1750 см^{-1} [1].

В настоящее время известно много методов, применяемых для очистки сточных вод, в том числе относящихся к сильно загрязненным водам, которые образуются в процессе деятельности производственных предприя-

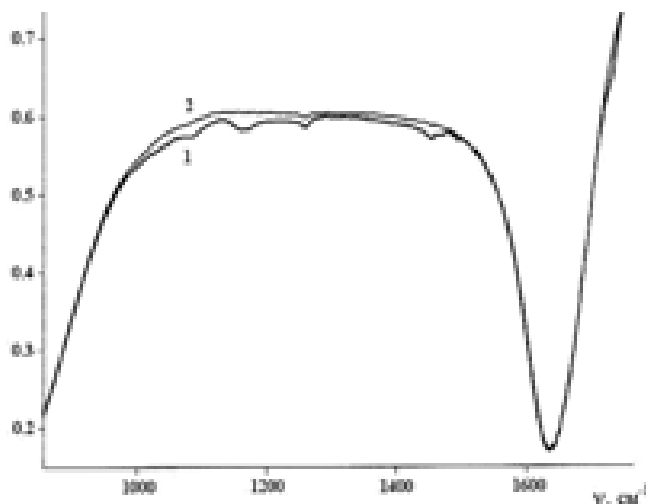


Рис. 2. ИК-Фурье спектры сточной и дистиллированной воды.
1 — сточная вода; 2 — дистиллированная вода.

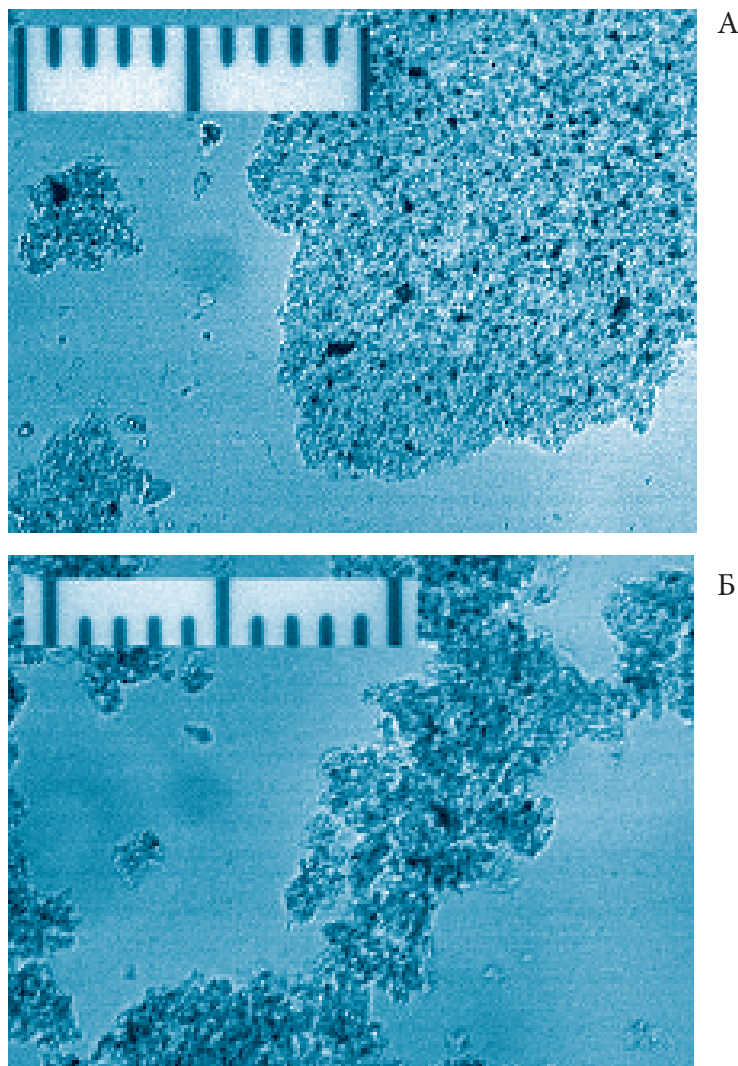


Рис. 3. Образцы сточной воды с 100х увеличением, обработанные:
а) FeCl_3 в количестве 1 г/л и технологическими параметрами согласно [2];
б) полиалюминий хлоридом в количестве 2 г/л и технологическими параметрами согласно [2].

тий, в частности, лакокрасочной отрасли [2, 3]. Наиболее распространенным и экономически обоснованным методом очистки признается метод коагуляции. Поисковые работы по очистке сточной воды с помощью бинарного агента жидкого стекла и хлористого кальция с последующей фильтрацией показал хорошую эффективность очистки сточной воды, однако содержал ряд недостатков. Поэтому для дальнейших исследований использованы коагулянты: хлорное железо (FeCl_3) с концентрацией 1 г/л и полиалюминий хлорид Kemira PAX® XL-100 (2 г/л).

В результате обработки сточных вод указанными коагулянтами (рис. 3) образовались флоккулы размером от 30 мкм до >100 мкм. Обработанная суспензия разделялась на

А

фильтре «Белая лента». Фильтрат визуально представлял собой бесцветную прозрачную жидкость.

Согласно рис. 4 эффективность очистки сточных вод коагулянтами как FeCl_3 , так и полиалюминий хлоридом соизмерима. Поглощения в области 1150 см^{-1} свидетельствуют, по-видимому, об остаточном содержании соединений, имеющих в своей молекуле группы $-\text{C}(=)\text{O}-$, т.е. это, вероятно, простые эфиры и спирты, к которым относятся этиленгликоль, бутилдигликоляцетат, а также отсутствует поглощение в области 1730 см^{-1} , указывающее на группы $>\text{C}=\text{O}$. Эти группы встречаются в акриловых дисперсиях, бутилдигликоляцетате, дибутилфталате и, возможно, в других добавках. Таким образом, с большой долей вероятности можно утверждать, что остаточное содержание органических веществ в очищенной воде обусловлено наличием в ней этиленгликоля, расчетное количество которого 0,46 % масс. (табл. 1).

Б

Сравнение ИК-спектров очищенной и дистиллированной воды и 1 % раствора этиленгликоля подтвердило наше предположение.

Заключение

Для решения проблемы очистки промышленных вод, получаемых при производстве водно-дисперсионных ЛКМ во время промывки оборудования, был выбран наиболее технологически и экономически приемлемый для небольших промышленных лакокрасочных предприятий метод коагуляции с последующей фильтрацией [2]. Исследована эффективность коагуляции при обработке промышленной воды коагулянтами FeCl_3 и полиалюминий хлоридом в концентрации 1 г/л и 2 г/л, соответственно. Проведенные исследования подтвердили эффективность указанных коагулянтов для обработки сточной воды, получаемой после промывки оборудования, производящего ЛКМ.

В настоящей работе был предложен вариант для решения проблемы локальной очистки сточных вод, получаемых при производстве водно-дисперсионных ЛКМ во время промывки оборудования. Зная исходную рецептуру ЛКМ, после изготовления которого образуется сточная вода, измерив массовую долю нелетучих веществ в воде, которую необходимо очистить, рассчитывается состав сточной воды. Это позволя-

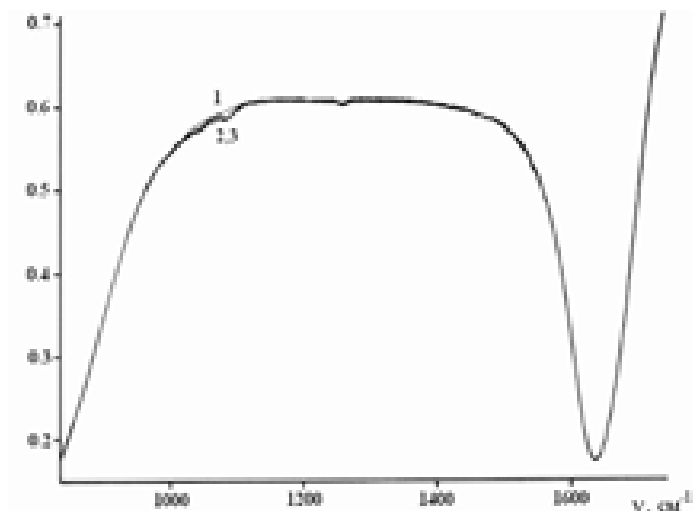


Рис. 4. ИК-Фурье спектры дистиллированной и сточной воды, обработанной коагулянтами FeCl_3 и полиалюминий хлоридом и отфильтрованной воды.
1 — дистиллированная вода; 2 — обработанная FeCl_3 (1 г/л);
3 — обработанная полиалюминий хлоридом (2 г/л).

ет прогнозировать наличие остаточных органических соединений, не затрагиваемых процессом коагуляции, в очищенной промышленной воде, что, в свою очередь, по-

зволит с меньшими затратами разрешать вопрос ее утилизации. В процессе обработки и очистки воды можно применять физико-химические методы (микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия), характеризующиеся малыми материальными и временными затратами, позволяющие оперативно проводить измерения и, таким образом, практически в реальном времени следить за процессом очистки сточной воды.

Литература

1. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича / Преч Э., Бюльман Ф., Аффельтер К. М.: Мир БИНМ. Лаборатория знаний, 2006. 440 с.
2. Dovletoglou O. Coagulation for treatment of paint industry wastewater / Dovletoglou O., Philippopoulos C., Grigoropoulou H. // J. Environ. Sci. Heal. Part A. 2002. V. A 37. №. 7. P. 1361–1377.
3. Eremektar G. Coagulation-flocculation of wastewaters from a water-based paint and allied products industry and its effect on inert COD / Eremektar G., Goksen S., Germirli Babuna F., Dogruel // J. Environ. Sci. Heal. Part A. 2006. V. A 41. P. 1843–1852.

R.F. Vitkovskaya, I.V. Kochurov

TREATMENT OF WASTE WATER FORMED IN PAINT MANUFACTURE

In the present study treatment of waste water formed in a process of water-based paint manufacture was made by coagulation and subsequent filtration methods. FeCl_3 and polyaluminium chloride were used as coagulants at dosage of 1 g/L and 2 g/L respectively. The mentioned coagulants showed the effectiveness and suitability for treatment of waste water in which case water composition was previously detected by microscopic techniques and infrared spectroscopy.

Key words: waste water, treatment, water-based enamel, coagulation

ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИЯ твердых микрочастиц: МЕТОД ОЧИСТКИ ОТ НИХ ВОДНЫХ СИСТЕМ И ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КОНТАКТОВ «ЧАСТИЦА — КОЛЛЕКТОР»

Исследована гетероадагуляция твердых микрочастиц эквивалентного диаметра ($d_{\text{эк}} = 0,5 \div 5$ мкм) с целью сравнения с гетероадагуляцией микрокапель того же размера. Вокруг твердых частиц всегда образуются диффузионные пограничные слои, обуславливающие три кинетических области гетерогенного процесса. Этого не наблюдалось в случае микрокапель. У твердых микрочастиц отсутствуют осцилляции и ступенчатые кривые при их гетероадагуляции. В случае твердых микрочастиц иногда наблюдается параболическая форма кривых гетероадагуляции, которая объяснена автокатализом на атомах Ag. Выявлены ткани, способные лучше других очищать водные системы от микрочастиц. Полки тонкослойного реактора-отстойника, обклеенные тканями, значительно интенсифицируют процесс гетероадагуляции.

Введение

Гетероадагуляция известна давно [1], однако она не стала практически важным методом очистки водных систем от разных микрообъектов и предметом исследования физико-химических взаимодействий микрообъектов с поверхностями различной природы. У гетероадагуляции не хватало гидродинамической составляющей и простейшего, но практичного математического аппарата, который позволил бы инженеру легко пользоваться им, а физико-химику и аналитику понимать смысл получаемых с его помощью величин.

Когда гетероадагуляция превратилась в гидродинамическое явление, открылись многочисленные аспекты развития метода, которые до конца не поняты, но, несомненно, содержательны и полезны.

В.В. Тарасов*,
доктор химических наук, академик общественной Российской экологической академии, ГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

В работе [1] и других обобщающих статьях и книгах [2-6] раскрыты закономерности взаимодействия столь мелких объектов, что их движение происходит со скоростью потока, т.е. практически безынерционно. Они меньше наименьшего размера турбулентных пульсаций. Именно поэтому конвекцию не приходится учитывать при определении констант скорости гетерокоагуляции [1, 6].

В отличие от этого, микронные и субмикронные частицы видны глазом и создают мутность водных систем. Они осаждаются, хотя и очень медленно (часами и сутками), создавая значительные проблемы в различных технологиях. Такие частицы отстают от ускоренно движущихся потоков воды. Они требуют специальной отстойной аппаратуры, или увеличения действующей на них силы.

Известно, что процесс коагуляции нуждается в преодолении энергетических барьеров. Мы предложили метод преодоления таких барьеров, который осуществляется в результате правильной организации потоков, т.е. без применения дополнительных реагентов и теплоты. Важно, что при этом используется метод столкновения потока со стенкой, приводящий к развитию ускорений, превышающих ускорение силы тяжести g . Этот же приём используется в нашем методе, что и играет решающую роль. Столкновения микрочастиц с неподвижными предметами, покрытыми волокнистыми материалами, обладающими сродством к улавливаемым частицам, определяют успех нашего метода. Кроме того, в методе создаются ламинарные потоки, строго направленные на стенку, которая покрыта тканевыми материалами.

Несмотря на гидродинамические эффекты, основой процесса на расстояниях меньше наименьшего масштаба турбулентных пульсаций, продолжает оставаться теория ДЛФО, а также развитые в [1, 2] представления о расклинивающем давлении и его эн-

*Адрес для корреспонденции: valeri_tarasov@mail.ru

тропийной составляющей. Это означает, что спокойно пребывающие разбавленные эмульсии и суспензии сохраняют дисперсную фазу довольно долго. Организация же движения в такой среде и столкновений микрообъектов с неподвижными предметами может в 100–1000 раз [6-8] ускорить процесс укрупнения микрокапель и микрочастиц, их седиментацию и отделение от дисперсионной среды. Исключительно важным является сродство материала неподвижных предметов к микрокаплям и микрочастицам.

Цель данной работы состоит в том, чтобы расширить знания о кинетике гетероадагуляции микрообъектов и привлечь внимание физико-химиков и специалистов в области коллоидной химии к необычному поведению микрообъектов в процессе гетероадагуляции.

Два вида взаимодействий микрообъектов с коллекторами

Гетерокоагуляция. Гетерокоагуляция давно и прочно завоевала ведущее место в практическом применении этого процесса в нанотехнологии и в теоретических разработках. Поэтому мы даже не можем объять ссылками эту область. Приходится только выборочно процитировать те из них, которые раскрывают суть явления, очень близкого к гетероадагуляции [9-20].

Гетерокоагуляция доминирует, когда доля дисперсной фазы существенна (больше 1 %), а стенки сосуда, в котором приготавливается и хранится микроэмульсия, не обладают сродством к микро- и наноккаплям. В противном случае начинаются протекать процессы гетероадагуляции, что приводит к укрупнению микрокапель в коллекторах.

В работе [9] предложен интересный метод тонкого фракционирования наночастиц с использованием фильтрации через колонку, заполненную ферроникелевым шлаком. Частицы, имеющие порядок величины 100 нм, свободно проходят через колонку, а частицы размером 300 нм затормаживаются, поскольку ферроникелевый шлак создаёт для их движения существенный барьер.

Кристаллический TiO_2 (фотополупроводник) был осажден на магнетите. Для создания рабочей композиции использовался золь-гель процесс [10].

Элементарный акт взаимодействия наночастиц. Используя результаты [11], полученные на основе теории растворов электролитов Дебая–Хюккеля, можно выразить энергию U_R взаимодействия двух коллоид-

ных сферических частиц радиусом r_1 и r_2 следующим уравнением:

$$U_R = \frac{\varepsilon r_1 r_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \left[\frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \frac{(1 + e^{-\chi H})}{(1 - e^{-\chi H})} \right] + \ln(1 - e^{-2\chi H}) \quad (1)$$

В случае идентичных коллоидных частиц, выражение упрощается:

$$U_R = \frac{\varepsilon \chi \psi^2}{2} \ln [1 + \exp(-\chi H)], \quad (2)$$

где $1/\chi$ — характеристическая длина Дебая;

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi c z^2 e^2}{\varepsilon k_B T}},$$

H — расстояние между каплями (частицами), c — ионная концентрация, z — валентность ионов, e — элементарный заряд, ε — диэлектрическая проницаемость среды, k_B — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

Полное взаимодействие U_t требует знания величины U_A , рассчитываемой с использованием константы Гамакера A :

$$U_A = -A r_1 r_2 / 6 (r_1 + r_2) H \quad (3)$$

Таким образом, полная энергия взаимодействия складывается из двух составляющих:

$$U_t = U_R + U_A \quad (4)$$

Теперь имеется возможность получить общую относительную устойчивость W_Σ . Сумма обратных величин W_v , W_{11} и W_{12} с соответствующими весовыми коэффициентами (вероятностями, приводящими частицы i и j к адгезии), дает широко используемое уравнение (5):

$$\frac{1}{W_t} = \frac{n^2}{W_{11}} + \frac{(1-n)^2}{W_{22}} + \frac{2n(1-n)}{W_{12}} \quad (5)$$

Первый член суммы (5) называется авторами работы [11] отношением общей стабильности. Какой бы ни была относительная общая стабильность, её зависимость от p_H всегда проходит через глобальный минимум, образуя «каньон» с крутыми «берегами». Особенно отчётливо наблюдаются локальные минимумы для частиц разных размеров (асимметричные локальные минимумы) и два симметричных локальных минимума для одинаковых частиц.

Стадия диффузии. Рассмотрим сферическую молекулярную диффузию от микрочастицы в ядро фазы, как это делается в [12], согласно хорошо известному уравнению:

Н.Ф. Кизим доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, ГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Новомосковский институт)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (6)$$

Здесь D — коэффициент диффузии. Так как все частицы имеют один и тот же диаметр (по условию задачи), предполагаем, что они будут сталкиваться с центральной частицей, когда проходят от нее расстояние, не превышающее величину d , т.е. диаметр частицы. Следовательно, в этой точке концентрация будет равна нулю, т.е. $c'=0$ при $r=d$ (r — радиус сферы). Причём в начальный момент частицы с концентрацией c равномерно распределены по всему объёму. Таким образом, начальное условие ($t=0$) можно сформулировать как $c'=c$. Тогда уравнение (6) можно представить в виде:

$$c' = c \left[1 - \frac{d}{r} + \frac{d}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r-d}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь erf — функция ошибок (*error function*). Число частиц Φ , которые диффундируют в пределах расстояния d от центральной фиксированной частицы в единицу времени, равно произведению диффузионного потока на площадь поверхности сферы радиусом d . Диффузионный поток можно определить так:

$$J = -D (dc'/dr). \quad (8)$$

Таким образом, получим:

$$\Phi = 4\pi d^2 D (dc'/dr); \quad (9)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial r} = \frac{c}{d} \left[1 + \frac{d}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (10)$$

Тогда число частиц, которое достигает поверхности, окружающей центральную частицу за время dt , составляет:

$$\Phi dt = 4\pi d D c \left[1 + \frac{d}{\sqrt{\pi Dt}} \right] dt. \quad (11)$$

Но и центральная частица может двигаться так же, как и другие частицы и формально это можно учесть удвоением коэффициента диффузии. В единице объема будет происходить $c/2$ двойных столкновений. Тогда общее число двойных столкновений в единице объема будет:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{8}{2} \pi d D c^2 \left[1 + \frac{d}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (12)$$

Второй член в квадратных скобках можно не учитывать, если диаметр частиц достаточно мал или если время (t) достаточно велико. Это можно видеть, получив таблицу

Ключевые слова: автокатализ, гетероадагуляция, гетерокоагуляция, латентность, осцилляция, очистка воды

значений $d/\sqrt{\pi Dt}=\xi$ [12]. Например, при эквивалентных диаметрах частиц $5 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ см, получаемом в наших опытах, пренебрежение вторым членом в квадратных скобках, по сравнению с единицей, допустимо лишь при временах больших 100 с.

Таким образом, если имеется возможность пренебречь квадратной скобкой, то получается выражение, удобное для интегрирования и совпадающее по виду с нашим выражением (19). Так же, как и у нас, кривая имеет гиперболический вид, но с коэффициентами иной природы.

Результаты исследований, приведенных в [19, 20], кажутся противоречащими нашим результатам. Однако в работе [11] рассматриваются такие масштабы, что учёт конвекции бесполезен. Кроме того, не следует забывать, что в условиях наших экспериментов осаждались «огромные» частицы, в сравнении с частицами работы [11], которые, к тому же, были не монодисперсными, а распределенными по размерам. Кроме того, у нас микрочастицы и микрокапли осаждались из конвективного или даже турбулентного потоков.

Гетероадагуляция. Гетероадагуляция — процесс, при котором микрочастицы из объема атакуют такие же частицы, но, находящимися в адсорбированном состоянии на неподвижной поверхности. Доставка микрочастиц к поверхности происходит очень быстро (с конвективными потоками жидкости). С кинетической точки зрения такой процесс обладает значительными преимуществами в скорости доставки коагулирующих микрочастиц. Кроме того, гетероадагуляция происходит при малых объемных долях дисперсной фазы.

Различие между гетероадагуляцией и гетерокоагуляцией, по сути, очень небольшое, но эта незначительность приводит к большим практическим и методическим последствиям.

Большую, но ещё не выясненную роль играют процессы отражения потока от стенок и дальнейшая их судьба на тканевом коллекторе. Эти процессы, скорее всего, являются причиной осцилляций и ступеней на кривых гетероадагуляции микрокапель [21].

Примеров негативного и позитивного значений процессов гетероадагуляции можно привести множество. В качестве негативного примера можно указать на осаждение асфальтово-парафиновых веществ на стенках труб нефтепроводов (рис. 1) [22].

Второй пример негативного процесса — осаждение маргарина на стенках технологических труб в пищевой промышленности.



Рис. 1. Образование асфальто-парафиновых отложений на трубах нефтепроводов [22].

Примеры положительных процессов, как правило, заключались в очистке водных потоков от микрокапель и микрочастиц. Очистка от них приводит, как минимум, к прекращению негативных сукцессий биотических сообществ. Такие процессы имеют явно экологическую направленность.

Статья [23] также имеет природоохранное направление, чрезвычайно важное для Китая, особенно района среднего течения р. Янцзы. Катализаторы на основе диоксида титана и каолинита весьма перспективны, поскольку в Китае имеются большие ресурсы этого сырья. В работе рассматривается метод двухступенчатого золь-гель процесса получения фотокатализатора (TiO_2 /каолин). Полученный катализатор был исследован рентгеновским дифракционным методом (XRD), методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) и получением изотерм Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Каталитическая активность проверена на разложении красителя Конго красного. Исследователи столкнулись с главными про-

блемами — не полной регенерацией катализатора и неясной характеристикой экологических свойств продуктов фотокатализа.

Обычно стенки реакторов, его отражательные перегородки, а также другие детали очищающей аппаратуры оказываются неподвижными. Примером могут служить тонкослойные отстойники, в которых значительно увеличена площадь неподвижных полок отстаивания и уменьшена высота осаждения частиц. Это позволяет существенно сократить время отстаивания, т.е. увеличить производительность отстойников микрочастиц.

В этом примере большую роль играют поверхностные свойства полок многоярусных отстойников и необратимость процессов осаждения частиц на неподвижные полки. Частица, оказавшись у полки (стенки), может быстро «прилипнуть» к ней, а может покинуть её, подхваченная турбулентным вихрем. В последнем случае приходится иметь дело с обратимым процессом, значительно уменьшающим эффективность отстойной аппаратуры.

Можно, однако, использовать покрытие полок материалами тканевого типа различной природы (особенно ворсистых) и правильную организацию движения суспензий (эмульсий) в тонкослойном отстойнике. Ворсистость таких тканевых покрытий должна значительно ускорять процесс. Такой подход будет использован нами при обсуждении путей усовершенствования наклонных многополочных отстойников микрочастиц, которые оседают на углеродную ткань или на полиэстер-ткань [24].

Механизм реагирования Эли-Ридила. Перенесём взгляды Эли-Ридила [25, 26], развитые для молекул, на случай гетероадагуляции микрообъектов. Разделение переменных в уравнении (13) даёт выражения (14) и (15), а последующее интегрирование приводит к уравнению (16):

$$r = \frac{dx}{dt} = -kax\theta = -kax \frac{x}{x+b} = -k_1 \frac{x^2}{x+b} = \beta a(x-x_i). \quad (13)$$

Поскольку приток $\beta a(x-x_i)$ равен расходу

$$ka \frac{x^2}{x+b},$$

и это состояние достигается практически мгновенно, то можно интегрировать только левую часть равенства.

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 \frac{x^2}{x+b}.$$

Разделяя переменные

$$\frac{(x+b)}{x^2}dx = -k_1 dt \quad (14)$$

или

$$\frac{dx}{x} + \frac{b dx}{x^2} = -k_1 dt \quad (15)$$

и интегрируя в пределах от x_0 до x_i и от 0 до t , получим:

$$\Sigma = \ln \frac{x_0}{x_i} + b \left(\frac{1}{x_i} - \frac{1}{x_0} \right) = k_1 t, \quad (16)$$

где k и k_1 — коэффициенты или константы скорости гетероадагуляции, x — концентрация микрообъектов, b — ленгмюровская постоянная, a — удельная поверхность, β — коэффициент массоотдачи, θ — доля

поверхности, занятая микрочастицами, $\frac{x}{x+b}$ —

выражение для изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Учитывая прямую пропорциональность между безразмерной концентрацией x^* и величиной поглощения A ($x = \gamma A$; закон Бееера), получаем выражение (17), γ — имеет размерность концентрации x :

$$\Sigma = \ln \frac{A_0}{A_i} + b \left(\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_0} \right) = k_1 \gamma t = k_2 t, \quad (17)$$

где A_i и A_0 — текущее и начальное значения поглощения света. Величина b , т.е. ленгмюровская постоянная, имеет размерность концентрации такую же, как и γ . Таким образом, дробь γ/b безразмерна. Поскольку величина k_2 имеет размерность c^{-1} , то все члены правой и левой стороны безразмерны. Уравнение (17) резко упрощается, если логарифмическим слагаемым можно пренебречь по сравнению со вторым слагаемым. Тогда:

$$\Delta = \left(\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_0} \right) = k \frac{\gamma}{b} \text{ at } = k_3 t. \quad (18)$$

Итак, величина k_3 включает в себя все уже описанные величины. Их нахождение по отдельности — самостоятельная задача.

Здесь мы имеем в виду т.н. *SV (surface-volume)* — механизм процесса, суть которого уже была описана ранее и во многих работах [7, 8, 26].

Удивляет то, что перенос молекулярных представлений на взаимодействие столь крупных частиц, имеющих размеры, которые лежат в районе 0,5÷5 мкм, оказался плодотворным не только в случае идеально круглых

микрокапель, но и твёрдых микрочастиц совершенно неправильной формы.

Пока мы рассматривали только необратимый процесс. Если процесс обратим и выполняется принцип независимости, то интегральная форма не сильно изменится:

$$\Delta_1 = \left(\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_0} \right) = (k_1' - k_2')t, \quad (19)$$

где k_1' константа скорости прямой, k_2' — константа скорости обратной реакции, включа-

ющие известные константы $\frac{\gamma}{b} a$.

Однако так будет до тех пор, пока не начнется процесс редиспергирования оторвавшихся крупных «наростов» [26]. В этом случае процесс становится полностью необратимым.

Тип взаимодействий материала поверхности, на которую происходит осаждение микрокапель или микрочастиц, играет существенную роль. Причем гидрофобные взаимодействия, по-видимому [27-29], являются важными, но далеко не единственными взаимодействиями.

Гидрофобные взаимодействия играли важную роль в очистке водных потоков от микрокапель углеводородов, масел, экстрагентов и некоторых твёрдых микрочастиц, электрокинетический потенциал которых отрицателен.

Каждый в отдельности гидрофобный контакт обладает ничтожной энергией порядка 0,1 ккал/моль, но десятки таких контактов обладают уже энергией, по порядку величины близкой к энергии водородной связи. Причём гидрофобные связи разорвать труднее водородных из-за многочисленности контактов, которые должны быть разорваны одновременно.

Гидрофобные силы, несомненно, определяют взаимодействие микрокапель «масел» с гидрофобными тканями, такими как полиэстер-ткани. Гидрофобные взаимодействия можно рассматривать как дальнотягущие [27-29]. Эти силы являются универсальными и действуют всякий раз, когда гидрофобное неполярное тело вносится в полярную жидкость, особенно воду, обладающую структурой водородных связей, которые немедленно реагируют на внесение гидрофобного тела путем перестройки всей сети связей.

Из зазора гидрофобных тел быстро удаляется вода и возникает притяжение таких тел — в зазоре стремятся расположиться такие же гидрофобные молекулы, гидрофобные

микрокапли или гидрофобные микрочастицы. Этот процесс происходит без изменения энтальпии ΔH , но с изменением энтропии ΔS , причем энтропия в зазоре гидрофобных тел понижается.

Этот процесс следует толковать лишь как локальный — внутренняя энтропия (в зазоре и вблизи него) уменьшается, в то время как внешняя энтропия возрастает в соответствии с законом увеличения всеобщей энтропии Вселенной. С этой точки зрения гидрофобные взаимодействия следует рассматривать как не избирательные, поскольку были бы только гидрофобные (неполярные) тела, а также вода, образующая сетку деформируемых водородных связей [27-29].

В нижеследующих работах преследуется практическая цель осаждения нанодисперсных частиц металлов на нитях из различных материалов, потому авторы не заботятся о механизме процесса и совершенно не фиксируют гидродинамические условия, что оправдывается наноразмером частиц металлов [30, 31]. Хотя в этих работах частицы латекса имеют размер порядка 1 мкм [31] и гидродинамическая обстановка должна бы контролироваться. Именно эти работы натолкнули нас на необходимость изучения влияния гидродинамических условий на кинетику гетероадагуляции частиц, имеющих микронные и субмикронные размеры (0,5÷5 мкм).

В работе [30] изучена гетероадагуляция наночастиц металлов (железа, цинка и меди) на поверхности синтетических волокон (аналогов дакрона и капрона) в водной и спиртовой средах. Применена фотоэлектроколориметрия. Были определены константы скорости гетероадагуляции. Эффективность процесса зависела от природы металла, волокна и среды. Экспериментальные результаты по изотермам сорбции дисперсий металлов на полимерных волокнах дают возможность рассчитать параметры адсорбции. На основе этих данных предположено, что гетероадагуляция в диапазоне малых концентраций металлических частиц является равновесным процессом.

Установлены критерии гетероадагуляционной активности высокодисперсных металлов (те же металлы, как в работе [30]), но в разных системах [31, 32]. В качестве коллекторов использованы полимерные волокна и минеральные оксиды. Предложен безразмерный потенциал гетероадагуляции и гетероадагуляционной активности. Эти параметры позволяют оценить эффективность диспергированных металлов по отношению к поверхности инородной макрофазы.

С использованием турбидиметрии [32] изучено осаждение катионных, анионных и нейтральных частиц силиконового масла из его эмульсий типа «масло в воде» на человеческий волос, обработанный, не обработанный или модифицированный катионами. Измерения были представлены в функции pH и присутствия нейтральной соли. Микроэлектрофорез и метод потокового потенциала были применены для определения ζ -потенциала капелек масла у поверхно-

сти волоса. Экспериментальные скорости осаждения были сравнены с рассчитанными скоростями по модели, предложенной в [11] для взаимодействий между сферой и пластиной. Результаты свидетельствуют о том, что начальная стадия процесса осаждения определяется электростатическими силами. Возможности растекания или коалесценции капелек масла являются дискуссионными ввиду их неожиданно высоких скоростей осаждения в случае фибры, которая обладает адсорбционным слоем масла, имеющего поверхностный потенциал, препятствующий десорбции.

Чтобы изучить осаждение латекса полиметилметакрилата на волокнах из полиамида (Nylon 6), полиакрилонитрила (Vonnell), полиэстера (Tetoron) и хлопка [33], измерено количество осаждённого латекса, а энергия взаимодействия между волокном и частицами латекса определена, исходя из ζ — потенциала с применением теории гетероадагуляции [11]. По наблюдениям осадка частиц латекса с помощью сканирующего микроскопа было отмечено, что частицы латекса, осаждаемые на волокне из нейлона и теторона, образуют слой толщиной в одну частицу, в то время как те же частицы на воннель-волокне образуют слой из множества частиц или слой, состоящий из блоков. Мы считаем, что осаждение частиц латекса на волокне зависит от гладкости поверхности и его однородности по диаметру.

В работе [34] измеряли скорость осаждения микрочастиц анионного латекса полиметилметакрилата на ткани из полиамида, полиэстера и полиакрилонитрила, а также определяли их отношения к энергии взаимодействия, как функции концентрации электролитов. С увеличением концентрации электролитов общая энергия взаимодействия между частицами латекса и тканями уменьшается, а скорость осаждения на ткани из полиамида и полиэстера возрастает. Скорости осаждения на ткань из полиакрилонитрила были всегда выше при достижении определённой концентрации электролитов. Константа скорости осаждения на ткань из полиакрилонитрила была ниже определённой величины, оцененной по максимуму энергии взаимодействия, как функции расстояния между частицами латекса и тканью. Константа скорости для тканей из полиамида и полиэстера уменьшается непрерывно с возрастанием энергии взаимодействия. В то же время, частицы латекса продолжали осаждаться, несмотря на большую величину указанной энергии. При той же величине энергии для всех трёх тканей, константа скорости уменьшалась в следующем порядке: полиакрилонитриловой ткани, полиамидной ткани и полиэстер-ткани.

Осаждение частиц латекса из полистирола на полиамидную ткань (Nylon 6) и полиакрилонитриловую ткань (Vonnell) изучено путём наблюдения осаждения частиц латекса при помощи сканирующего электронного микроскопа. Кинетика осаждения была функцией времени осаждения и pH [35]. Частицы латек-

са на поверхности Nylon-ткани при низких величинах pH собрались одна к другой, т.е. подобно чёткам. Осаждение частиц латекса на ткань типа Vonnell происходит вдоль ложбинки, которая присутствует на поверхности волокна и едва ли зависит от pH. На волокне из Nylon осаждение, как функция времени и pH, были объяснено с помощью энергии взаимодействия, оцененной из теории [11]. Для случая Vonnell-волокон энергия взаимодействия электрических двойных слоёв рассчитывается относительно поверхности волокна, как плоскости [35].

Известные на радиохимическом производстве проблемы подтолкнули нас в направлении очистки водной фазы от твердых и жидких микрочастиц, которые всегда присутствуют при экстракции в виде так называемых «медуз» [36-44], т.е. коллоидных образований на границах систем «жидкость-жидкость». В англоязычной литературе эти образования называются трудно переводимым словом «stud». Сложности заключаются в том, что эти образования, накапливаясь на границе раздела фаз и, препятствуя нормальному течению процесса, делают его невоспроизводимым, а также вызывающим ядерную опасность.

Особенно часто «виновником» коллоидной устойчивости считают гидратированный оксид кремния и, вообще элементы центральной части периодической таблицы Д.И. Менделеева (Zr, Ti и др.).

Видимо, одна из первых работ, в которой подробно изучено образование конденсированных межфазных пленок — составной части «медуз», является исследование 30-летней давности [45].

Мы считаем, что весь материал, описанный ниже и выполненный на «маслах», является примером действия гидрофобных сил [46-53]. Быть может только работы с три-н-бутилфосфатом и ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой могут дополняться «ван-дер-ваальсовыми и электростатическими» взаимодействиями.

Чрезвычайно важной является проблема возникновения диффузионных пограничных слоев у микрокапель и трех областей (диффузионной, переходной и кинетической), которые встречаются в двухфазных системах «жидкость-твёрдое тело». Однако, работая с многочисленными микрокаплями, нам не удалось наблюдать переходы между этими областями, следовательно, диффузионные пограничные слои в изученных условиях [46] не образовывались. Резкие изломы кинетических кривых с образованием горизонтальных отрезков функций $E = f(t)$, $\Delta = f(t)$ или $\Sigma = f(t)$, которые наблюдались в ряде случаев на кривых гетероадагуляции микрокапель [7], не имели никакого отношения к переходу из одной кинетической области процесса в другую. Здесь E — степень извлечения микрокапель коллектором из водной фазы, величины Δ и Σ обсуждены ранее.

Чаще всего такие изломы связаны с быстрым растеканием жидкости микрокапель по поверхности ма-

териала коллектора [54], после чего такая поверхность перестаёт адсорбировать микрокапли как в работе [7]. Такой процесс имеет явно иную природу, нежели при образовании диффузионных пограничных слоев в случае обтекания дисперсионной средой твердых частиц.

Микрокапли располагались на материале коллектора не произвольно, как размещались шарики латекса в работах [19, 20], а только в тех местах, где закреплялись капельные кластеры. Именно на этих кластерах скапливались многочисленные микрокапли, образуя своеобразные «наросты». В то время как у авторов работ [19, 20], видимо, были гладкие однородные поверхности без дефектов, мы не заботились о морфологической «чистоте» поверхности тканей, а наоборот, считали дефекты местами закрепления капельных кластеров [55-57].

Таким образом, внезапное и полное прекращение массопередачи следует отличать от кинетической области, которой предшествует долгая диффузионная и переходная области.

Несмотря на большой опыт работы с микрокаплями, отражённый в обзорной статье [46], мы не встретили такой переходной области, как при гетероадагуляции твёрдых микрочастиц [24].

Зависимость степени очистки от частоты вращения дисков мешалки гетероадагулятора обычно проходит через максимум. Это явление особенно характерно для твёрдых микрочастиц, а в случае микрокапель оно отмечено для гетероадагуляции вблизи точки равенства плотностей фаз.

Гипотеза о возникновении микроэмульсий в процессе проведения экстракции или реэкстракции высказана в работе [58] и повторена в [59]. Мы называем это явление образованием динамической межфазной области, которая является микроэмульсией (и/или наноэмульсией), а в работе [60] развивается представления о квазитонной теории межфазной области.

Сочетание гетерокоагуляции с гетероадагуляцией

Часто встречаются выводы о протекании одновременно двух процессов — гетерокоагуляции и мешающей ей гетероадагуляции, которая способствует укрупнению существующих микро- и наночастиц. Убедительное доказательство существованию двух названных процессов приведено в работе [53].

Полученные данные свидетельствуют о гидрофильности и гидрофобности испытуемых минералов. Так, ОХ-50 Aerosil — гидрофобное соединение, как и природный алмаз. В то время как минералы FeOОН (гоетит), ZrO₂ и CeO₂ могут быть и гидрофильными и гидрофобными в зависимости от pH и расположения по отношению к изоэлектрической точке. Вся область отрицательных ζ-потенциалов [61] соответствует гидрофобности наночастиц и вероятности гидрофобных взаимодействий с ними гидрофобных коллекторов.

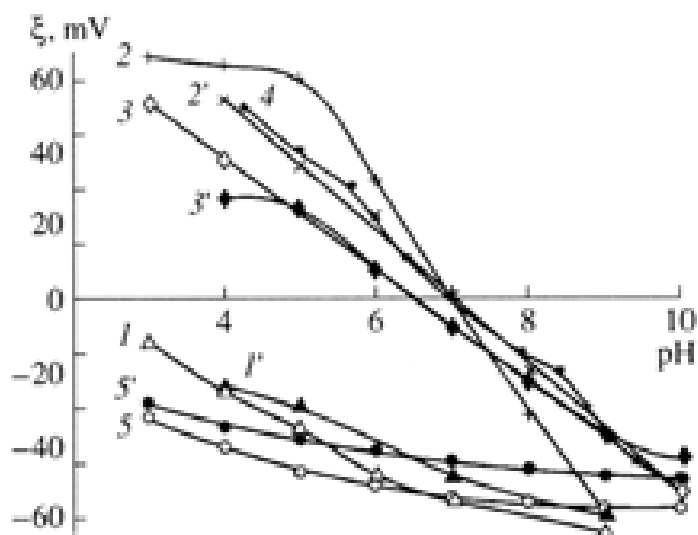


Рис. 2. Зависимость величины электрокинетического потенциала испытуемых частиц от pH [62] для ОХ-50 Aerosil (1,1'), FeOOH (2,2'), ZrO_2 (3,3'), CeO_2 (4) и — природного алмаза (5,5') в растворах электролитов 10^{-3} М (1,5) и 10^{-2} М (1',5').

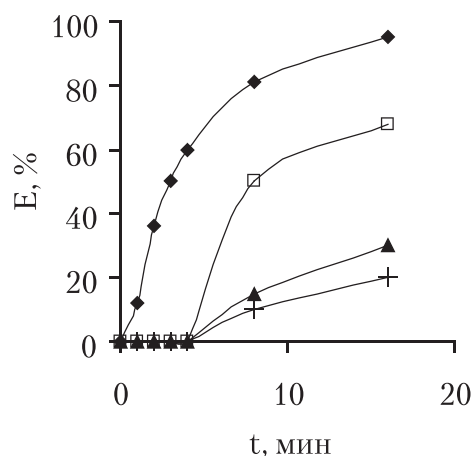


Рис. 3. Кинетические кривые очистки воды методом ГГА от микрокапель экстрагента Ди-2-ЭГФК.

В работе [62] указывается на то, что дисперсии гетита и циркона, подвергающиеся гетерокоагуляции, стабилизируются в результате осуществления процесса гетероадагуляции.

Особенности гетероадагуляции микрокапель

Одна из особенностей гетероадагуляции микрокапель экстрагента ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (Ди-2-ЭГФК, «масло») состоит в том, что при частоте вращения диспергатора, равной 9500 мин^{-1} и более образуются всё более мелкие капельки ($< 10 \text{ мкм}$) и процесс их гетероадагуляции начинается не сразу, а запаздывает на 4 мин (рис. 3) [46].

Если же диспергирование проводить при 8000 мин^{-1} , то образуются микрокапли такого размера, что процесс гетероадагуляции начинается без запаздывания и подчиняется уравнениям (17, 18).

Микроскопические капли эмульсий приготовлены при частотах диспергирования — $nm, \text{ мин}^{-1}$: • — 8000 , □ — 9500 , ▲ — 13500 , + — 20500 . Частота вращения мешалки гетероадагулятора — $nm = 1000 \text{ мин}^{-1}$. Материал стенок гетероадагулятора — углеродная ткань.

Мы полагаем, что при частоте вращения диспергатора более 8000 мин^{-1} все активные места оказываются занятыми капельными кластерами Ди-2-ЭГФК, попавшими в щели ткани. При этом они не могут правильно функционировать. По прошествии периода, равного 4 мин, на кластеры, попавшие в щели тканевого коллектора, начинают присоединяться новые кластеры, обеспечивая возможность дальнейшей гетероадагуляции, которая происходит теперь уже намного медленнее, т.к. микрокапли стали ещё мельче и осаждаются также медленнее. Таким образом, запаздывание на 4 мин является так называемым латентным периодом. Мы ожидаем, что эта особенность когда-нибудь проявится и на твердых микрочастицах, ибо её появление не связано с фазовым состоянием микрочастиц, а связано лишь с взаимоотношением «дефект коллектора — микрочастица».

Другую, причем уникальную особенность, демонстрирует гетероадагуляция микрокапель хлорбензола (ХБ) (рис. 4) [53]. Процесс осуществляется при равенстве плотностей ХБ и раствора NaCl. При частоте гетероадагулятора, равной 800 мин^{-1} , наступает максимальная скорость процесса гетероадагуляции. Но при 1600 мин^{-1} возникают сначала осцилляции, а при 2000 мин^{-1} образуется «стабильная» ступенчатая линия. Абсциссы ступеней совпадают с абсциссами перегибов, едва заметных на кривой, полученной при 800 мин^{-1} . Явление осталось не понятым.

Результаты и их обсуждение

Методика исследования может быть использована почти без изменений, как в обзоре [46]. Те незначительные поправки, которые будут использованы, обговариваются в последующем тексте.

В этой части работы мы поставили цель изучить процессы осветления сильно разбавленных суспензий в результате гетероадагуляции твердых микрочастиц на различных

тканевых материалах, называемых коллекторами микрочастиц (табл. 1).

Вновь возникла задача экологического свойства — те частички, от которых мы очищаем водную фазу, могут быть совсем не токсичными, но, делая воду мутной, они мешают прохождению света и развитию некоторых видов биоты, приводя к её сукцессиям.

Однако, в основном, мы хотели понять, возможна ли очистка водной фазы от микрочастиц (табл. 1), которые не все и не всегда обладают гидрофобностью. Например, частички глинистого ила, взятые со дна Желтого моря и подвергнутые воздушной сушке, вряд ли являются гидрофобными, но, как будет показано, прекрасно отделяются от воды тем же методом гетероадагуляции.

Микрочастицы и коллекторы могут быть в любом из возможных 16 сочетаний, которые были реализованы и позволили сделать следующие выводы:

- во всех 16 вариантах сочетаний достигнуто не менее чем 97 %-ная очистка водной системы от микрочастиц на углеродной ткани, причем за время, не превышающее 30 мин; обычная же длительность такой очистки составляла ≈ 15 мин;

- процесс подчинялся уравнению (18), но при высоких степенях очистки $> (97\%)$ наступает «коллапс», признаками которого яв-

лялось разрушение турбулентными вихрями слоя «наростов» [46], и весь объем очищаемой водной фазы вновь становился мутным;

- при описании кинетики гетероадагуляции твердых частиц особенности, изображенные на рис. 4, не встречались никогда; это свидетельствует о том, что такие явления характерны только для жидкого состояния.

Прежде всего, укажем на сложность определения начальных условий эксперимента (по сравнению с очисткой от микрокапель). За время теста (15÷20 мин) не должна произойти естественная седиментация более чем на 1÷2 % (фиксируется в пробном опыте с использованием фотоэлектроколориметра).

Особенности гетероадагуляции твердых микрочастиц

«Гладкость» кривых седиментации улучшается (рис. 5) [63], если суспензия обрабатывается заранее ультразвуком частотой 24,8 кГц и интенсивностью 11,6 Вт/см². Мы объясняем латентный период временем разрушения водных «клеток», включающих целые частицы суспензии. Например, торможение осаждения каолина указывает, по нашему мнению, на связывание частиц осадка, попавших в «клетки» структуры воды. Ультразвук разрывает возникшие связи водных клеток, что приводит к исчезновению латентного периода и сглаживанию седиментационной кривой.

Для эффективной обработки ультразвуком суспензии каолина достаточно 15 мин. Обработка длительностью 5 мин не приводит к сглаживанию кривой седиментации и не устраняет латентный период.

Кинетика гетероадагуляции

Получение зависимостей вида $k = f(n)$ (методика описана в работах [24, 63, 64]) открывает пути для обсуждения механизма образования «наростов», достижения их предельной величины, взаимодействия с турбулентными пульсациями, что может привести к их разрушению [63].

Определение режима процесса. Углеродная ткань оказалась прекрасным коллектором микрочастиц. Причём в одних местах твердой частицы и углеродной ткани могут играть роль гидрофобные взаимодействия, а в других — комбинация ван-дер-ваальсовых и электростатических сил.

Заметим, что адсорбция ZnO обратима. Максимум адсорбции наблюдается при частоте вращения дисков, равной 800 1/мин. Рис. 6 демонстрирует большую прочность удержания на углеродной ткани микроча-

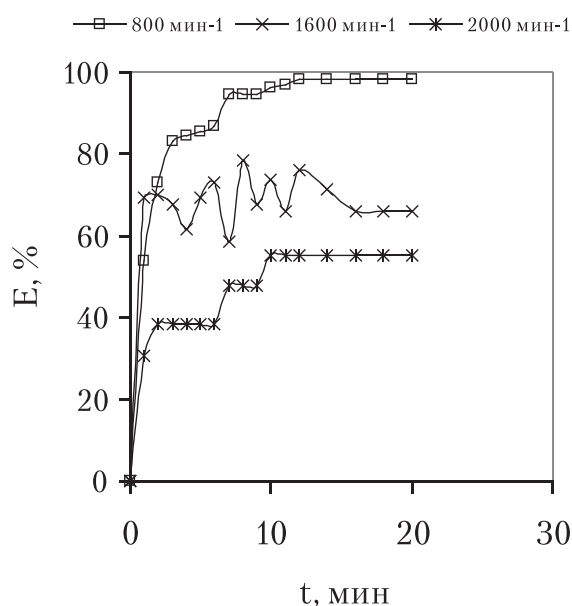


Рис. 4. Зависимости степени очистки эмульсий ХБ от его микрокапель при увеличении интенсивности и длительности вращения ротора ГГА. Углеродная ткань пропитана раствором NaCl концентрацией 182 г/дм³. Величина $\Delta\rho = 0$, если концентрация NaCl = 142 г/дм³.

Таблица 1

Микрочастицы и коллекторы

Частицы, подвергаемые гетероадагуляции	Материал коллектора укрупненных частиц
Каолин (0,5–2 мкм)	Алюминиевая фольга пищевая «ФГ»
Оксид цинка (0,5–1 мкм)	Углеродная ткань ГОСТ 28005-88
Чёрная сажа (1–5 мкм)	Полиэстер-ткань марки «Berber»
Морской донный глинистый грунт ($\approx 0,5$ мкм)	Полипропиленовая ткань марки «ТПП-2»

стиц ZnO и отсутствие истинно диффузионной области.

В случае гетероадагуляции сажи мы впервые получили почти линейную зависимость $kd = f(n)$, свидетельствующую о длительном переходном режиме и о гигантских величинах коэффициентов скорости гетероадагуляции (рис. 7), превышающих 11 мин^{-1} . Наступлению кинетического (или регулярного?) режима мешает недостаточная частота вращения гетероадагулятора. Такая высокая прочность «наростов» обусловлена пластинчатой структурой частиц сажи и множеством гидрофобных контактов, усугубляемых, видимо, плохой отмывкой некоторых мест от «масла». Эти явления скрепляют микрочастицы сажи, благодаря комбинации гидрофобных сил с электростатическими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Конечно, надо понимать, что такие разнород-

ные взаимодействия играют роль в разных местах микрочастицы — «айсберга».

Гетероадагуляция сажи — процесс необратимый. Он усиливается до предельной частоты, равной 2000 1/мин . Скорость гетероадагуляции так велика, что предельная степень очистки, равная 99 %, достигается через 2,5 мин.

Обработка фотометрических результатов выявила важнейшую деталь — S-образный вид кинетических кривых осаждения на полиэстер-ткани микрочастиц глинистого донного морского грунта (рис. 8). Нас интересует вопрос: какова природа этого явления? Основной гипотезой этого является автокатализ. Особенно мелкие частички донного грунта способны проникать вглубь полиэстер-ткани, содержащей атомы Ag, привитые там с целью постоянной дезинфекции простыней в больничных условиях. По мере вовлечения в этот процесс внутренних слоёв полиэстер-ткани открываются всё новые и новые активные центры для кластеров, связанных с атомами Ag. Это и объясняет автокаталитический вид кривых.

Заключение

Проведен подробный анализ литературных данных для выявления различия процессов гетероадагуляции на неподвижном твёрдом теле и гетерокоагуляции на движущейся частице. Никакого различия эти случаи не имеют в математическом опи-

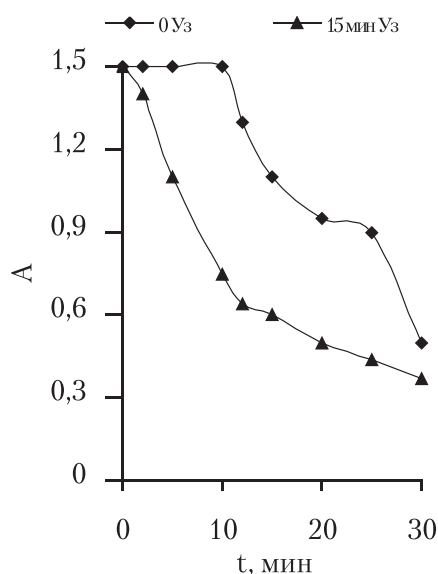


Рис. 5. Влияние длительности обработки ультразвуком (УЗ) суспензии каолина на кинетику седиментации частиц.

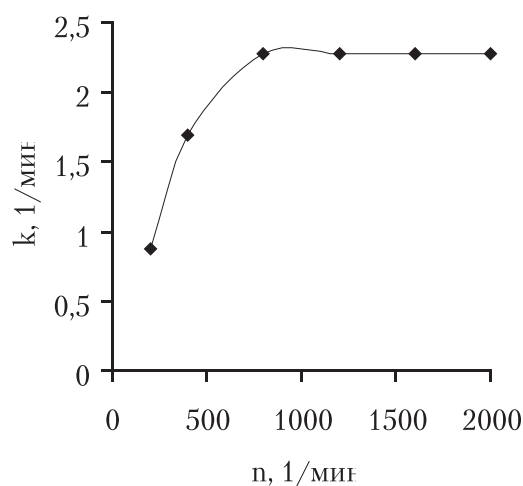


Рис. 6. Образование плато на функции $k = f(n)$ при гетероадагуляции оксида цинка на углеродной ткани, указывающее на переход к кинетической области.

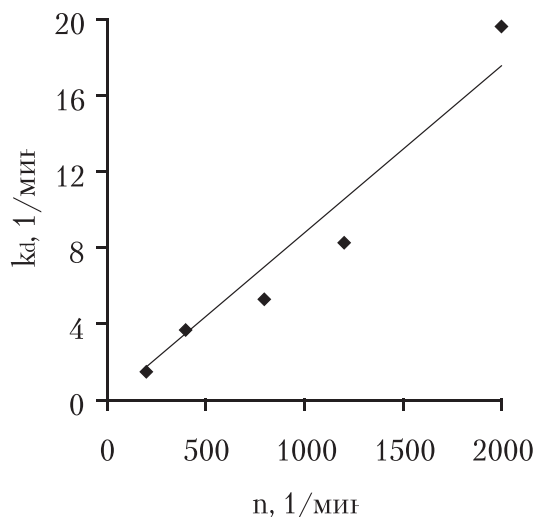


Рис. 7. Зависимость коэффициента скорости гетероадагуляции k_d микрочастиц чёрной сажи на полиэстер-ткани «Seragem» от частоты вращения дисков мешалки.

сании. Однако в реализации процессов имеются такие отличия, которые делают эти процессы мало похожими друг на друга. Видимо, можно одни места неподвижного тела или частицы рассматривать как имеющие положительный ζ - потенциал, а в других, но того же тела, как имеющие отрицательный ζ - потенциал. В связи с этим различные места изолятора могут быть одновременно и гидрофобными, и гидрофильными.

Наш подход к описанию процессов гетероадагуляции, называемый нами методом

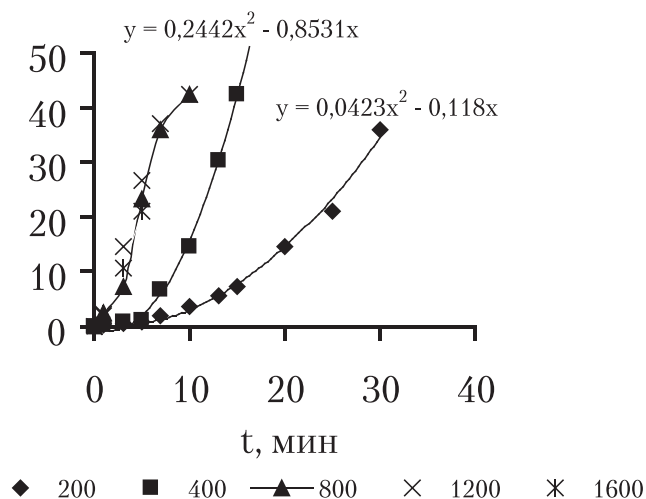


Рис. 8. Кинетика гетероадагуляции частиц намывного грунта на полиэстер-ткани с наночастицами серебра. Проявление автокатализа: S-образная кривая и процесс насыщения.

Эли-Ридила, подобен по результатам коагуляции аэрозолей, если только имеются основания пренебречь квадратной скобкой в выражении (12), а это почти всегда возможно при времени > 60 с даже в случае микрочастиц с эквивалентными диаметрами $d \approx 5$ мкм.

Оказалось, что разработанный на микрокаплях метод подходит и для описания процессов гетероадагуляции твёрдых микрочастиц неправильной формы. Причем исчезают такие явления, как осцилляции и образование сту-

Таблица 2

Данные о гетероадагуляции твёрдых микрочастиц

№ п/п	Частицы, внесённые в воду	Коллектор	Оптимальная частота вращения дисков, мин ⁻¹	$k_{\max}$, мин ⁻¹
1a	Каолин	Алюминиевая фольга	400	0,088
1b	Каолин	Углеродная ткань	800	3,12
1c	Каолин	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	1200	S-образная кривая. $k_{\max} \approx 4,3$ мин ⁻¹ в точке перегиба
2a	Оксид цинка	Алюминиевая фольга	800	2,31
2b	Оксид цинка	Углеродная ткань	800	2,56
2c	Оксид цинка	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	2000	4,00
3a	Чёрная сажа	Полипропилен	800	0,92
3b	Чёрная сажа	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	2000	19,6
4a	Алюминиевая пудра	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	800	1,75
5a	Намывной глинистый грунт	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	1200	S-образная кривая. $k_{\max} \approx 3,4$ мин ⁻¹ в точке перегиба
5b	Намывной глинистый грунт	Углеродная ткань	400	0,76

пенчатых кривых, что возможно только для жидкого состояния [21, 53].

Образование диффузионных пограничных слоёв у твердых частиц детерминирует три кинетических области: диффузионную, переходную и кинетическую.

Отмечены лучшие (из испытанных) тканевые коллекторы микрочастиц, позволяющие не более чем за 30 мин количественно извлечь из воды микрочастицы и микрокапли. При этом не требуется фильтрация, какие-либо реагенты или тепло, а в ряде случаев, регенерация коллектора происходит одновременно с очисткой воды.

Литература

1. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. М.: Наука, 1987. Гл. IX. С. 274-288.
2. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 205 с.
3. Dukhin A.S. Gravity as a factor of aggregative stability and coagulation / A.S. Dukhin, S.S. Dukhin, P.J. Goetz. // *Advances in Colloid and Interface Sci.* 2007. V.134-135. P. 35-71.
4. Лайтфут Э. Явления переноса в живых системах. Биомедицинские аспекты переноса количества движения и массы. М.: Мир, 1977, 518 с.
5. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. 336 с.
6. Kralchevsky P.A. Chemical physics of colloid systems and interfaces / Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D. // In *Handbook of surface and colloid chemistry*. Third edition. Ed. K.S. Birdi., CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC. 2009. Chapter 7. P. 197-377.
7. Тарасов В.В. Очистка воды от микрокапель жидких пищевых масел в аппаратах с волокнистой насадкой / В.В. Тарасов, А.Ю. Олейник, Н.Ф. Коваленко. // *Химическая технология*. 2008. Т. 9. №1. С. 45-48.
8. Тарасов В.В. Очистка воды от микрокапель технических масел / В.В. Тарасов, Н.И. Щедрова // *Химическая технология*. 2008. Т. 9. №2. С. 84-87.
9. Wakabayashi K. Rapid size classification of ultra fine particles using surface characteristics / K. Wakabayashi, S. Sekita, H. Hayashi, H. Sasaki // *KONA*, 2005. №23. P. 173-179.
10. Watson S. Studies on the preparation magnetic photocatalysts. / S. Watson, J. Scott, D. Beydoun, R. Amal // *Journal of Nanoparticle Research*. 2005. №7. P. 691-705.
11. Hogg R. Mutual coagulation of colloidal dispersions / R. Hogg, T.W. Healy and D.W. Fuerstenau. // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 62. P. 1638.
12. Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию. М.: Мир, 1987. 378 с.
13. Jose-Luiz Luna-Xavier. Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator / Jose-Luiz Luna-Xavier, Alan Guyot, and Elodie Bourgeat-Lami. // *Journal of Colloid and Interface Sci.* 2002. V. 250, P. 82-92.
14. Wuyou Fu. Preparation and characteristics of core-shell structure nickel/silica nanoparticles / Wuyou Fu, Haibin Yang, Lianxia Chang, Minghui Li, Hari Bala, Qingjiang Yu, Guangtian Zou. // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005. V. 262. P. 71-75.
15. Lansalot M. Elaboration of fluorescent and highly magnetic submicron polymer particles via a stepwise heterocoagulation process / M. Lansalot, S. Sabor, A. Floissari, C. Pichot // *Colloid Polym. Sci.* 2005. V. 283. P. 1267-1277.
16. Voorn D.J. Plate-sphere hybrid dispersion: Heterocoagulation kinetics and DLVO evaluation / D.J. Voorn, W. Ming, J. Laven, J. Meuldijk, G. de With, A.M. van Herk. // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 294. P. 236-246.
17. Marini Vichele. Functionally modified core-shell silica nanoparticles by one-pot synthesis / Vichele Marini, Behzad Pourabbas, Francesco Pilati, Paola Fabbri. // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008. V. 317. P. 473-481.
18. Nangeng Wen. Synthesis of PVAc/SiO₂ latices stabilized by silica nanoparticles / Nangeng Wen, Qinqiong Tang, Min Cheng, Limin Wu. // *Journal of Colloid and Interface Sci.* 2008. V. 320. P. 152-158.
19. Adamczyk Z. Deposition of colloid particles at heterogeneous and patterned surfaces / Z. Adamczyk, M. Nattich, J. Barbasz // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. V. 147-148. P. 2-17.
20. Adamczyk Z. Irreversible adsorption of latex particles on fibrinogen covered mica / Z. Adamczyk, M. Nattich, M. Wasilewska // *Adsorption*. 2010. V. 16. P. 259-269.
21. Коваленко Н.Ф. Особенности кинетики очистки воды от микрокапель дизельного топлива методом гетероадагуляции на углеродной ткани / Н.Ф. Коваленко, В.В. Тарасов // *Вода: химия и экология*. 2012. №3. С. 33-41.
22. Образование асфальто-парафиновых отложений на трубах нефтепроводов Электронный ресурс: <http://volga-anticorr.ru/products/reagents-removers-asfaltosmolistyx-and-paraffin-deposits/> &lr=213&najs=1.
23. Meng Nan Chong. Synthesis and characterization of novel titanium impregnated kaolinite nano-photocatalyst. / Meng Nan Chong, Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris Chow and Chris Saint. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. V. 117 (1-2). P. 233-242.
24. Тарасов В.В. Кинетика гетероадагуляции микрочастиц суспензии намывного глинистого грунта при освещении морской воды / В.В. Тарасов, Д.А. Ребане, С.К. Николаева, Е.Н. Огородникова. // *Вода: химия и экология*. 2013. №1. С. 50-57.
25. Thomas W.J. The design of catalytic reactors. Chapter 2. In: J.M. Coulson, J.F. Richardson. *Chemical Engineering*. 1971. V. 3. P. 87-164.
26. Тарасов В.В. Модель гетерогенной гидродинамической коагуляции микрокапель / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, Н.Е. Кручинина, С.А. Шилин // *Ж. прикл. химии*. 2006. Т. 79. Вып. 8. С. 1300-1304.

27. Замятнин А.А. Протеомика // Биология. 2005. №14. С. 2–11.
28. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. М.: Знание, 1976. С. 135.
29. Яминский В.В. Коагуляционные контакты в дисперсных системах / В.В. Яминский, В.А. Пчелин, Е.А. Амелина, Е.Д. Щукин. М.: Химия, 1982. 185 с.
30. Лунина М.А. Гетероадагуляция частиц высокодисперсных металлов на поверхности полимерных волокон / М.А. Лунина, М.Г. Иванова, А.А. Хачатурян // Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. №6. С. 825–828.
31. Лунина М.А. Критерии гетероадагуляционной активности частиц высокодисперсных металлов в различных системах / М.А. Лунина, А.А. Хачатурян // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59. №3. С. 407–408.
32. Jachowicz J. Heterocoagulation of silicon emulsions on keratin fibers / J. Jachowicz, M.D. Berthiaume // Journal of Colloid and Interface Sci. 1989. V. 133, Is. 1. P. 118–134.
33. Tamai H. Deposition polymethyl methacrylate latex on fibers / H. Tamai, T. Hakozaiki and T. Suzawa // J. Colloid and Polymer Science, 1980, V. 258, P. 870–876.
34. Tamai H. Latex deposition on fibers: effect of electrolytes on rate and interaction energy / H. Tamai, T. Suzawa // Journal of Colloid and Interface Sci. 1982. V. 88. №2. P. 372–377.
35. Tamai H. Latex deposition on fiber / H. Tamai, Y.Nagai, T. Suzawa // Journal of Colloid and Interface Sci. 1983. V. 91. №2. P. 464.
36. CYTEC. Case study. metal extraction. crud: how it forms and techniques controlling it. Cyntec Industries Inc. 2006. P. 1–4.
37. Голубина Е.Н. Накопление редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы при колебательном воздействии. / Е.Н. Голубина, Н.Ф. Кизим // Химическая технология. 2010. Т. 11. №7. С. 424–430.
38. Кизим Н.Ф. Накапливание некоторых редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы. / Н.Ф. Кизим, Е.Н. Голубина // Химическая технология. 2009. Т. 10. №5. С. 296–301.
39. Кизим Н.Ф. О причинах взаимоуноса фаз при жидкостной экстракции. / Н.Ф. Кизим, Т.В. Пингачева. // Химическая технология. 2005. №12. С. 23–25.
40. Колупаев Д.Н. Изучение состава межфазных образований и осадков, образующихся на операции восстановительного разделения урана и плутония в процессе экстракционной переработки ОЯТ на заводе РТ-1 / Д.Н. Колупаев, А.Н. Машкин, А.Б. Мелентьев, И.Г. Тананаев // Вопросы радиационной безопасности. 2010. №1. С. 9–16.
41. Мелентьев А.Б. Свойства и условия образования технеций- и палладий-содержащих осадков в процессах переработки ОЯТ применительно к экстракционному аппарату восстановительного разделения урана и плутония / А.Б. Мелентьев, А.Н. Машкин, В.А. Мишарин, М.А. Бирюкова, А.В. Ананьев, В.П. Шилов, К.Э. Герман, И.Г. Тананаев // Вопросы радиационной безопасности. 2011. №1. С. 51–66.
42. Колупаев Д.Н. Исследование причин нестабильной работы операции восстановительной реэкстракции плутония, связанных с образованием осадков и межфазных образований при переработке ОЯТ на заводе РТ-1 / Д.Н. Колупаев, А.Н. Машкин, А.Б. Мелентьев, В.А. Мишарин // Тез. докл. 6-й Российской конференции по радиохимии: «Радиохимия-2009». Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк». 2009. С. 219.
43. Короткевич В.М. Экстракционная переработка концентрированных растворов уранилнитрата с высоким содержанием примесей. ФГУП «Сибирский химический комбинат», г. Северск. / В.М. Короткевич, В.В. Лазарчук, Т.Г. Шикерун, В.И. Шамин, Н.А. Михайлова, Ф.А. Дорда // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. №3. С. 25–29.
44. Шавкунова, М.Ю. Состав третьей фазы при экстракции нитрата циркония растворами ТБФ в алифатических разбавителях / М.Ю. Шавкунова, О.А. Синегрибова // Химическая технология. 2011. №9. С. 551–556.
45. Yagodin G.A. Condensed interfacial films in metal extraction systems. / G.A. Yagodin, V.V. Tarasov, S.Yu. Ivakhno // Hydrometallurgy. 1982. V. 8. P. 293–305.
46. Тарасов В.В. Применение метода гидродинамической гетероадагуляции для очистки воды от микрокапель и для исследования кинетики их взаимодействия с твердыми поверхностями // Теор. осн. хим. технол. 2010, Т. 44. №5. С. 483–497.
47. Тарасов В.В. Модель гетерогенной гидродинамической коагуляции в присутствии второго растворителя. / В.В. Тарасов, С.А. Шилин // Теор. осн. хим. технологии. 2007. Т. 41. №2. С. 191.
48. Тарасов В.В. Укрупнение микрокапель «масла» при обтекании эмульсиями твердых поверхностей // Докл. АН. 2008. Т. 421. №5. С. 649.
49. Тарасов В.В. Очистка воды от микрокапель компрессионного масла с помощью углеродной ткани / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, Чжан ДунСян, Е.Г. Сорокин // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 12. С. 2011–2015.
50. Тарасов В.В. Очистка воды от взвешенных в ней микроскопических капель / В.В. Тарасов, Н.Е. Кручинина, Н.И. Щедрова, С.Д. Дзамашвили // Теор. осн. химич. технологии. 2006. Т. 40. №5. С. 551–555.
51. Тарасов В.В. Влияние совместного измельчения и гетероадагуляции на количество капель масла «ХА-30» в воде // Вода: химия и экология. 2009. №1. С. 14–23.
52. Тарасов В.В. Гетероадагуляция для очистки воды от микрокапель три-н-бутилфосфата / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, М.В. Ястребова // Химическая технология. 2009. Т. 10. №5. С. 315–318.
53. Позвонкова В.М.. Влияние соотношения плотностей фаз на очистку воды от микрокапель хлорбензола методом гетероадагуляции / В.М. Позвонкова, В.В. Тарасов, Н.А. Иванцова, Н.Ф. Коваленко // Химическая технология. 2011. №12. С. 760–765.
54. Сумм В.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. / В.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. М.: Химия, 1976. 231 с.
55. Федорец А.А. Способ контроля запыленности воздуха / Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 79. №8. С. 457–459.

56. Пат. 2350929 РФ / А.А. Федорец, Э.Э. Колмаков, П.Ю. Бакин. Способ контроля запыленности воздуха. Заявлено 06.07.2006. Опубликовано 27.03.2009. Бюл. №9. Приоритет 06.07.2006.
57. Пат. 2271519 РФ / А.А. Федорец. Способ сверхточного дозирования жидкостей. Заявлено 27.07.2004. Опубликовано 10.03.2006. Бюл. №7. Приоритет 27.07.2004.
58. Tarasov V. Dynamic interphase layers in liquid-liquid and liquid-gas systems // Russian journal of Physical Chemistry. 2000. V. 74. Suppl. 1. P. 118-S127.
59. Тарасов В.В. Эффекты динамических межфазных слоёв систем жидкость-жидкость / В.В. Тарасов, Н.Ф. Кизим, Чжан ДунСян // Вода: химия и экология. 2010. №12. С. 45-53.
60. Вейцман Э.В. Квазитонная теория межфазной области раздела и её приложения. М.: Энегоатомиздат, 1999. 143 с.
61. Golikova E.V. Investigation into heterocoagulation of two-component disperse systems containing nanosized and submicron particles with different degrees hydrophilicity / E.V. Golikova, Yu.M. Chernoberezhskii // Glass physic and chemistry. 2005. V.31. №. 3. P. 280-290.
62. Duda L.V. Ultramicroscopic studies of stabilization of mixed FeOOH-ZrO_2 dispersions by heteroadagulation / L.V. Duda, E.V. Golikova, Yu.M. Chernoberezhskii, A.I. Yanklovich // Colloid Journal. 1997/ V. 59/ №4/ P. 436-441.
63. Тарасов В.В. Осветление воды, замутнённой микрочастицами каолина, методом гетероадагуляции / В.В. Тарасов, Н.А. Иванцова, Н.Ф. Коваленко // Вода: химия и экология. 2012. №11. С. 27-34.
64. Тарасов В.В. Гетероадагуляция микрочастиц оксида цинка и чёрной сажи — способ очистки от них воды / В.В. Тарасов, Н.А. Иванцова, Н.Ф. Коваленко // Химическая технология. 2013. Т. 14. №2. С. 120-127.

V.V. Tarasov, N.F. Kizim

HETEROADAGULATION OF SOLID MICROPARTICLES IS METHOD OF WATER TREATMENT FROM SOLID MICROPARTICLES AND STUDY OF "PARTICLE-COLLECTOR" CONTACT FORMATION

Heteroadagulation of solid microparticles of equivalent diameter ($d_{eq} = 0.5 \div 5 \mu\text{m}$) has been studied to compare their behavior during the adagulation process. As a rule diffusion layers are formed around solid particles and cause three kinetic regions. The phenomenon did not typical for liquid droplets under experimental conditions and for them oscillation and stepwise curves are characteristic. For heterocoagulation of solid microparticles parabolic functions $\Delta = f(t)$ are observed and it is explained by autocatalytic process onto polyester-fabric containing Ag atoms. Optimal fabrics capable to collect microparticles by interfacial process are revealed. These fabrics recommended for covering shelves of thin layer settlers.

Key words: autocatalysis, heteroadagulation, heterocoagulation, latency, oscillation, water treatment

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ в ПРОЦЕССЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ЦИАНОБАКТЕРИЙ *Anabaena variabilis*

Проведено исследование уровня и характера изменений Eh в культурах цианобактерий. В процессе роста *Anabaena variabilis*, при нарастании количества хлорофилла *a* и каротиноидов значение окислительно-восстановительного потенциала культуральной жидкости остается на постоянном уровне. Постоянство этого фактора обусловлено, очевидно, свойством цианобактерий регулировать уровень Eh путем выделения в среду соответствующих веществ. Установлено, что в процессе роста цианобактерий возрастает восстановительная емкость среды.

Введение

Из числа многих проблем, решаемых экологами, особое значение приобретает проблема массового развития цианобактерий или «цветение». Вредоносность «цветения» заключается в продуцировании цианобактериями различных сильнодействующих токсинов, опасных для человека и животных, в снижении качества воды, нарушении эстетического вида водоемов и т.д., что в конечном итоге может привести к деградации водных экосистем [1, 2]. Проблему осложняет и широкое распространение цианобактерий. Они встречаются на всех континентах, в различных экосистемах — на суше, в пресных и соленых водах [3].

«Цветение» воды вызывают, как правило, представители нескольких родов цианобактерий, в т.ч. рр. *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Gomphosphaeria* [4, 5]. Несмотря на то, что строение, физиология и экология цианобактерий на планктонной стадии их жизненного цикла изучена достаточно хорошо, вопрос об эффективных экологически безопасных способах защиты водоемов от «цветения» еще не решен [6-8].

Ю.М. Поляк*,

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук

Т.Д. Шигаева,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук

В этой проблеме большой научный и практический интерес представляет такой фактор среды обитания микроорганизмов, как окислительно-восстановительный потенциал (Eh).

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о значительном влиянии этого фактора на процессы роста и физиолого-биохимическую активность у всех групп микроорганизмов [9-12], в т.ч. у цианобактерий [13, 14]. С помощью Eh можно достоверно определить не только уровень аэрации, но и степень окисленности и восстановленности среды в целом [15], судить о стадии роста культуры, активности отдельных ферментов и метаболизма [16, 17], а также, в значительной степени, целенаправленно регулировать эти процессы [12, 14, 18, 19].

Однако следует отметить, что у исследователей часто возникают затруднения не только при измерении Eh в развивающейся культуре, но и при интерпретации получаемых результатов. В значительной степени это объясняется чрезвычайной сложностью биологических систем. Величина Eh микробных культур зависит одновременно от множества факторов: химического состава питательной среды, pH, pO_2 , изменения состава среды в результате потребления или трансформации некоторых ее компонентов и выделения различных микробных метаболитов и др.

В связи с этим, в каждом конкретном случае требуются методические исследования, связанные с выбором материала редокс-метрического электрода, окислительно-восстановительных медиаторов, ускоряющих перенос электронов между электродом и клетками микроорганизмов, использование косвенных методов контроля Eh, если невозможны прямые измерения. В настоящей работе исследовали уровень и характер изменения Eh в культурах цианобактерий в процессе их культивирования.

*Адрес для корреспонденции: yuliapolyak@mail.ru

Материалы и методы исследования

В работе использовали альгологически чистую культуру цианобактерий *Anabaena variabilis* Kütz (CALU 458) из коллекции Биологического института СПбГУ (Санкт-Петербург). Цианобактерии выращивали и поддерживали на питательной среде BG₁₁ [20], следующего состава (г/л): NaNO₃ — 1,5, KH₂PO₄·3H₂O — 0,04, MgSO₄·7H₂O — 0,075, CaCl₂·2H₂O — 0,036, кислота лимонная — 0,006, цитрат железа — 0,006, Na₂CO₃ — 0,02, ЭДТА — 0,001. В питательную среду вносили раствор металлов в количестве 1 мл на 1 л среды. Состав раствора металлов (г/л): H₃BO₃ — 2,86, MnCl₂·H₂O — 1,81, ZnSO₄·7H₂O — 0,222, Na₂MoO₄·2H₂O — 0,39, CuSO₄·5H₂O — 0,08, CoSO₄·7H₂O — 0,049.

Культивирование цианобактерий проводили в течение 24 сут в статических условиях в колбах Эрленмейера объемом 250 мл, содержащих 100 мл питательной среды. В качестве посевного материала использовали культуру цианобактерий конца логарифмической фазы роста в количестве 5 % по объему. Интенсивность освещения составляла 25 μmol/m²/s, температура культивирования — 25 °C.

Прирост биомассы цианобактерий учитывали весовым методом. Контроль пигментного комплекса осуществляли по изменению содержания хлорофилла *a* и каротиноидов, определяемых по оптической плотности характерных полос поглощения на спектро-

В.А. Кудрявцева, кандидат химических наук, заведующая лабораторией, ФГБУН Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук

В.И. Сухаревич, доктор технических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук

фотометре Genesys 10uv scanning («Thermo Spectronic», США).

Экстракцию хлорофилла *a* и каротиноидов проводили 90 % ацетоном при 4 °C в течение 24 ч. Концентрацию хлорофилла *a* рассчитывали по формуле Джеффри и Хамфри [21]: хлорофилл *a* (мг/л) = 11,85 A₆₆₄ — 1,54 A₆₄₇ — 0,08 A₆₃₀.

Содержание каротиноидов рассчитывали по уравнению, предложенному Парсонсом и Стриклендом [22]: каротиноиды (мг/л) = 4,75 A₄₅₃ — 0,226(6,4 A₆₆₃ + 18,8 A₆₆₄).

Измерения pH и Eh осуществляли с помощью pH-метра N5170. Для измерения Eh использовали электроды трех типов: точечный платиновый ЭПВ-01, платиновый игольчатый диаметром 0,5 мм, редоксметрический стеклянный электрод ЭО-01; pH определяли электродом ЭСЛ 43-07. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М4 в насыщенном растворе KCl, а в качестве электролитического ключа — 3 % агар-агар в насыщенном растворе KCl.

Перед использованием платиновые электроды очищали в среде сильнодействующего окислителя — хромовой смеси, а стеклянные — в смеси концентрированных HF и H₂SO₄ кислот в соотношении 1:2. Далее электроды тщательно отмывали дистиллированной водой и проверяли по контрольным растворам [23]. Стерилизацию электродов проводили в автоклаве при 1 атм в течение 30 мин.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследования проведен выбор типа электродов для измерения Eh культуральной среды цианобактерий. Как показали результаты исследований, расхождения в показаниях точечных платиновых электродов ЭПВ-01 были велики и достигали 100 мВ, что, по-видимому, обусловлено малой поверхностью электродов и недостаточной буферностью контролируемой редокс-системы. При использовании стеклянных редоксметрических электродов не удалось получить стабильных значений электродных потенциалов из-за низкой скорости процессов, протекающих на границе электрод-раствор. Игольчатые платиновые электроды показали достаточно хорошую сходимость величин электродных потенциалов. Так, в первые сутки развития культуры расхождения в уровнях Eh составляли

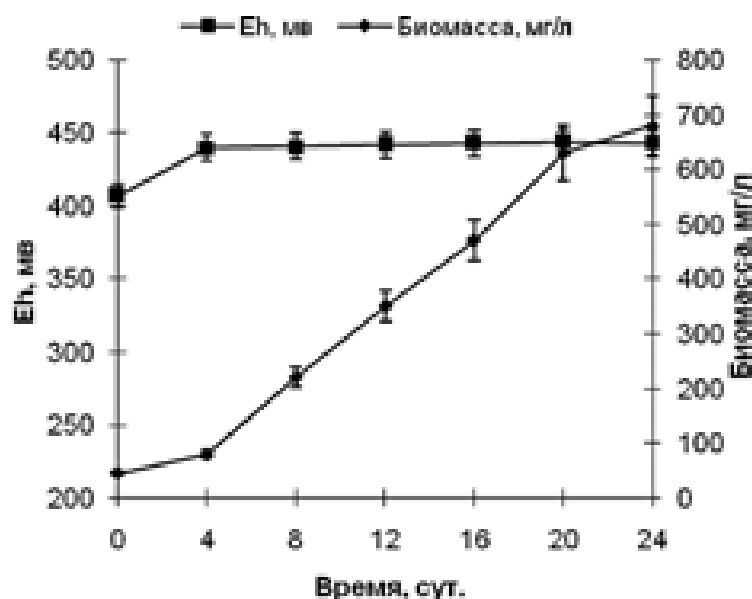


Рис. 1. Динамика изменения Eh среды в процессе роста *Anabaena variabilis*.

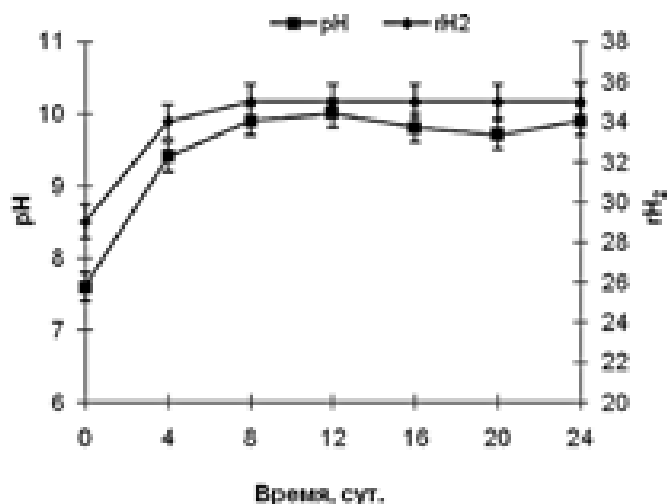


Рис. 2. Динамика изменения pH и gH_2 среды в процессе роста *Anabaena variabilis*.

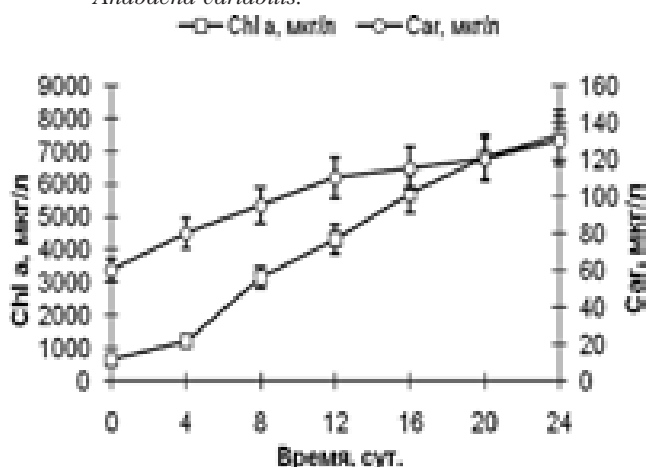


Рис. 3. Динамика накопления хлорофилла *a* и каротиноидов в процессе культивирования *Anabaena variabilis*.

10-12 мВ, на стадии активного роста — 5-6 мВ. На основании этих результатов для последующих исследований окислительно-восстановительного потенциала в культуре цианобактерий был выбран именно этот тип электродов.

Электроды в количестве 2 штук, закрепленные в ватно-марлевой пробке, помещали в колбу с питательной средой и посевным материалом. Измерение E_h в процессе культивирования *Anabaena variabilis* показало, что в течение первых четырех суток E_h возрастает на 40 мВ и достигает уровня 450 мВ, который остается неизменным до конца культивирования, т.е. в последующие 20 сут (рис. 1).

При оценке величины E_h важно учитывать и уровень другого физико-химического фактора среды — pH, который, как известно, оказывает влияние на E_h [10, 24]. Как сле-

Таблица 1

Восстановительная емкость культуральной жидкости в процессе роста *Anabaena variabilis*

Т, сут	0	3	8	10	15
б, моль/л	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$

дует из рис. 2, pH с первых суток культивирования цианобактерий устанавливается на постоянном уровне, что, в определенной степени, обуславливает и постоянство уровня окислительно-восстановительного потенциала, выраженного в единицах gH_2 .

На рис. 3 представлены результаты измерения фотосинтетических пигментов — хлорофилла *a* и каротиноидов, образованных *Anabaena variabilis* в процессе ее развития. В соответствии с ростом *Anabaena variabilis*, содержание в культуральной жидкости хлорофилла *a* и каротиноидов возрастает. При этом продуктивность биомассы по хлорофиллу *a* возрастает в первые 8 сут, а в последующие 16 сут незначительно снижается (рис. 4). Аналогичные результаты получены и в случае с каротиноидами, с той лишь разницей, что продуктивность по этому пигменту снижается более значительно.

Постоянство уровня E_h в процессе роста цианобактерий при увеличении количества образуемых хлорофилла *a* и каротиноидов обусловлено, по-видимому, тем, что при этом устанавливается равновесие между количеством растворенного кислорода и количеством восстановленных веществ, выделяемых культурой в среду. В связи с этим были проведены эксперименты по определению восстановительной емкости (б) редуцирующих веществ, образующихся цианобактериями в процессе роста.

Восстановительная емкость характеризует степень восстановленности среды. Для определения величины восстановительной емкости используют ферри-ферроцианидную систему [25]. Рост окислительно-восстановительного потенциала системы $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ при контакте с исследуемым объектом свидетельствует об окисленном, уменьшение — о восстановленном состоянии среды. Восстановительную емкость рассчитывают по уравнению (1):

$$\beta = \frac{C_{ox} \cdot C_{red} \cdot \text{antg} \frac{E_1 - E_2}{\theta - 1}}{C_{ox} + C_{red} \cdot \text{antg} \frac{E_1 - E_2}{\theta}}, \text{ где} \quad (1)$$

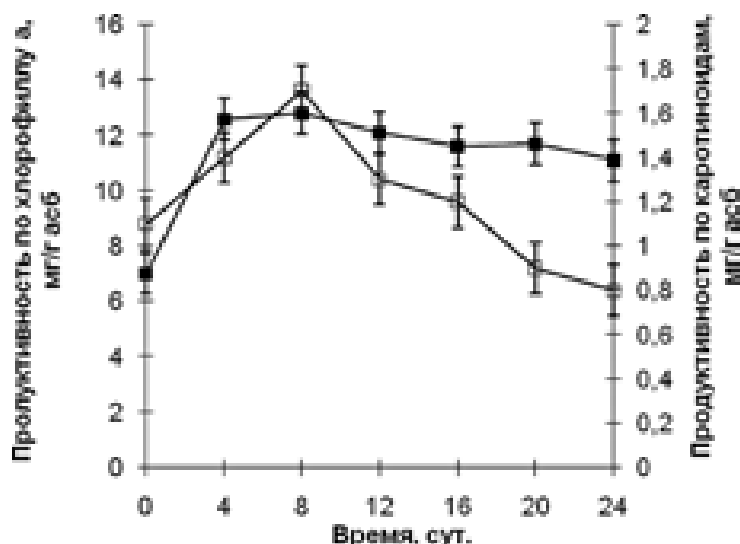


Рис. 4. Продуктивность биомассы *Anabaena variabilis* по хлорофиллу *a* (■) и каротиноидам (□) в процессе культивирования.

C_{ox} и C_{red} — концентрации окисленной и восстановленной форм системы $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$;

E_1 и E_2 — окислительно-восстановительные потенциалы системы $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ до и после внесения в реакционную среду цианобактерий;

$$q = 2,3 RT/F$$

Для определения b первоначально определялся потенциал (E_1) системы $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, приготовленной на питательной среде и при соотношении $C_{ox}/C_{red} = 10^{-4}/10^{-5}$ моль/л. Затем в измерительную ячейку наливали 50 мл культуральной жидкости *Anabaena variabilis* на разных стадиях роста и добавляли 0,5 мл раствора $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($10^{-2}/10^{-3}$ моль/л).

Как следует из данных, представленных в табл. 1, по мере роста цианобактерий восстановительная емкость культуральной жидкости возрастает.

Полученные результаты согласуются с результатами других авторов, полученными с использованием таких бактерий, как *Bacillus megaterium* и *Pseudomonas fluorescens*, а также дрожжеподобных грибов *Candida utilis* [26].

Заключение

Таким образом, в процессе роста цианобактерий *Anabaena variabilis*, при нарастании количества хлорофилла *a* и каротиноидов, интенсивном фотосинтезе, значение

окислительно-восстановительного потенциала культуральной жидкости остается на постоянном уровне. Как и в случае с другими микроорганизмами, постоянство этого фактора, очевидно, обусловлено свойством цианобактерий регулировать уровень E_h путем выделения в среду соответствующих веществ. Как показано в настоящей работе, по мере накопления в культуральной жидкости биомассы цианобактерий и фотосинтетических пигментов возрастает и восстановительная емкость среды. Фактор постоянства E_h при росте цианобактерий следует учитывать при анализе биомониторинговых наблюдений на водоемах.

Очевидно, что регуляция окислительно-восстановительного потенциала при дополнительном внесении в среду окислителей и восстановителей позволит целенаправленно влиять на процессы жизнедеятельности цианобактерий.

Ключевые

слова: цианобактерии, окислительно-восстановительный потенциал, восстановительная емкость, хлорофилл *a*, каротиноиды

Литература

1. Румянцев В.А. Супрамолекулярные регуляторы цветения водоемов / В.А. Румянцев, Л.Н. Крюков // Вестник Российской Академии Наук. 2012. Т. 82. №6. С. 552-557.
2. Pliński M. The potential causes of cyanobacterial blooms in Baltic Sea estuaries / Pliński M., Mazur-Marzec H., Józwiak T., Kobos J. // Oceanol. Hydrobiol. Studies. 2007. V. 36. №1. P. 134-137.
3. Кукк Э.Г. Отдел синезеленые водоросли (Cyanophyta) / Жизнь растений: В 6-и т. М.: Просвещение, 1977. Т. 3. С. 78-92.
4. Белякова Р.Н. Водоросли, вызывающие «цветение» в водоемах северо-запада России / Р.Н. Белякова, Л.Н. Виноградова, Р.М. Гогорев, Л.Н. Волошко, О.В. Гаврилова М.: Наука, 2006. 220 с.
5. Paerl H.W. Harmful algal blooms with an emphasis on cyanobacteria / Paerl H.W., Fulton III R.S., Moisaner P.H., Dyble J. // Scientific World Journal. 2001. V. 1. P. 76–113.
6. Колмаков В.И. Методы предотвращения массового развития цианобактерии *Microcystis aeruginosa* Kutz emend. Elenk. в водных системах // Микробиология. 2006. Т. 75. №2. С. 149-153.
7. Henga L. Algae removal by ultrasonic irradiation-coagulation / Henga L., Juna N., Wen-jieb H., Guibai L. // Desalination. 2009. V. 239. №1-3. P. 191-197.
8. Hu H. Algal-bloom control by allelopathy of aquatic macrophytes / Hu H., Hong Y. // Front. Environ. Sci. Engin. China. 2008. V. 2. №4. P. 421-438.
9. Шульц М.М. Окислительный потенциал. Теория и практика / М.М. Шульц, А.М. Писаревский, И.П. Полозова. Л.: Химия, 1984. 160 с.

10. Работнова И.Л. Роль физико-химических условий (рН и rH_2) в жизнедеятельности микроорганизмов. М.: Из-во АН СССР. 1957. 276 с.
11. Сухаревич В.И. Влияние аэрации и окислительно-восстановительного потенциала среды на рост и биосинтез протеиназ фибринолитического действия грибом *Coprinus cinereus* / В.И. Сухаревич, И.Р. Семенова, Н.П. Денисова // Биотехнология. 1994. №11-12. С. 16-19.
12. Сухаревич М.Э. Влияние аэрации и окислительно-восстановительного потенциала на биосинтез противогрибкового антибиотика имбрицина / М.Э. Сухаревич, Е.П. Яковлева, О.Г. Борисова, В.И. Сухаревич // Антибиотики и химиотерапия. 1998. Т. 43. №12. С. 12-15.
13. Richardson L.L. Enhanced survival of the cyanobacterium *Oscillatoria terebriformis* in darkness under anaerobic conditions / Richardson L.L., Castenholz R.W. // Appl. Environ. Microbiol. 1987. V. 53. №9. P. 2151-2158.
14. Shi X. Intracellular phosphorus metabolism of *Microcystis aeruginosa* under various redox potential in darkness / Shi X., Yang L., Niu X., Xiao L., Kong Z., Qin B., Gao G. // Microbiol. Res.. 2003. V. 158. №4. P. 345-352.
15. Dahod, S.K. Redox potential as a better substitute for dissolved oxygen in fermentation process control // Biotechnol. Bioeng. 1982. V. 24. №9. P. 2123-2125.
16. Панкова Л.М. Влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на метаболизм этанолпродуцирующих бактерий *Zyotomonas mobilis* / Л.М. Панкова, Ю.Э. Ивинка, М.Е. Бекер // Изв. АН Латв. СССР. 1985. №11 (460). С. 77-80.
17. Brünger R. The redox potential as an indicator of microbial metabolic processes in north German waters // Radiat. Environ. Biophysics. 1982. V. 21. №2. P. 141-154.
18. Konings W.N. Relation between the protonmotive force and solute transport in bacteria / Konings W.N., Otto R., Ten Brink B., Robillard G.T., Elferink M.G., Hellingwerf K.J. // Biochem. Soc. Trans. 1984. V. 12. №2. P. 152-154.
19. Petrov R.R. Effect of redox potential on the catalytic properties of the NAD-dependent hydrogenase from *Alcaligenes eutrophus* Z1 / Petrov R.R., Utkin I.B., Munilla R., Fernandez V.M., Popov V.O. // Arch. Biochem. Biophys. 1989. V. 268. №1. P. 306-313.
20. Stanier R.Y. Purification and properties of unicellular blue-green algae (Order Chroococcales) / Stanier R.Y., Kunisawa R., Mandel M., Cohen-Bazire G. // Bact. Rev. 1971. V. 35. №2. P. 171-205.
21. Jeffrey S.W. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c_1 and c_2 in higher plants, algae and natural phytoplankton / Jeffrey S.W., Humphrřay G.E. // Biochim. Physiol. Pflanz. Bd. 1975. V. 167. №2. P. 191-194.
22. Paerl H.W. Carotenoid enhancement and its role in maintaining blue-green algal (*Microcystis aeruginosa*) surface blooms / Paerl H.W., Tucker J., Bland P.T. // Limnol. Oceanogr. 1983. V. 28. №5. P. 847-857.
23. Набор унифицированных редоксметрических электродов. Паспорт IEL. 840.068 ПС. Гомель, 1978.
24. Захарьевский М.С. Оксредметрия / Под ред. Б.П. Никольского и В.В. Пальчевского. Л.: Химия. 1967. 120 с.
25. Писаревский А.М. Система $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ как потенциалоопределяющая при контроле Eh пелагических глубоководных донных отложений / А.М. Писаревский, П.Я. Тищенко, Л.М. Грамм-Осипов, Ю.И. Николаев // Доклады Академии наук. 1989. Т. 306. №1. С. 195-198.
26. Андреева Е.А. Влияние окислительно-восстановительного потенциала на рост аэробных микроорганизмов / Е.А. Андреева, И.Л. Работнова // Микробиология. 1978. Т. 47. Вып. 4. С. 637-643.

Yu.M. Polyak, T.D. Shigaeva, V.A. Kudryavtseva, V.I. Sukharevich

CHANGES OF OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL DURING CULTIVATION OF ANABAENA VARIABILIS CYANOBACTERIA

Study of rate and direction of Eh changes in cyanobacteria cultures was carried out. It was shown that oxidation-reduction potential of cultural liquid is constant during *Anabaena variabilis* growth and increasing chlorophyll and carotenoid quantities. Stability of this factor is apparently explained by cyanobacteria capacity to regulate Eh by secreted suitable substances. It was found that reduction capacity increases during cyanobacteria growth.

Key words: cyanobacteria, oxidation-reduction potential, reduction capacity, chlorophyll a, carotenoids

Метаболиты **ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ** в ЖЕЛЧИ ЛЕЩА *Abramis brama* КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Проведено определение метаболитов полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в желчи леща *Abramis brama* Рыбинского водохранилища с помощью метода флуоресцентной спектрометрии с заданными парами длин волн. Установлено, что рыбы накапливают как низко-, так и высокомолекулярные ПАУ; размерные и половые различия особей не определяют степень накопления ПАУ; рыбы подвергаются наибольшему воздействию загрязнителей в северной и южной частях водохранилища.

Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) встречаются во всех средах жизни. Присутствуя в нефти и нефтепродуктах, угле, саже и эмульсионных маслах, будучи побочными продуктами сжигания топлива, они попадают в водную среду со сбросами, стоками и смывами, осадками и пылевыми частицами. ПАУ, являясь липофильными соединениями, при проникновении в организм способны накапливаться в жировой ткани. Эти соединения обладают иммунотоксическим, канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием [1, 2]. Живые системы до определённой степени способны выводить ПАУ, вовлекая их в процесс биотрансформации. Сначала исходное соединение подвергается деятельности ферментов оксигеназ, роль которых заключается в повышении гидрофильности молекул, путём присоединения гидроксильной группы. Затем полученные соединения вступают в реакции с ферментами трансферазами, выво-

В.В. Юрченко,
младший научный сотрудник лаборатории физиологии и токсикологии водных животных, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

дящими их из организма [3, 4]. В организме рыб наиболее интенсивно процесс биотрансформации проходит в печени, а метаболиты ПАУ, в основном, удаляются с желчью [2].

ПАУ и их метаболиты являются сильными флюорофорами, на этом их свойстве основаны аналитические методы определения данных соединений. Метод флуоресцентной спектрометрии с заданными парами длин волн активно применяется для оценки воздействия ПАУ на организм рыб как в экспериментальных, так и скрининговых натурных исследованиях, а содержание метаболитов ПАУ в желчи рыб используется в качестве специфического биомаркера загрязнения водной среды [5-9 и др.].

Настоящее исследование проводили на Рыбинском вдхр. (58°30' с.ш., 38°20' в.д.). Водохранилище (рис. 1), образованное в месте слияния рек Волги, Мологи и Шексны, имеет энергетическое, транспортное, рыбохозяйственное и питьевое значение. На берегу р. Шексны расположен промышленный центр Северо-Запада России — г. Череповец. Водохранилище испытывает хроническое загрязнение промышленными сбросами, судоходством, поверхностным стоком с близлежащих территорий, атмосферным переносом. Экосистема водоёма неоднократно подвергалась сильному антропогенному воздействию. Так, в результате неисправностей в работе очистных сооружений Череповецкого металлургического комбината зимой 1986-1987 гг. сточные воды коксохимического производства беспрепятственно поступали в Рыбинское вдхр. Суммарное содержание ПАУ в воде в марте 1987 г. составляло 42 мкг/л [10]. В 1993 г. столкновение судов вблизи г. Череповца вызвало разлив дизельного топлива. Через месяц после этого события содержание нефтепродуктов в воде не

*Адрес для корреспонденции: viksapiksa@gmail.com



Рис. 1. Карта-схема района исследования. Станции отбора проб:
1 — бывшее русло р. Волги, напротив д. Коприно; 2 — бывшее русло р. Мологи, напротив с. Брейтово; 3 — бывшее русло р. Мологи, напротив пристани Первомайка; 4 — бывшее русло р. Шексны, напротив д. Ягорбы, около 60 км от г. Череповца; 5 — бывшее русло р. Шексны, напротив с. Мяксы, около 35 км от г. Череповца; 6 — бывшее русло р. Шексны, рядом с затопленным с. Любец, около 20 км от г. Череповца; 7 — бывшее русло р. Шексны, напротив д. Волково; 8 — устье р. Сутки. Стрелками обозначены направления преобладающих течений.

превышало обычных значений, однако суммарное содержание ПАУ в донных отложениях возросло на порядок [11].

Современные данные по содержанию ПАУ в компонентах экосистемы Рыбинского вдхр. отсутствуют. Измерение содержания метаболитов ПАУ в желчи рыб, отловленных в разных участках водохранилища, позволяет судить о накоплении ПАУ рыбами и, следовательно, о пространственных особенностях загрязнения водохранилища ПАУ.

Материалы и методы исследования

Исследование проводили в конце сентября — начале октября 2012 г. Рыб отлавливали донным тралом (время траления 30 мин, скорость 5 км/ч) на

Рыбинском вдхр., а также неводом в устьевой части р. Сутки, притоке водохранилища (рис. 1). В качестве модельного объекта был выбран лещ *Abramis brama*, относящийся к числу массовых видов рыб Рыбинского вдхр. [12] и регулярно учитываемый методом траловой съёмки. После отлова рыб измеряли промысловую длину и массу особей, отбирали пробы желчи и замораживали их при -18°C . Материалом для исследования послужили пробы желчи 79 рыб.

Определение метаболитов ПАУ проводили полуколичественным методом флуоресцентной спектрометрии с заданными парами длин волн [5]. Данный метод разработан для измерения флуоресценции метаболитов ароматических углеводородов, имеющих от 2 до 6 конденсированных бензольных колец. Пробы желчи размораживали при комнатной температуре и разводили 46 % этиловым спиртом в соотношении 1:1600. Интенсивность флуоресценции измеряли с помощью спектрофлуориметра Perkin Elmer LS55 в 96-луночных планшетах. В лунки вносили по 150 мкл рабочего раствора. Каждую пробу измеряли в трёх повторностях. Использовали три пары длин волн возбуждения и испускания для получения значений интенсивности флуоресценции метаболитов ПАУ, имеющих разное количество бензольных колец: 290/335 нм (2-3 кольца), 341/383 нм (4 кольца) и 380/430 нм (5-6 колец). В каждом режиме измерения ширина щелей возбуждения и испускания была установлена на 2,5 нм, эмиссионный фильтр открыт, и выбран параметр интегрирования результатов многократных измерений одной лунки. Результаты представлены в единицах интенсивности флуоресценции. Значения исследованных параметров приводятся в виде среднего арифметического и его стандартной ошибки.

Статистический анализ результатов проводили с использованием непараметрических методов статистики, т.к. распределение признаков отличалось от нормального. Статистическую значимость различий анализируемых выборок определяли при помощи одностороннего дисперсионного анализа Краскела–Уоллиса и критерия согласия Колмогорова–Смирнова. Для выявления возможных корреляционных зависимостей содержания метаболитов ПАУ в желчи от длины и массы тела рыб применяли коэффициент ранговой корреляции Спирмена.

Результаты и их обсуждение

В желчи леща, отловленного в 2012 г. на Рыбинском вдхр., присутствовали метаболиты ПАУ, содержащие от 2 до 6 конденсированных бензольных колец. Интенсивность флюоресценции метаболитов ПАУ в желчи *Abramis brama* приведена на рис. 2.

Содержание метаболитов ПАУ, имеющих два и три конденсированных бензольных кольца, отражает диаграмма А. Минимальные (индивидуальное — 2,5 ед. и среднее — $4,1 \pm 0,2$ ед.) значения флюоресценции отмечены в пробах желчи леща из устья р. Сутки. Максимальное индивидуальное значение (14 ед.) зарегистрировано в пробе со станции Первомайка, а наибольшее среднее содержание метаболитов ПАУ ($9,2 \pm 0,8$ ед.) — у рыб со станции Любец.

Интенсивность флюоресценции метаболитов ПАУ, состоящих из четырёх бензольных колец, представлена на диаграмме Б рис. 2. Минимальная интенсивность флюоресценции (4,4 ед.) обнаружена в пробе со станции Коприно. Наименьшее среднее значение зафиксировано в желчи рыб из устья р. Сутки ($5,9 \pm 0,3$ ед.). Индивидуальный максимум (16,9 ед.) выявлен в пробе со станции Первомайка, тогда как наибольшее среднее значение показателя ($12,9 \pm 0,6$ ед.) имела выборка со станции Любец.

Таблица 1

Средние значения длины и массы леща *Abramis brama* Рыбинского вдхр.

Станция	n	Промысловая длина, мм	Масса, г
(1) Коприно	10	312 ± 10 a	641 ± 66 a
(2) Брейтово	11	377 ± 14 b	1233 ± 140 b
(3) Первомайка	10	370 ± 15 b	1212 ± 182 b
(4) Ягорба	9	317 ± 31 ab	856 ± 236 ab
(5) Мякса	12	332 ± 10 ab	773 ± 73 ab
(6) Любец	5	300 ± 7 a	529 ± 44 a
(7) Волково	11	361 ± 14 b	1138 ± 145 b
(8) устье р. Сутки	11	374 ± 9 b	1120 ± 101 b
p-величина		0,001	<0,001

Примечание: номера в скобках соответствуют точкам отбора проб (рис. 1); n — количество особей в выборке. Значения длины и массы представлены в виде: среднее арифметическое $\pm$ стандартная ошибка среднего; p-величины получены при проведении одностороннего дисперсионного анализа Краскела–Уоллиса. Значения, сопровождающиеся одинаковыми буквенными индексами, не имеют статистически значимых отличий (критерий Колмогорова–Смирнова, $p < 0,05$).

Ключевые слова: метаболиты полициклических ароматических углеводородов, метаболиты ПАУ, лещ, Рыбинское водохранилище

Содержание метаболитов ПАУ, имеющих пять и шесть бензольных колец, отображено на диаграмме В рис. 2. Наименьшее индивидуальное ($15,3$ ед.) и среднее ($19,4 \pm 0,6$ ед.) значения флюоресценции обнаружены в пробах из устья р. Сутки. Максимальное значение ($35,7$ ед.) зарегистрировано в желчи леща, отловленного на станции Волково. Наибольшее среднее значение флюоресценции ($29,3 \pm 1,4$ ед.) соответствует выборке со станции Любец.

Статистический анализ позволил обнаружить отличия длины и массы рыб, отловленных на разных станциях (табл. 1). При этом анализ корреляционной зависимости интенсивности флюоресценции метаболитов ПАУ в желчи от длины или массы тела особей не выявил статистически значимой связи переменных (коэффициент Спирмена, $|r| \leq 0,17$; $p > 0,05$). Половая принадлежность особей также не влияла на содержание метаболитов (тест Краскела–Уоллиса, $p > 0,05$).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что размерные показатели и половые различия особей не являются характеристиками, определяющими концентрацию метаболитов ПАУ в желчи рыб. Отсутствие подобной зависимости также было отмечено в исследовании влияния нефтяного загрязнения на кефаль в заливе Гуанабара [8].

Ранее в экспериментальных исследованиях показано, что концентрации метаболитов ПАУ в желчи хорошо коррелируют с уровнями воздействия ПАУ на организм рыб [5, 14]. Этот факт также подтверждён натурными исследованиями [7], в которых отмечено, что интенсивность флюоресценции метаболитов ПАУ в желчи рыб зависела от содержания ПАУ в донных отложениях ($r = 0,95$, $p < 0,01$). Таким образом, содержание метаболитов ПАУ в желчи рыб служит надёжным показателем уровня загрязнения водной среды.

В Рыбинском вдхр. лещ образует локальные группировки с ограниченным ареалом [13]. Так как миграция рыб на большие расстояния в отсутствии экстремальных воздействий почти исключена, то уровень содержания метаболитов ПАУ в желчи леща позволяет судить о пространственных особенностях загрязнения водохранилища. Результаты данного исследования свидетельствуют о том, что наименьшему загрязнению водной среды ПАУ подвергается устьевая часть р. Сутки, притока водохранилища. Другие исследованные участки водохранилища испытывают более сильную нагрузку загрязнителей.

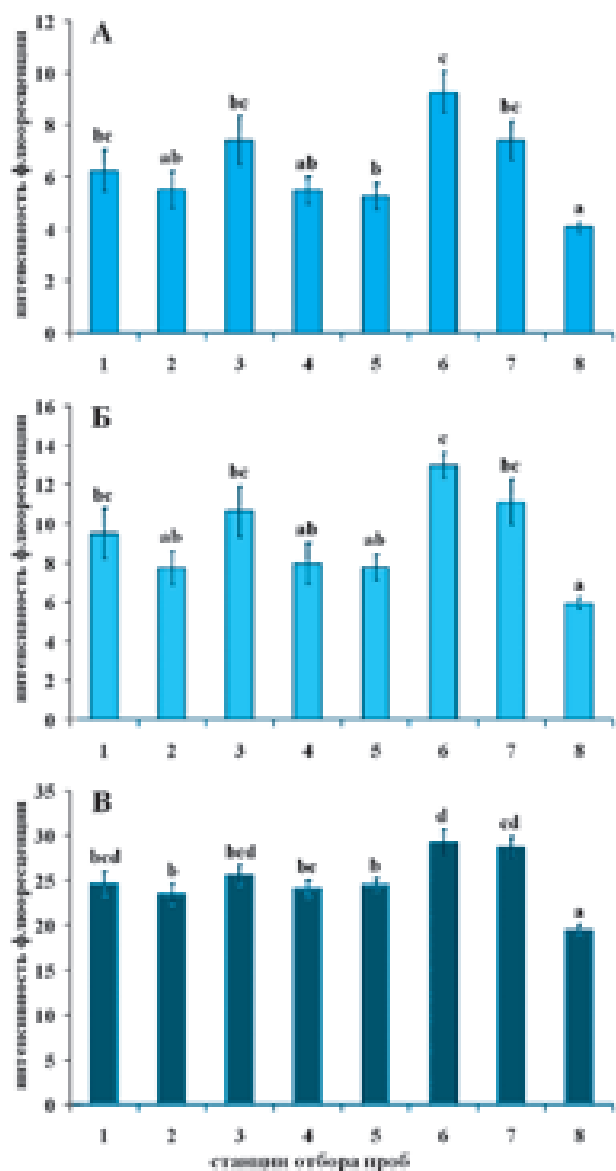


Рис. 2. Интенсивность флюоресценции метаболитов ПАУ в желчи леща *Abramis brama* Рыбинского вдхр.: А – имеющих 2-3 бензольных кольца, Б – имеющих 4 бензольных кольца, В – имеющих 5-6 бензольных колец. Номера столбцов соответствуют точкам отбора проб (рис. 1). На графиках представлены средние значения параметров с доверительными интервалами, построенными на основании значений стандартной ошибки среднего. Буквенные обозначения присвоены столбцам по результатам попарного сравнения выборок с применением критерия Колмогорова–Смирнова.

Пространственное распределение ПАУ в Рыбинском вдхр. изучалось в 1990-1993 г. [11]. В пробах воды присутствовало до 25 соединений ПАУ, 14 из которых было идентифицировано. Это были соединения, содержащие от 2 до 6 конденсированных бензольных колец: нафталин, флуорен, фенантрен, ан-

трацен, флуорантен, пирен, хризен, бензо(b) флуорантен, бензо(k)флуорантен, трифенилен, бензо(a)пирен, дибенз(a,h)антрацен, инденопирен, бенз(g,h,i)перилен. Авторы обнаружили присутствие ПАУ в донных отложениях, воде, моллюсках и рыбе и указали на увеличение содержания этих соединений в северной части Рыбинского вдхр. по мере приближения к г. Череповцу. Согласно полученным нами результатам в настоящее время также наблюдается комплексное загрязнение водохранилища, и неизменно максимальное загрязнение отмечается в северной части водоёма.

Большие количества низкомолекулярных ПАУ присутствуют в выбросах предприятий и могут рассеиваться на значительные расстояния перед тем, как происходит их оседание на поверхность земли или воды, тогда как высокомолекулярные ПАУ, в основном, поступают в водоём со сбросами или стоками и характеризуются градиентным распределением [15]. В соответствии с этим наблюдением следовало ожидать уменьшение содержания метаболитов высокомолекулярных ПАУ в желчи рыб по мере удаления от источника загрязнения, Череповецкого промышленного комплекса. Наблюдаемые на станциях Волково, Первомайка и Коприно высокие показатели содержания в желчи рыб метаболитов с пятью-шестью бензольными кольцами указывают на существенные дополнительные (вероятно, локальные) источники загрязнения водохранилища.

Заключение

Настоящее исследование позволило получить современные данные о содержании метаболитов ПАУ в леще Рыбинского вдхр. Установлено, что: 1) рыбы накапливают как низко-, так и высокомолекулярные ПАУ; 2) размерные и половые различия особей не определяют степень накопления ПАУ; 3) рыбы подвергаются наибольшему воздействию загрязнителей в северной и южной (приплотинной) частях водохранилища.

Автор выражает благодарность Ю.В. Герасимову за организацию полевых исследований, Д.Д. Павлову и А.А. Морозову за помощь в сборе материала, а также Г.М. Чуйко за обсуждение настоящей работы.

1. Reynaud S. The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: a review / S. Reynaud, P. Deschaux // Aquat. Toxicol. 2006. V. 77. P. 229-238.
2. Beyer J. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: a review / J. Beyer, G. Jonsson, C. Porte, M.M. Krahn, F. Ariese // Environ. Toxicol. Phar. 2010. V. 30. P. 224-244.
3. Арчаков А.И. Оксигеназы биологических мембран. М.: Наука, 1983. 56 с.
4. Whyte J.J. Ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD) activity in fish as a biomarker of chemical exposure / J.J. Whyte, R.E. Jung, C.J. Schmitt, D.E. Tillitt // Crit. Rev. Toxicol. 2000. V. 30, Iss. 4. P. 347-570.
5. Aas E. Fixed wavelength fluorescence (FF) of bile as a monitoring tool for polyaromatic hydrocarbon exposure in fish: an evaluation of compound specificity, inner filter effect and signal interpretation / E. Aas, J. Beyer, A. Goksøyr // Biomarkers. 2000. V. 5. No 1. P. 9-23.
6. Gagnon M.M. EROD activity, serum SDH and PAH biliary metabolites in sand flathead (*Platycephalus bassensis*) collected in Port Phillip Bay, Australia / M.M. Gagnon, D.A. Holdway // Mar. Pollut. Bull. 2002. V. 44. P. 230-237.
7. Cheevaporn V. Cytochrome P450 1A activity in liver and fixed wavelength fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bile of tongue-fish (*Cynoglossus acrolepidotus*, Bleeker) in relation to petroleum hydrocarbons in the eastern Gulf of Thailand / V. Cheevaporn, F.W.H. Beamish // J. Environ. Biol. 2007. V. 28. No 4. P. 701-705.
8. Neves R.L.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in fish bile (*Mugil liza*) as biomarkers for environmental monitoring in oil contaminated areas / R.L.S. Neves, T.F. Oliveira, R.L. Zioli // Mar. Pollut. Bull. 2007. V. 57. P. 1813-1838.
9. Wang X.H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) metabolites in marine fishes as a specific biomarker to indicate PAH pollution in the marine coastal environment / X.H. Wang, H.S. Hong, J.L. Mu, J.Q. Lin, S.H. Wang // J. Environ. Sci. Heal. A. 2008. V. 43. P. 219-226.
10. Флеров Б.А. Экологическая обстановка на Рыбинском водохранилище в результате аварии на очистных сооружениях г. Череповца в 1987 г. // Влияние стоков Череповецкого промышленного узла на экологическое состояние Рыбинского водохранилища / Под ред. Б.А. Флерова. Рыбинск: Изд. ИБВВ АН СССР, 1990. С. 3-11.
11. Козловская В.И. Полихлорированные бифенилы и полиароматические углеводороды в экосистеме Рыбинского водохранилища / В.И. Козловская, А.В. Герман // Водные ресурсы. 1997. Т. 24. №5. С. 563-569.
12. Герасимов Ю.В. Ихтиомасса и распределение рыб в Рыбинском водохранилище / Ю.В. Герасимов, Д.А. Новиков // Экологические проблемы Верхней Волги / Под ред. А.И. Копылова. Ярославль: ЯГТУ, 2001. С. 194-202.
13. Поддубный А.Г. Экологическая топография популяций рыб в водохранилищах. Л.: Наука, 1971. 312 с.
14. Beyer J. Time- and dose-dependent biomarker responses in flounder (*Platichthys flesus* L.) exposed to benzo[a]pyrene, 2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl (PCB-156) and cadmium / J. Beyer, M. Sandvik, J.U. Skåre, E. Egaas, K. Hylland, R. Waagbø, A. Goksøyr // Biomarkers. 1997. No 2. P. 35-44.
15. Siddall R. Relationship between polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in bottom sediments and liver tissue of bream (*Abramis brama*) in Rybinsk Reservoir, Russia / S. Siddall, P.W.J. Robotham, R.A. Gill, D.F. Pavlov, G.M. Chuiko // Chemosphere. 1994. V. 29. No 7. P. 1467-1476.

V.V. Yurchenko

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON METABOLITES IN BILE OF *Abramis brama* BREEM AS INDICATOR OF POLLUTION OF THE RYBINSK RESERVOIR

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were identified in bile of *Abramis brama* bream of the Rybinsk Reservoir using fluorescent spectroscopy method with specified pairs of wave-lengths. It was found that the fish collects low- and high-molecular PAH and collection rate does not depend on fish size and gender differences. And there is the most fish pollution in north and south parties of the reservoir.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites, PAH metabolites, bream, the Rybinsk Reservoir

СООТНОШЕНИЕ ОБЛИГАТНО СИМБИОТИЧЕСКИХ и свободноживущих ВИДОВ УСОНОГИХ РАКОВ (Cirripedia, Thoracica) в РАЗНЫХ ВЕРТИКАЛЬНЫХ и ШИРОТНЫХ ЗОНАХ МИРОВОГО ОКЕАНА

На примере различных районов Мирового океана, главным образом Северо-восточной Атлантики и Южно-Китайского моря, проанализировано соотношение облигатно симбиотических и свободноживущих видов усоногих раков в фаунах разных вертикальных и широтных зон. Показано, что в фауне усоногих раков литорали, сублиторали и батiali доля облигатно симбиотических видов в направлении от холодных и умеренных широт к тропикам возрастает и достигает максимальных значений в тропиках Индовестпацифики, тогда как в фауне абиссали такая закономерность не проявляется. В тоже время, в фауне усоногих раков литорали и сублиторали доля видов-обитателей в направлении от холодных и умеренных широт к тропикам уменьшается, тогда как в батiali и абиссали такая закономерность не проявляется. Отмеченные закономерности отражают большую сложность тропических прибрежных бентосных экосистем в сравнении с таковыми умеренных и холодных вод.

Введение

Большая часть усоногих раков (УР) (Cirripedia, Thoracica) являются свободноживущими формами, однако симбиоз распространен в пределах этой группы очень широко. Очевидно, что установление более или менее тесных симбиотических связей с другими животными происходило в пределах Cirripedia, Thoracica неоднократно, поэтому в настоящее время в пределах обсуждаемой группы известно несколько не состоящих в непосредственном родстве между собой таксонов разного ранга, представленных исключительно или почти исключительно облигатно симбиотическими

О.П. Полтаруха*,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

видами. В качестве примера таких таксонов можно привести надсемейство Coronuloidea, представители которого являются симбионтами крупных морских позвоночных (китообразных, морских черепах, змей и т.д.), а также семейство Pyrgomatidae, виды которого поселяются на живых кораллах и подсемейство Acastinae, большая часть видов которого обитает на губках. Из стебельчатых УР можно отметить семейство Охупаспидиде, виды которого обычно обитают на антипатариях, семейство Koleolepadidae, представители которого поселяются на раковинах гастропод под актиниями, очень много облигатно симбиотических видов в семействах Poesilasmatidae и Heteralepadidae. Известны и многочисленные ископаемые виды Cirripedia Thoracica, которые, как считается, вели симбиотический образ жизни: *Pabulum*, обнаруженный в Великобритании в отложениях каменноугольного периода, обитал на гидроидах [1]; *Archaeolepas royeri* (de Lorient, 1872), *Zeugmatolepas concinna* (Morris 1845), *Loriculina laevissima* (Zittel, 1885), *Stramentum syriacum* (Dames 1878), *S. pulchellum* (Sowerby, 1843), *Blastolepas orlovi* Drushits et Zevina, 1969 поселялись на аммонитах [2, 3]; *Squama spissa* Logan, 1897 и *Stramentum haworthi* (Williston, 1896) на двустворчатых моллюсках из родов *Inoceramus* и *Ostrea*, соответственно [2]. Мало того, *Cyprilepas* — один из древнейших (силур) известных в настоящее время представителей УР, был комменсалом эвриптерид [4].

Несмотря на то, что в целом экология УР изучена сравнительно хорошо, вопрос о соотношении облигатно симбиотических и свободноживущих видов УР в фаунах разных вертикальных и широтных зон Мирового океана до настоящего времени практически не исследовался. В настоящей работе представлены результаты такого исследования, проведенного на примере некоторых районов Мирового океана, хорошо изученных в отношении фауны УР.

*Адрес для корреспонденции: poltarukha@rambler.ru

Результаты и их обсуждение

Фауна УР литорали — сублиторали тропиков была проанализирована на примере прибрежных вод Вьетнама. В настоящее время в фауне Вьетнама насчитывается 101 вид и форма УР [5-7]. Исключая из этого числа 7 видов, встречающихся только в батии, а также 6 видов пелагических лепидид, получим 88 видов, обитающих на литорали и сублиторали, т.е. относимых к прибрежной фауне. Как и везде в прибрежных водах, преобладают сидячие УР Sessilia — 70 видов, среди которых наибольшим разнообразием отличаются представители семейств Archaeobalanidae — 24 вида, Purgomatidae — 15 видов и Balanidae — 13 видов, а также Chthamalidae — 8 видов. Из 18 видов стебельчатых УР Pedunculata наибольшим разнообразием характеризуются Poecilasmatidae — 9 видов. Из 88 видов УР прибрежных вод Вьетнама 50 видов, т.е. более половины, являются облигатными симбионтами, причем только 1 из них — паразит (*Rhizolepas gurjanovae* Zevina, 1968), а остальные комменсалы мадрепоровых кораллов и гидрокораллов — 17 видов, губок — 14 видов, декапод, стоматопод, мечехвостов — 7 видов, морских перьев, горгонарий, антипатарий, гидроидов — 6 видов, морских черепах — 2 вида, морских змей, альционарий, УР — по 1 виду. Наиболее богаты облигатными симбионтами семейства Archaeobalanidae — 18 видов, Purgomatidae — 15 видов, Poecilasmatidae — 9 видов.

Такая высокая доля симбиотических форм характерна для фауны УР прибрежных тропических вод и других районов, особенно Индоветспацифики. Так, из 41 вида УР прибрежных вод Гонконга симбиотические формы составляют более половины, из которых на живых кораллах обитают 11 видов, на горгонариях и антипатариях — 4 вида, на губках — 4 вида, на декаподах — 6 видов, на УР — 1 вид, на морских черепахах — 1 вид [8]. Для района морской биологической лаборатории Амакуса в южной Японии из 52 видов Cirripedia Thoracica указывается 26 видов-симбионтов кишечнополостных, губок, ракообразных и позвоночных [9]. При этом в тропических водах, лежащих за пределами Индоветспацифики, доля облигатно симбиотических форм среди прибрежных УР ниже, хотя и продолжает оставаться весьма значительной — из 44 видов УР прибрежных вод Панамы к симбионтам относится 14, т.е. почти 32 % [10].

В прибрежной фауне умеренных и холодных вод соотношения между свободноживущими и облигатно симбиотическими УР совершенно иные. Так, ни один из 7 видов УР, обитающих в сублиторали и литорали Баренцева и Карского морей [11] нельзя отнести к облигатным симбионтам. Аналогично в Черном море — из 6 посто-

Ключевые слова: усоногие раки, облигатные симбионты, Северо-восточная Атлантика, Южно-Китайское море, литораль, сублитораль, батияль, абиссаль

янно обитающих в нем видов УР нет ни одного облигатного симбионта [12, 13]. Для российской части Японского моря указывается 35, аборигенных и более-менее регулярно заносимых видов УР, из которых на литорали и в сублиторали обитают 24 вида [14]. Из облигатно симбиотических УР в Японском море могут быть изредка встречены только 4 вида семейства Coronulidae, которые поселяются на китообразных [14]. Это значит, что в прибрежье российской части Японского моря облигатно симбиотические УР также отсутствуют. В целом в морях бывшего СССР, согласно фундаментальной сводке по фауне УР [15], а также с учетом последующих находок [12, 14, 16-18] и изменений в системе отдельных групп [19-25] обнаружено 54 вида УР. Из них только 6 видов (немногим более 11 %) являются облигатными симбионтами. При этом все виды-симбионты обитают на китообразных, реже — на крупных рыбах, т.е. в отличие от многих симбиотических видов тропических УР практически не встречаются в прибрежных водах. 5 из 6 облигатно симбиотических видов УР, указываемых для морей бывшего СССР, относятся к семейству Coronulidae.

Таким образом, при движении от холодных и умеренных широт к тропикам в литоральной и сублиторальной фауне УР не только увеличивается видовое разнообразие, что достаточно очевидно и хорошо известно, но и резко возрастает доля облигатно симбиотических видов. Эта доля достигает максимальных значений, нередко превышающих 50 %, в прибрежных водах Индоветспацифики.

Можно предположить, что наблюдаемая закономерность объясняется большей сложностью тропических прибрежных сообществ, что увеличивает количество доступных УР экологических ниш и способствует увеличению доли высокоспециализированных в отношении субстрата видов, к которым, очевидно, относятся и облигатные симбионты. Переход к облигатному симбиозу требует определенных адаптаций, что приводит к возникновению ряда высокоспециализированных таксонов, все или большинство представителей которых приурочены к какой-либо одной систематической группе животных-хозяев. Особенно высокая доля симбионтов среди УР Индоветспацифики в сравнении с другими тропическими акваториями объясняется, вероятно, тем, что в Индоветспацифике сосредоточены центры видового разнообразия ряда групп животных-хозяев, в первую очередь мадрепоровых кораллов. Таким образом, доля облигатных симбионтов в общем видовом составе УР отражает большую или меньшую сложность соответствующего сообщества, под которым мы понимаем совокупность образующих сообщество видов и межвидовых связей.

В более простых прибрежных сообществах умеренных и холодных широт доля облигатно симбиотических видов УР резко, практически до нуля, снижается. Весьма характерно, что в таких сообществах значительно увеличивается доля малоспециализированных в отношении субстрата видов, которые, как правило, способны заселять субстраты антропогенного происхождения и встречаются в обрастании. Действительно в фауне УР прибрежных вод Вьетнама доля видов-обрастателей составляет около 28 % (25 видов из 88) [5, 26], среди УР, известных для прибрежных вод Гонконга, виды-обрастатели составляют 39 % (16 из 41) [8, 26], доля видов-обрастателей в фауне УР прибрежных вод южной Японии в районе биологической станции Амакуса составляет 31 % (16 из 52) [9, 26], а доля видов-обрастателей в фауне УР прибрежных вод Панамы — 41 % (18 из 44) [10, 26]. Вместе с тем, в обрастании встречены все 6 видов УР, обитающих в Черном море [13, 26], 5 из 7 видов УР, отмеченных для прибрежных вод Баренцева и Карского моря [11, 26], все 24 аборигенных и регулярно заносимых видов, отмеченных для прибрежных вод российской части Японского моря [14, 26]. Таким образом, высокая доля в прибрежной фауне УР видов-обрастателей может характеризовать сравнительно простое сообщество.

Возникает вопрос, распространяется ли выявленная закономерность в возрастании при движении от холодных и умеренных широт к тропикам доли облигатно симбиотических УР в общем видовом богатстве данной группы на глубоководных УР или она ограничивается фауной литорали и сублиторали. Для ответа на этот вопрос был проведен сравнительный анализ биологического разнообразия фауны УР батииали и абиссали Южно-Китайского моря и Северо-восточной Атлантики. Выбор этих районов обусловлен высоким разнообразием и хорошей изученностью их глубоководной фауны УР. Исследование было основано на видовых списках УР Северо-восточной Атлантики [27] и Южно-Китайского моря [28]. Эти списки были скорректированы в соответствии с данными о глубинах обитания, а также по результатам последующих исследований [29], в том числе с участием автора [30]. Учитывались только виды, обнаруженные на глубинах 200 м и более.

Для батииали (200–2000 м) Южно-Китайского моря известно 102 вида УР. Преобладающей группой является подотряд *Scalpellomorpha* (38 видов), большая часть которых (30 видов) относится к семейству *Scalpellidae*. Также многочисленны представители подотряда *Lepadomorpha* — 26 видов, большая часть которых относится к семейству *Poecilasmataidae* — 22 вида. Велико разнообразие сидячих УР *Sessilia* — 31 вид, среди них преобладают семейства *Archaeobalanidae* — 15 видов и *Verrucidae* — 12 видов. 45 видов УР, обитающих в батииали Южно-Китайского моря, являются облигатными симбионтами, т.е. более 44 % их видового состава. Большую часть облигатных симбионтов дает подотряд *Lepadomorpha* — 19 видов, из которых основную часть составляют представители семейств *Poecilasmataidae* — 15 видов. Также много облигатных симбионтов среди *Sessilia* — 17 видов, большинство из них относится к семейству *Archaeobalanidae* — 11 видов. Симбиотические УР, оби-

тающие в батииали Южно-Китайского моря, характеризуются слабой специализацией по отношению к хозяевам. Нередки случаи, когда один и тот же вид УР поселяется на животных, относящихся к разным систематическим группам: морским ежам и антипатариям, морским лилиям и антипатариям и т.д. Эта особенность отличает их от симбиотических УР, обитающих на литорали — сублиторали, которые, обычно, поселяются на нескольких систематически близких видах или даже на представителях только одного вида. Больше всего обитающих в батииали видов симбиотических УР Южно-Китайского моря поселяются на кишечнорастворимых — 21 вид, на иглокожих (чаще на иглах морских ежей) — 14 видов и на ракообразных (обычно на *Decapoda*) — 13 видов, небольшое число видов найдены на губках и моллюсках.

Для батииали Северо-восточной Атлантики известно 69 видов УР. Преобладание *Scalpellomorpha* здесь проявляется еще отчетливее, чем в Южно-Китайском море — 32 вида, большая часть которых (24 вида) также относится к семейству *Scalpellidae*. Биологическое разнообразие *Lepadomorpha* относительно невелико — всего 12 видов. Менее многочисленны и *Sessilia* — 20 видов, среди них существенно преобладают *Verrucidae* — 16 видов, тогда как *Archaeobalanidae* почти отсутствуют — всего 1 вид. Облигатные симбионты среди УР представлены в батииали Северо-восточной Атлантики всего 11 видами, т.е. их доля составляет менее 16 %. Почти все облигатные симбионты относятся к *Lepadomorpha* — 10 видов, а среди них существенно преобладает семейство *Poecilasmataidae* — 8 видов. Большинство видов симбиотических УР батииали Северо-восточной Атлантики поселяются на *Decapoda* — 8 видов, отдельные виды поселяются на иглах морских ежей и антипатариях.

Таким образом, фауна УР батииали Северо-восточной Атлантики отличается от соответствующей фауны Южно-Китайского моря меньшим биологическим разнообразием. В батииали Северо-восточной Атлантики обитает меньшее число видов УР. Доля облигатных симбионтов в общем видовом составе УР в батииали Северо-восточной Атлантики почти в 3 раза ниже, чем в батииали Южно-Китайского моря. При этом облигатно симбиотические УР батииали Южно-Китайского моря поселяются на представителях разных таксонов животных, тогда как хозяева облигатно симбиотических УР батииали Северо-Восточной Атлантики — почти исключительно декаподы.

Совершенно другие результаты получаются при сравнительном анализе биологического разнообразия фауны УР абиссали (глубже 2000 м) Южно-Китайского моря и Северо-восточной Атлантики. В абиссали Южно-Китайского моря известно 27 видов УР. Преобладают *Scalpellomorpha* — 18 видов, почти все они (16 видов) относятся к семейству *Scalpellidae*. *Lepadomorpha* представлены только 4 видами, все они относятся к семейству *Poecilasmataidae*. *Sessilia* также немногочисленны — 4 вида, из них *Verrucidae* — 3 вида. Только 2 вида являются облигатными симбионтами морских ежей, морских лилий и антипатарий. Фауна УР абиссали Северо-восточной Атлантики более богата — 39 видов, но они распределены между основными таксонами этой группы примерно в тех же пропорциях. *Scalpellomorpha* —

25 видов, из них 23 — Scalpellidae. Lepadomorpha — 4 вида, все Poesilasmatidae. Sessilia — 8 видов, все Verrucidae. Облигатными симбионтами являются 3 вида, они поселяются на морских ежах, мшанках, асцидиях.

Большое разнообразие УР в абиссали Северо-восточной Атлантики в сравнении с абиссалью Южно-Китайского моря можно, вероятно объяснить тем, что абиссаль Южно-Китайского моря в значительной степени изолирована от абиссали прилегающих районов Мирового океана. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что только 1 из 27 видов УР, отмеченных для абиссали Южно-Китайского моря, является облигатным обитателем абиссали. Остальные виды являются эврибатными и встречаются также в батии, а некоторые даже в сублиторали. Из 39 видов УР абиссали Северо-восточной Атлантики облигатными обитателями абиссали являются 18. Малое количество облигатно симбиотических видов УР в абиссали обоих изученных районов связано, вероятно, с недостатком твердых субстратов, что затрудняет обитание высокоспециализированных по отношению к субстрату видов, которыми являются облигатные симбионты.

Таким образом, есть основания предполагать, что выявленная для фауны УР литорали-сублиторали закономерность повышения в направлении от умеренных широт к тропикам биологического разнообразия, а также доли облигатно симбиотических видов проявляется также и в батии, но не в абиссали.

Что касается доли видов-обрастателей в общем видовом богатстве УР батии и абиссали, то здесь каких-либо очевидных закономерностей не выявлено. Доля видов-обрастателей в фауне УР батии Южно-Китайского моря составила 15 % (15 видов из 102), а в абиссали — 37 % (10 видов из 27). Аналогичные значения для Северо-восточной Атлантики составляют для батии 12 % (8 видов из 69) и для абиссали 15 % (5 видов из 39) [26, 31]. Таким образом, во всех исследованных случаях доля видов-обрастателей колебалась в пределах 12-15 %, за исключением абиссали Южно-Китайского моря. Последний случай может объясняться случайностью — в свое время проводилось детальное исследование УР в обрастании глубоководного кабеля [32, 33], по результатам которого и были выявлены все известные к настоящему времени абиссальные УР-обрастатели Южно-Китайского моря.

Заключение

Таким образом, проведенное исследование позволяет сформулировать следующее утверждение. В фауне УР литорали, сублиторали и батии доля облигатно симбиотических видов в направлении от холодных и умеренных широт к тропикам возрастает и достигает максимальных значений в тропиках Индо-Тихоокеанского региона, тогда как в фауне абиссали такая закономерность не проявляется. В тоже время, в фауне УР литорали и сублиторали доля видов-обрастателей в направлении от холодных и умеренных широт к тропикам уменьшается, тогда как в батии и абиссали такая закономерность не проявляется. Отмеченные за-

кономерности отражают большую сложность тропических прибрежных бентосных экосистем в сравнении с таковыми умеренных и холодных вод.

Литература

1. Whyte M.A. A Carboniferous pedunculate barnacle // Proceedings of Yorks Geological and Polytechnic Society. 1976. V. 41. P. 1-12.
2. Withers T.H. Catalogue of fossil Cirripedia in the Department of Geology. I. Triassic and Jurassic. London: British Museum (Natural History), 1928. 155 p.
3. Друшиц В.В. Новые представители усоногих раков из нижнемеловых отложений Северного Кавказа / В.В. Друшиц, Г.Б. Зевина // Палеонтологический журнал. 1969. №2. С. 73-85.
4. Newman W.A. Origin of the Maxillopoda; uralocostocracan ontogeny and progenesis // Crustacean phylogeny. Crustacean issues. V.1. Rotterdam: Balkema, 1983. P. 105-119.
5. Полтаруха О.П. Усонogie раки (Cirripedia Thoracica) Вьетнама и их значение в сообществах обрастания. / О.П. Полтаруха, А.Ю. Звягинцев. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008, 335 с.
6. Полтаруха О.П. Глубоководные усонogie раки (Cirripedia, Thoracica) южного Вьетнама // Биология моря. 2010. Т. 36. №1. С. 17-25.
7. Полтаруха О.П. К фауне усоногих раков (Cirripedia, Thoracica) прибрежных вод южного Вьетнама // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел Биологический. 2013. Т. 118. Вып. 1. С. 20-31.
8. Foster B.A. Shallow water barnacles from Hong Kong // Proceedings of the First International Marine Biology Workshop: The Marine Flora and Fauna of Hong Kong and Southern China. Hong Kong: Hong Kong University Press, 1980. P. 207-232.
9. Utinomi H. Cirriped Crustacea / H. Utinomi, T. Kikuchi // Fauna and Flora of the Sea around the Amakusa Marine Biological Laboratory. 1966. Part VI. P. 1-11.
10. Laguna J. Systematics, ecology and distribution of Barnacles (Cirripedia; Thoracica) of Panama // A thesis submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree master of science in oceanography. San Diego. University of California, 1985. 235 p.
11. Зевина Г.Б. Усонogie раки (Cirripedia, Thoracica) бентоса Баренцева и Карского морей / Г.Б. Зевина, О.П. Полтаруха // Современный бентос Баренцева и Карского морей. Апатиты: Изд-во ММБИ КНЦ РАН, 2000. С. 94-114.
12. Полтаруха О.П. К вопросу о нахождении *Chthamalus montagu* Southward и *Chthamalus stellatus* (Poli) (Cirripedia: Chthamalidae) на литорали Черного моря / О.П. Полтаруха, Е.А. Шалаева // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел Биологический. 1998. Т. 103. Вып. 3. С. 27-33.
13. Зевина Г.Б. Усонogie раки (Crustacea: Cirripedia) Черного моря / Г.Б. Зевина, О.П. Полтаруха // Бюллетень московского общества испытателей природы. Отдел Биологический. 1999. Т. 104. Вып. 1. С. 30-39.
14. Полтаруха О.П. Свободноживущие усонogie ракообразные и фасетотекты / О.П. Полтаруха, О.М. Корн, Е.А. Пономаренко

// Биота российских вод Японского моря. Т. 5. Владивосток: Дальнаука, 2006. 154 с.

15. Тарасов Н.И. Усоногие раки (Cirripedia Thoracica) морей СССР / Н.И. Тарасов, Г.Б. Зевина // Фауна СССР. Ракообразные. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1957. Т. 6. Вып. 1. 268 с.

16. Мемми М. Ревизия *Lepas anatifera* (Crustacea, Cirripedia) // Зоологический журнал. 1982. Т. 61. Вып. 8. С. 1165-1170.

17. Мэмми М. Новые виды рода *Lepas* (Cirripedia, Crustacea) // Зоологический журнал. 1982. Т. 61. Вып. 9. С. 1322-1329.

18. Зевина Г.Б. *Altiverruca beringiana* sp. n. (Crustacea, Cirripedia) — первое нахождение Verrucomorpha в Бореальной Пацифике / Г.Б. Зевина, С.В. Галкин // Зоологический журнал. 1992. Т. 71. Вып. 8. С. 140-144.

19. Cornwall I.E. Cirripedia // Canadian Pacific Fauna 10. Arthropoda. 10 e. Cirripedia. Ottawa: Fisheries Research Board of Canada, 1955. 49 p.

20. Henry D.P. The barnacles of the *Balanus amphitrite* complex (Cirripedia, Thoracica) / D.P. Henry, P.A. McLaughlin // Zoologische Verhandelingen. Leiden, 1975. V. 141. 254 p.

21. Henry D.P. The recent species of *Megabalanus* (Cirripedia: Balanomorphia) with special emphasis on *Balanus tintinnabulum* (Linnaeus) sensu lato / D.P. Henry, P.A. McLaughlin // Zoologische Verhandelingen. Leiden, 1986. V. 235. P. 3-69.

22. Yamaguchi T. Taxonomic studies on some fossil and recent Japanese Balanoidea // Transactions Proceedings of Palaentological Society of Japan. 1977. №107-108. P. 135-201.

23. Зевина Г.Б. Усоногие раки подотряда Lepadomorpha Мирового океана. Часть II. Л.: Наука, 1982. 223 с.

24. Pitombo F.B. Phylogenetic analysis of the Balanidae (Cirripedia, Balanomorphia) // Zoologica Scripta. 2004. V. 33. №3. P. 261-276.

25. Полтаруха О.П. Атлас-определитель усоногих раков (Cirripedia Thoracica) надсемейства Chthamaloidea

Мирового океана. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2006. 198 с.

26. Зевина Г.Б. Каталог фауны обрастания в Мировом океане. Т. 1. Усоногие раки. Гидроиды. Мшанки. Моллюски. / Г.Б. Зевина, В.А. Карпов, О.П. Полтаруха, А.А. Кубанин, Е.А. Никулина, О.Г. Резниченко, И.С. Рогинская, И.Н. Солдатова, Е.А. Цихон-Луканина, С.Ф. Чаплыгина. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004. 220 с.

27. Young P.S. Deep-sea Cirripedia Thoracica (Crustacea) from the Northeastern Atlantic collected by French expeditions // Zoosystema. 2001. V. 23. №4. P. 705-756.

28. Jones D.S. A checklist of the Cirripedia of the South China Sea / D.S. Jones, M.A. Hewitt, A. Sampley // The Raffles Bulletin of Zoology. 2000. V. 8. P. 233-309.

29. Young P.S. Revision of the Verrucidae (Crustacea, Cirripedia) from the Atlantic Ocean studied by Abel Gruvel (Travailleur and Talisman scientific expeditions) // Zoosystema. 2002. V. 24. №4. P. 771-797.

30. Poltarukha O.P. Barnacles (Cirripedia, Thoracica) of the Northeast Atlantic / O.P. Poltarukha, G.B. Zevina // Biogeography of the North Atlantic seamounts. Moscow: KMK Scientific Press Ltd, 2006. P. 162-176.

31. Полтаруха О.П. Находки усоногих раков (Cirripedia: Thoracica) в глубоководном обрастании искусственных субстратов // Биология моря. 2010. Т. 36. №6. С. 455-459.

32. Calman W.T. On barnacles of the genus *Scalpellum* from deep-sea telegraph-cables // Annals and Magazines of Natural History. 1918. Ser. 9. №1. P. 96-174.

33. Calman W.T. On barnacles of the genus *Megalasma* from deep-sea telegraph-cables. // Annals and Magazines of Natural History. 1919. Ser. 9. №24. P. 361-374.

O.P. Poltarukha

PROPORTION OF OBLIGATE SYMBIOTIC AND FREE-LIVING SPECIES OF BARNACLES (CIRRIPIEDIA, THORACICA) IN DIFFERENT VERTICAL AND LATITUDINAL ZONES OF THE WORLD OCEAN

On an example of various areas of the World Ocean, mainly Northeast Atlantic and South China Sea, the proportion of obligate symbiotic and free-living species of barnacles in faunae of different vertical and latitude zones was analyzed. It is shown that in barnacle fauna of littoral, subtidal and bathyal zones the share of obligate symbiotic species increases in a direction from cold and midlatitudes to tropics and reaches the maximum values in tropics of Indo-West Pacific whereas in abyssal fauna such law isn't shown. At the same time, in barnacle fauna of littoral and subtidal zones the share of fouling species decreases in a direction from cold and midlatitudes to tropics, whereas in the bathyal and abyssal zones such law isn't shown. Noted laws reflect the big complexity of tropical coastal benthic ecosystems in comparison with those of the moderate and cold waters.

Key words: barnacles, obligate symbionts, Northeast Atlantic, South China Sea, littoral, subtidal, bathyal, abyssal

Особенности КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ **СТОЧНЫХ ВОД** молочной промышленности с использованием ФИЛЬТРАЦИОННОГО ОСАДКА СВЕКЛОСАХАРНОГО производства

Экспериментально обосновано применение в качестве сорбента в процессе реагентной очистки сточных вод молокозаводов фильтрационного осадка свеклосахарного производства после его соответствующей подготовки. Проведен анализ факторов, влияющих на эффективность данного метода. Установлена связь между физико-химическими особенностями загрязнений, присутствующих в сточной воде, и процессами, происходящими при реагентной очистке. Проведенные исследования позволяют расширить область утилизации фильтрационного осадка.

Введение

Пищевая промышленность является одним из самых крупных потребителей пресной воды, а сточные воды (СВ) относятся к числу наиболее загрязненных. СВ предприятий молочной промышленности содержат значительное количество органических загрязнителей (белки, жиры, углеводы). Их состав зависит от профиля и производительности предприятия, особенностей технологического процесса. Эти воды, сброшенные без надлежащей очистки в водоемы, могут привести к массовой гибели гидробионтов, что обусловлено уменьшением количества растворенного кислорода, расходуемого на окисление органических компонентов.

В настоящее время к одной из приоритетных задач в области защиты окружающей среды относится поиск эффективных и экологически безопасных технологий очистки СВ. Перспективным направлением является технология, основанная на использовании сорбентов. Очевидно, что наиболее перспективно их изготавливать из местных бытовых или

промышленных отходов, в результате чего одновременно будут решаться вопросы переработки и утилизации образующихся отходов производства и потребления [1].

Авторами статьи предлагается использовать фильтрационный осадок свеклосахарного производства после соответствующей подготовки в качестве сорбента в процессе очистки СВ молокозаводов.

Материалы и методы исследования

Сахарные заводы Российской Федерации ежегодно перерабатывают 25–26 млн. т сахарной свеклы, и кроме основной продукции – сахара, получают около 24–24,5 млн. т вторичных ресурсов в виде свекловичного жома – 21–22 млн. т, мелассы – 1,1–1,2 млн. т и фильтрационного осадка – 2,5 млн. т, который утилизируется в меньшем объеме, чем остальные виды образующихся вторичных ресурсов. Утилизацию фильтрационного осадка осуществляют, в основном, внесением в почву для нейтрализации и улучшения структуры почв, использованием для производства местных строительных и асфальтобетонных материалов, а также для укрепления грунтов при строительстве автомобильных дорог и т.п.

Фильтрационный осадок образуется при взаимодействии несахаров диффузионного сока с известью и диоксидом углерода в количестве 10...12 % к массе перерабатываемой свеклы и содержит 75...80 % CaCO_3 и 20...25 % органических и минеральных несахаров, в том числе азотистых и безазотистых органических соединений (белки, пектиновые

С.Б. Зуева*,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Инженерная экология и техногенная безопасность», ФГБОУ ВПО Воронежский государственный инженерный технологический

* Адрес для корреспонденции: sveta@zz.vrn.ru

вещества, кальциевые соли щавелевой, лимонной, яблочной и других кислот, сапонины, минеральные вещества и др.) [2, 3].

В ходе проведенных исследований и на основании литературных данных определены физико-механические свойства фильтрационного осадка (табл. 1).

Установлено [4], что фильтрационный осадок, обожженный при температуре 580-600 °С в течение 30 мин, можно использовать в качестве сорбента, т.к. в этих условиях содержащиеся в нем органические вещества не сгорают до конечных продуктов, а подвергаются обугливаю. В результате образуется тонкодисперсный порошок черного цвета, состоящий из частиц CaCO_3 , покрытых углеродными частицами



Обожженный осадок обладает свойствами сорбента и коагулянта одновременно, т.к. СаО является сильным электролитом, вызывающим коагуляцию коллоидных систем. Очистку по взвешенным веществам можно объяснить протеканием сорбционно-коагуляционных процессов.

Результаты экспериментов показывают принципиальную возможность использования обожженного фильтрационного осадка для очистки СВ молочной промышленности совместно с традиционными коагулянтами и флокулянтами.

При использовании в качестве коагулянтов солей алюминия и железа в результате реакции гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды железа и алюминия, которые сорбируют на развитой хлопьевидной поверхности взвешенные, мелкодисперсные и коллоидные вещества и при благоприятных гидродинамических условиях оседают на дно отстойника, образуя осадок [5, 6].

Эффективность реагентного способа очистки СВ, в частности с использованием коагулянтов, можно повысить, установив более строгий контроль за расходом реагентов, параметрами перемешивания, а также физико-химическими характеристиками загрязняющих веществ (их размера и заряда, характеризующегося ζ -потенциалом).

С целью изучения процесса коагуляционной очистки СВ молокозавода был проведен ряд экспериментов по определению ζ -потенциала и размера образующихся агломератов в зависимости от дозы и вида реагента. В СВ добавляли 10, 20, 30 мкл/дм³ 10 % раствора сульфата алюминия и флокулянта «АКВА-АУРАТ™30», 0,05 г/дм³ сорбента, полученного при обжиге фильтрационного осадка, и проводили перемешивание с помощью про-

И.Н. Матющенко,
старший преподаватель кафедры «Инженерная экология и техногенная безопасность», ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий

Е.О. Ноздрин,
студент, ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий

пеллерной мешалки при разной продолжительности и скорости перемешивания. Через 90 мин отстаивания в пробах измеряли содержание взвешенных веществ, жира, хлоридов, размер образующихся хлопьев и величину ζ -потенциала.

Результаты измерения ζ -потенциала и размера образующихся хлопьев в СВ представлены в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты эксперимента, добавление в СВ сульфата алюминия способствовало увеличению плотности, интенсивности формирования крупных конгломератов и соответствующему увеличению размеров образующихся частиц. Микроко-

Таблица 1

Свойства фильтрационного осадка

Наименование показателя	Величина
Влажность после вакуум-фильтра, %	50...65
Истинная плотность, кг/м ³	2200...2750
Насыпная плотность, кг/м ³	600...1300
Зерновой состав, %, по массе не менее:	
мельче 1,25 мм	100
мельче 0,315 мм	94
мельче 0,071 мм	72
Удельная поверхность частиц, м ² /кг	750
Угол естественного откоса, °	50...60
Коэффициент внутреннего трения	0,56
внешнего трения	0,53

Таблица 2

Влияние дозы и вида реагента на процесс коагуляции взвешенных веществ в сточной воде

Реагент		ζ -потенциала, мВ	Размер хлопьев, мкм
Исходная сточная вода		-15,9	3,54
Сточная вода + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	100 мкл/100 см ³	-9,4	480
	300 мкл/100 см ³	-2,6	1650
	500 мкл/100 см ³	2,47	890
Сточная вода + «АКВА-АУРАТ™30»	50 мкл/100 см ³	-8	560
	100 мкл/100 см ³	-5,24	2380
	400 мкл/100 см ³	10,2	910
Сорбент	0,5 г/100 см ³	-17,7	0,51
Сточная вода + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + сорбент	100 мкл/100 см ³	-8,45	2140
Сточная вода + «АКВА-АУРАТ™30» + сорбент	100 мкл/100 см ³	-2,27	3450

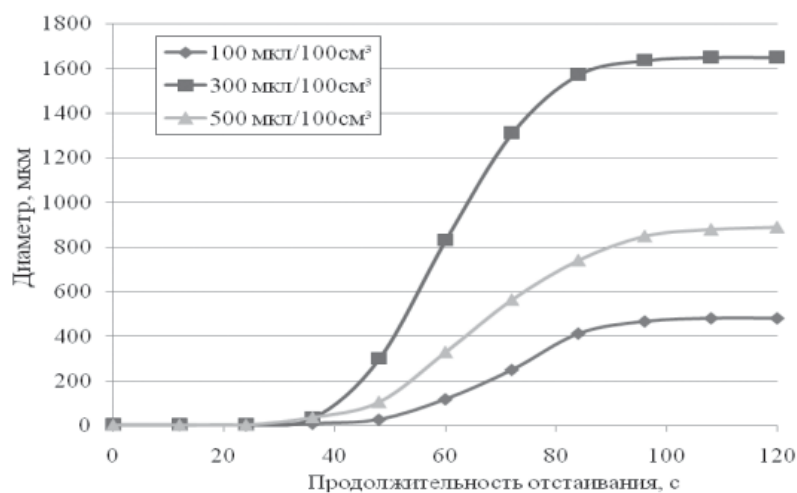


Рис. 1. Кинетика коагуляции частиц дисперсной фазы сточной воды молокозавода в зависимости от дозы сульфата алюминия.

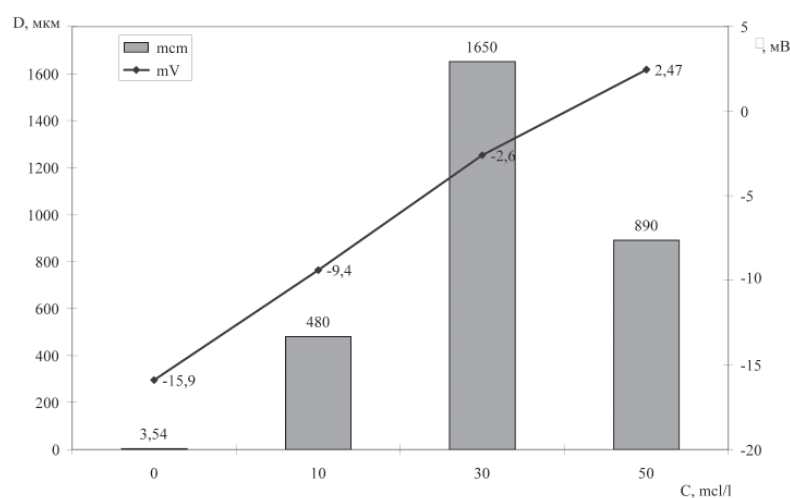


Рис. 2. Влияние дозы сульфата алюминия на ζ-потенциал и размер образующихся хлопьев.

пирование проб СВ показало, что при введении в СВ молочного завода коагулянта в дозе 100 мкл/100 см³ средний диаметр образовавшихся хлопьев составил 480 мкм, тогда как введение 300 мкл/см³ коагулянта способствовало увеличению частиц до 1650 мкм. Последующее увеличение дозы коагулянта, продолжительности и интенсивности перемешивания приводило к разрыхлению конгломератов и фрагментированию с последующим образованием более мелких частиц (890 мкм). Максимальная скорость седиментации наблюдалась при введении 300 мкл/см³ сульфата алюминия. Кинетика роста хлопьев представлена на рис. 1.

Результаты измерения величины ζ-потенциала образующихся в результате коагуляции хлопьев представлены на рис. 2. При величине ζ-потенциала, близкой к нулю, коагуляция проходит с максимальной интенсивностью (размер образующихся хлопьев максимален), состояние коллоидной сис-

темы в этом случае близко к изоэлектрическому.

Для повышения эффективности очистки СВ от растворенных примесей и увеличения скорости осаждения проведены эксперименты по изучению совместного использования сульфата алюминия и сорбента, полученного из отхода сахарной промышленности.

Результаты исследований показали, что средний диаметр частиц полученного сорбента составил 505 нм, а величина ζ-потенциала его поверхности в дистиллированной воде – 17,7 мВ. При совместном добавлении фильтрационного осадка и коагулянта (дозой 100 мкл/100 см³) ζ-потенциал СВ изменяется до -8,45 мВ (рис. 3, 4).

Закключение

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

При введении коагулянта максимальный эффект очистки СВ по таким показателям, как содержание взвешенных веществ, жиров, хлоридов соответствует изоэлектрической точке, при которой ζ-потенциал образующихся хлопьев близок к нулю.

Совместное использование сорбента и сульфата алюминия (предварительное введение в СВ сорбента, а затем сульфата алюминия) позволяет повысить величину ζ-потенциала и эффект очистки практически в два раза. Частицы сорбента играют роль дополнительных центров конденсации продуктов гидролиза, что способствует ускорению коагуляции, утяжеляются хлопья коагулированной взвеси, увеличивается их гидравлическая

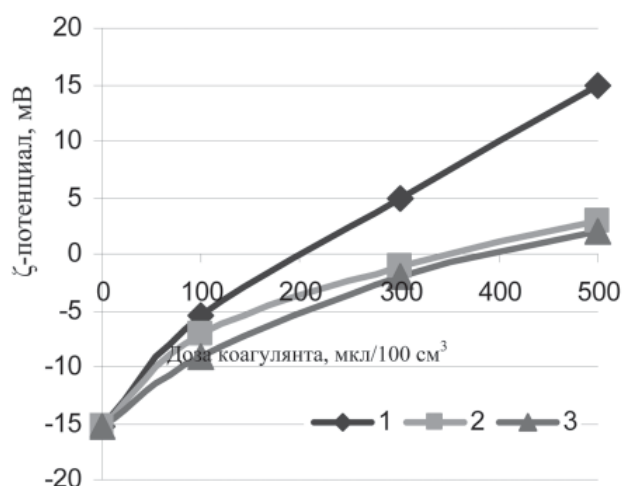


Рис. 3. Влияние добавления фильтрационного осадка на величину ζ-потенциала: 1 – сточная вода + 10 %-й $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – сточная вода + фильтрационный осадок (0,05 г/дм³) + 10 %-й $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 3 – сточная вода + фильтрационный осадок (0,05 г/дм³) + 10 %-й «АКВА-АУРАТ™30».

крупность. С другой стороны, из СВ сорбируются растворенные примеси, повышается степень очистки и облегчаются условия коагуляции.

Как показали результаты экспериментов, при совместном использовании предлагаемого сорбента и флокулянта скорость осаждения увеличивается в 8-10 раз за счет утяжеления хлопьев. Образуется более плотный осадок, объем которого в 1,5–2 раза меньше, чем объем осадка, образующегося при осаждении хлопьев при добавлении только флокулянта.

Таким образом, проведенные исследования иллюстрируют процесс коагуляции частиц дисперсной фазы и позволяют расширить область утилизации фильтрационного осадка свеклосахарного производства.

Литература

1. Завьялов В.С. Сорбционная емкость материалов по отношению к нефтепродуктам // Экология и промышленность России. 2006. № 8. С. 7-9.
2. Савостина О.А. Отходы сахарного производства / О.А. Савостина, Е.Б. Крицкая // Успехи современного естествознания. 2008. № 7. С. 137-139
3. Кирейчева Л.В. Отходы сахарного производства и их использование в сельском хозяйстве / Л.В. Кирейчева, А.А. Славянский, Л.Н. Пузанова // Сахар. 2009. № 10. С. 48-49.
4. Свергузова Ж.А. Использование дефеката при очистке сточных вод молокоперерабатывающих заводов и автозаправочных станций / Ж.А. Свергузова, А.М. Бладырева // Экология и промышленность России. 2008. № 6. С. 10-13.

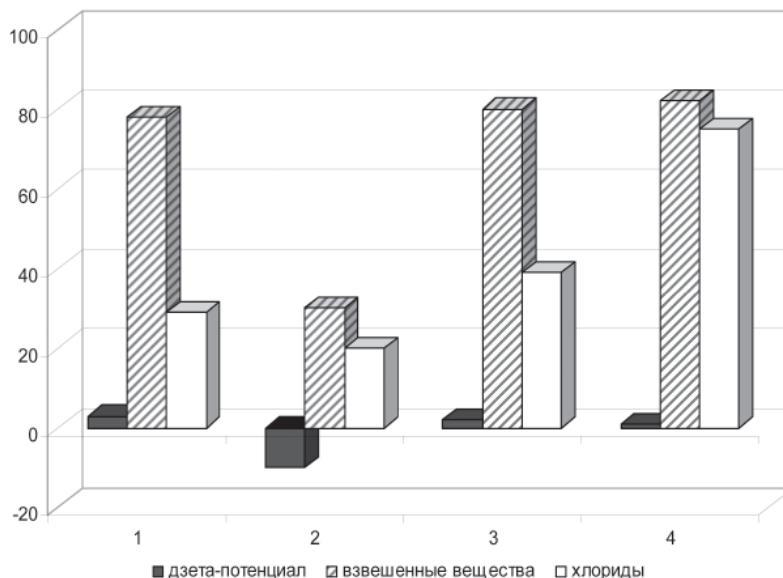


Рис. 4. Влияние способа введения коагулянта и сорбента на величину ζ -потенциала и эффект очистки сточной воды: 1 – сточная вода + 30 мкл 10 %-ого $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – сточная вода + сорбент ($0,05 \text{ г/дм}^3$); 3 – суспензия (сорбент ($0,05 \text{ г/дм}^3$) + 30 мкл 10 %-ного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) + сточная вода; 4 – сточная вода + сорбент ($0,05 \text{ г/дм}^3$) + 30 мкл 10 %-ного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Ключевые слова:

молочная
промышленность,
сточные воды,
методы очистки
сточных вод,
фильтрационный
осадок
свеклосахарного
производства

5. Кульский Л.А. Физико-химические основы очистки воды коагуляцией / Л.А. Кульский, А.М. Когановский, И.Т. Горонковский, М.А. Шевченко. Киев: Издательство АН УССР, 1950. 108 с.
6. Дикаревский В.С. Отведение и очистка производственных сточных вод / В.С. Дикаревский, А.М. Курганов, А.П. Нечаев, М.И. Алексеев. М.: Стройиздат, 2006. 224 с.

S.V. Zueva, I.N. Matyushchenko, E.O. Nozdrina

COAGULATION WASTEWATER TREATMENT OF DAIRY INDUSTRY USING FILTER SEDIMENTS OF SUGAR BEET PRODUCTION

Filter sediments of sugar beet production after special treatment were used as sorbents in reagent treatment of dairy industry. The factor influence on the process has been carried out. The dependence between

physical-chemical characteristics of contaminants present in waste water and the processes occurring in the reagent purification has been found. The studies can extend the area where filter sediments might be implemented.

Key words: dairy industry, waste water, waste water treatment methods, filter sediments of sugar beet production

Вычисление **БИОХИМИЧЕСКОЙ ПОТРЕБНОСТИ** в КИСЛОРОДЕ и СКОРОСТИ БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ (НОВЫЕ ФОРМУЛЫ)

На основе аналитического решения модифицированной системы уравнений Стритера–Фелпса предложены формулы для вычисления биохимической потребности в кислороде и коэффициента скорости биохимического окисления.

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

До настоящего времени для вычисления биохимической потребности в кислороде и константы неконсервативности рекомендуются (например, [2]) формулы (условно назовём их «старыми»), выведенные на основе классической системы Стритера–Фелпса [3]:

$$БПК = L_0 = \frac{X_T^2}{2X_T - X_{2T}}, \quad (1)$$

$$k_1 = \frac{1}{T} \ln \frac{X_T}{X_{2T} - X_T}.$$

Здесь T — время (период) инкубации пробы воды, помещенной в затемненную склянку с притертой пробкой при температуре 20 °С;

L_0 — БПК на начальный момент времени (т.е. на момент изъятия пробы из водного объекта);

k_1 — константа неконсервативности (в классической системе Стритера–Фелпса), характеризующая скорость процесса окисления;

X_T и X_{2T} — биохимическое потребление кислорода за периоды времени T и $2T$, соответственно (т.е. $БПК_T$ и $БПК_{2T}$).

Вывод формул (1), а также обсуждение возможности их применения в практике мониторинга водных объектов можно найти, например, в [4–6]. В работе [7] отмечен существенный недостаток классической системы Стритера–Фелпса, обусловленный отсутствием обратной связи между скоростью окисления ОВ и концентрацией РК. Было показано, что классическая система Стритера–Фелпса может приводить к физически некорректным решениям, в которых дефицит РК превышает концентрацию кислородного насыщения, а концентрация РК становится отрицательной величиной, что физически невозможно [7]. Для устранения этого недостатка была предложена «модифицированная система Стритера–Фелпса» [7]:

Введение

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) характеризует величину органических веществ (ОВ), содержащихся в единице объема воды, т.е. концентрацию ОВ. Особенность БПК в том, что ее физическая размерность равна размерности концентрации растворенного кислорода (РК), а ее величина не имеет ничего общего с реальной концентрацией РК. Действительно, максимально возможная концентрация растворенного в воде кислорода (концентрация насыщения) при атмосферном давлении не превышает 14,6 мг/л, в то время как БПК может принимать значения на порядок больше. Например, БПК сточных вод может составлять 200 мг O_2 /л и более. Величина БПК равна виртуальной концентрации кислорода, который требуется для полного окисления ОВ, содержащихся в единице объема воды. БПК следует рассматривать как универсальный измеритель степени загрязнения воды смесью ОВ, причем эта смесь может содержать одновременно десятки видов различных ингредиентов. Например, в источниках водоснабжения г. Москвы обнаружено более 120 видов ОВ [1]. Именно поэтому разработка новых, более точных способов определения БПК и скорости биохимического окисления становится особенно актуальной.

*Адрес для корреспонденции: gotov44@mail.ru

$$\begin{aligned}\frac{dL}{dt} &= -k_1 L, \\ \frac{dC}{dt} &= -k_1 L + k_2 (C_s - C), \\ k_1 &= k_0 \cdot \frac{C}{C_s}.\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь t — время; L — концентрация растворённого ОВ, выраженная в кислородных единицах (масса РК, которая потребовалась бы для полной нейтрализации содержащейся в единице объёма растворённой органики); C_s — концентрация РК при 100 % насыщении, C — текущая концентрация РК; k_0 и k_2 — константы, характеризующие скорость биохимического окисления и скорость реэрации, соответственно.

Модифицированная система (2) получается из классической системы Стритера–Фелпса [3] добавлением третьего уравнения. Это уравнение отражает гипотезу, состоящую в том, что k_1 — не константа, а величина, пропорциональная безразмерной концентрации растворённого в воде кислорода.

В классической системе Стритера–Фелпса (т.е. при $k_1 \equiv k_0 = \text{const}$) решение имеет вид:

$$L(t) = L_0 e^{-k_1 t},$$

$$C(t) = \frac{-k_1 L_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + C_s (1 - e^{-k_2 t}) + C_0 e^{-k_2 t}$$

при $k_1 \neq k_2$

$$C(t) = C_0 e^{-k_1 t} + C_s (1 - e^{-k_1 t}) - L_0 k_1 t e^{-k_1 t}$$

при $k_1 = k_2$.

Здесь $L(0) = L_0$, $C(0) = C_0$ — начальные условия.

Отсутствие связи между скоростью окисления и концентрацией РК (3-е уравнение системы (2)) позволяет последовательно интегрировать вначале первое уравнение, а затем второе — после подстановки в него решения первого. Таким образом, недостаток классической системы Стритера–Фелпса оказался одновременно и достоинством, облегчающим получение простого аналитического решения, на основе которого были выведены формулы (1). Однако это «простое решение» имело ограниченную область применения, поскольку в некоторой области параметров, как было показано в [7], оно приводило к физически некорректному результату.

Добавление третьего уравнения усложняет решение системы, в частности, при определении БПК и k_1 . При выводе формул (1) на основе классической системы Стритера–Фелпса требовалось решение только первого уравнения (второе уравнение можно временно не учитывать). При добавлении третьего уравнения требуется уже решать всю систему.

Для вывода новых (более совершенных) формул по определению БПК и k_1 (альтернативных формулам (1)) необходимо найти решение системы (2) при $k_2 = 0$ (т.е. в отсутствии аэрации водного объема). Такой режим биохимического окисления органики реализуется в водоеме или речном русле, покрытом льдом, а также в лабораторной колбе с притертой пробкой. При $k_2 = 0$ система (2) примет вид:

$$\begin{aligned}\frac{dL}{dt} &= -k_1 L, \\ \frac{dC}{dt} &= -k_1 L, \\ k_1 &= k_0 \cdot \frac{C}{C_s}.\end{aligned}\quad (3)$$

Найдём её решение при начальных условиях

$$C(0) = C_s, L(0) = L_0 \quad (4)$$

Первое начальное условие соответствует полному насыщению воды растворённым кислородом, которое в соответствии с методикой [8] требуется выполнить перед герметизацией колбы с пробой воды, взятой на анализ биохимического потребления. Полное насыщение РК достигается тем, что колбу с водой несколько раз встряхивают, а затем некоторое время выжидают, пока выйдут пузырьки воздуха, иначе возможно перенасыщение объема воды кислородом. Второе начальное условие отражает равенство начальной концентрации растворённой органики биохимической потребности в кислороде $L(0) = L_0 = \text{БПК}$. Величины L_0 и k_0 являются неизвестным — они находятся по двум измерениям концентраций РК $C(t_1)$ и $C(t_2)$.

Аналитическое решение системы (3)-(4) имеет вид:

$$L(t) = \frac{(L_0 - C_s)L_0}{L_0 - \exp(k_0 t (C_s - L_0)/C_s)} \text{ при } L_0 \neq C_s; \quad (5)$$

$$L(t) = \frac{C_s}{1 + k_0 t} \text{ при } L_0 = C_s. \quad (6)$$

$$C(t) = L(t) + C_s - L_0 \text{ при любом } L_0. \quad (7)$$

Напомним, что непосредственно измеряемой величиной в гидрохимическом анализе является $C(t)$ (концентрация РК). Величина L_0 (начальное значение БПК) и значение k_0 (коэффициент скорости биохимического окисления) являются априори неизвестными. Очевидно, что для определения двух неизвестных параметров (L_0 и k_0) требуются два значения $C(t)$ (два гидрохимических измерения), соответствующих двум различным промежуткам времени t_1 и t_2 . С математической точки зрения задача может быть решена при произвольной паре значений t_1, t_2 , однако в вычислительном плане удобно, когда отношение этих величин кратно целому числу, не равному единице — например, 2. Тогда удобно обозначить $t_1 = T, t_2 = 2T$, и вынести переменную в нижний индекс:

$$\begin{aligned} C(t_1) &= C(T) = C_T, \\ C(t_2) &= C(2T) = C_{2T}, \\ L(t_1) &= L(T) = L_T, \\ L(t_2) &= L(2T) = L_{2T} \end{aligned} \quad (8).$$

Значение $БПК_T$ (т.е. биохимического потребления кислорода за период времени T) определяется как разность между концентраций растворённого кислорода на начальный и конечный моменты времени:

$$БПК_T = X_T = C_0 - C_T. \quad (9)$$

Наиболее распространённой в практике гидрохимического анализа вод является период инкубации $T = 5$ сут. Соответствующая этому периоду величина обозначается как X_5 или $БПК_5$ (в англоязычной литературе BOD_5).

Следует отметить, одна и та же аббревиатура «БПК» (« BOD ») в зависимости от наличия или отсутствия нижнего индекса обозначает различные понятия. Нижний индекс, обозначаемый символом или числом, указывает на продолжительность периода биохимического потребления. Если есть нижний индекс при аббревиатуре «БПК» (« BOD »), то имеем дело с биохимическим потреблением кислорода за указанный период. Если нижнего индекса при аббревиатуре «БПК» (« BOD ») нет, то имеем дело с биохимической потребностью, которая никак не ограничена во времени.

К сожалению, в научных статьях по мониторингу водных объектов часто происходит путаница в обозначениях (и понятиях), когда пишут $БПК$ (BOD), что обозначает «потребность в кислороде», а подразумевают $БПК_5$

(BOD_5), что обозначает «потребление кислорода за 5 сут). Подобная «небрежность» недопустима о чём уже упоминалось в наших публикациях [4–6].

Биохимическое потребление кислорода и концентрация органического вещества связаны балансовым соотношением:

$$БПК_T = X_T = L_0 - L_T. \quad (10)$$

С использованием обозначений (8) и учетом соотношений (9)-(10) решение (5) преобразуем к виду:

$$\frac{(C_s - X_T) \cdot L_0}{(L_0 - X_T) \cdot C_s} = \exp\left(\frac{k_0 \cdot (C_s - L_0) \cdot T}{C_s}\right). \quad (11)$$

Составим систему уравнений для нахождения двух неизвестных величин L_0 и k_0 .

С этой целью в дополнение к уравнению (11), представляющем решение (5) при аргументе T , запишем для момента времени $2T$:

$$\frac{(C_s - X_{2T}) \cdot L_0}{(L_0 - X_{2T}) \cdot C_s} = \exp\left(\frac{k_0 \cdot (C_s - L_0) \cdot 2T}{C_s}\right). \quad (12)$$

Для нахождения значения L_0 исключим из системы уравнений (11)-(12) переменную k_0 . С этой целью возведем обе части равенства (11) в квадрат и разделим на (12):

$$\frac{(C_s - X_T)^2 (L_0 - X_{2T}) \cdot L_0}{(L_0 - X_T)^2 (C_s - X_{2T}) \cdot C_s} = 1.$$

После несложных преобразований получаем квадратное уравнение относительно L_0 :

$$L_0^2 (X_T^2 - 2X_T + X_{2T}) - L_0 (X_T^2 \cdot X_{2T} - 2X_T + X_{2T}) + X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_s) = 0. \quad (13)$$

Нетрудно убедиться, что одним из арифметических корней квадратного уравнения (13) является $L_0 = C_s$. Действительно, подстановка значения $L_0 = C_s$ в равенство (13) обращает его в тождество. Подчеркнём, что этот корень в данном случае не является физическим, поскольку использованное при выводе этого уравнения соотношение (5) получено в предположении $L_0 \neq C_s$. Тем не менее, наличие известного арифметического корня $L_0 = C_s$ позволяет понизить степень уравнения, используя теорему Виета, разделив левую часть уравнения (13) на двучлен $(L_0 - C_s)$:

$$L_0 (X_T^2 - 2X_T + X_{2T}) - X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_s) = 0. \quad (14)$$

Разрешая равенство (14) относительно L_0 получим:

$$L_0 = \frac{X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_S)}{X_T^2 - 2X_T C_S + X_{2T} C_S}. \quad (15)$$

Из равенства (5) выразим k_0 как функцию L_0

$$k_0 = \frac{C_S}{T(C_S - L_0)} \ln \left(\frac{L_0(C_S - X_T)}{L_0 - X_T} \right).$$

С учетом (15) имеем:

$$k_0 = \frac{C_S \cdot (X_T^2 - 2C_S X_T + C_S X_{2T})}{T \cdot (C_S - X_T) \cdot (X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T})} \ln \left(\frac{X_T \cdot (C_S - X_{2T})}{C_S \cdot (X_{2T} - X_T)} \right) \quad (16)$$

Напомним, что формулы (15) и (16) выведены на основе решения (5), справедливо при $L_0 \neq C_S$.

Найдём теперь значения k_0 и соотношение между аргументами X_T и X_{2T} в частном случае, когда $L_0 = C_S$ (решение (6)). С этой целью запишем решение (6) для двух дискретных значений L_T и L_{2T} , имея в виду, что

$$L_T = L_0 - X_T, \quad L_{2T} = L_0 - X_{2T}, \quad L_0 = C_S :$$

$$C_S - X_T = \frac{C_S}{1 + k_0 T},$$

$$C_S - X_{2T} = \frac{C_S}{1 + k_0 2T}.$$

Разрешая оба равенства относительно k_0 и приравнявая их правые части, получим соотношение между аргументами X_T и X_{2T} , которые должны выполняться при $L_0 = C_S$

$$X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T} = 0. \quad (17)$$

Таким образом, если в результате гидрохимического анализа окажется, что выполняется равенство (17), то биохимическая потребность в кислороде и коэффициент скорости биохимического потребления, соответственно, равны:

$$L_0 = C_S, \quad k_0 = \frac{X_T}{T(C_S - X_T)} \text{ при}$$

$$X_{2T}(C_S + X_T) - 2C_S X_T = 0 \quad (18)$$

Если же равенство (17) не выполняется, то следует использовать следующие формулы:

$$L_0 = \frac{X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_S)}{X_T^2 - 2X_T C_S + X_{2T} C_S},$$

$$k_0 = \frac{C_S \cdot (X_T^2 - 2C_S X_T + C_S X_{2T})}{T \cdot (C_S - X_T) \cdot (X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T})} \ln \left(\frac{X_T \cdot (C_S - X_{2T})}{C_S \cdot (X_{2T} - X_T)} \right) \quad (19)$$

(соотношения (19) справедливы при

$$X_{2T}(C_S + X_T) - 2C_S X_T \neq 0).$$

Выполнение условия

$$X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T} = 0$$

означает, что концентрация легкорастворимой органики в исходной пробе воды равна (в кислородных единицах) концентрации кислородного насыщения, т.е. $L_0 = C_S = 9 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует температуре воды 20°C (как положено по методике [2]).

Нетрудно проверить, что соотношения (19) переходят в (18) при

$$X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T} \rightarrow 0.$$

В завершение следует отметить, что формулы (18) (19) могут быть обобщены на случай произвольного значения начальной концентрации растворённого кислорода следующим образом

$$L_0 = C_0, \quad k_0 = \frac{X_T}{T \cdot (C_0 - X_T)}$$

$$\text{при } X_T X_{2T} - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T} = 0. \quad (20)$$

$$L_0 = \frac{X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_0)}{X_T^2 - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T}},$$

$$k_0 = \frac{C_S \cdot (X_T^2 - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T})}{T \cdot (C_0 - X_T) \cdot (X_T X_{2T} - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T})} \ln \left(\frac{X_T \cdot (C_0 - X_{2T})}{C_0 \cdot (X_{2T} - X_T)} \right)$$

$$\text{при } X_T X_{2T} - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T} \neq 0. \quad (21)$$

Действительно, те же рассуждения, которые были использованы при выводе формул (18)-(19) для случая $C_0 = C_S$, справедливы и для произвольного значения начальной концентрации растворённого кислорода C_0 . Формулы (20)-(21) могут быть использованы в случаях, когда по технологическим условиям удобней непосредственно измерить начальную концентрацию растворённого кислорода, чем искусственно доводить её до концентрации полного насыщения. Одним из возможных объектов приложения формул (20)-(21) является устройство для непрерывного измерения биохимического потребления кислорода, биохимической потребности в кислороде и скорости биохимического окисления [9].

Заключение

Полученные на основе решения модифицированной системы уравнений Стритера-Фелпса формулы (18)-(19) для вычисления биохимической потребности в кислороде и

коэффициента скорости биохимического окисления воды предлагаются в качестве альтернативы формулам (1), выведенным на основе классических уравнений Стритера–Фелпса. Новый способ вычисления БПК и k_0 с помощью формул (18)–(19) не требует дополнительных гидрохимических анализов — в качестве аргументов используются те же самые результаты гидрохимического анализа, а именно, значения биохимического потребления кислорода БПК_т и БПК_{зт} как и в «старых» формулах (1). Вычисления БПК и k_0 по новым формулам позволят расширить диапазоны измеряемых параметров и существенно упростить процесс подготовки проб воды в процессе инкубации (во многих случаях отпадёт необходимость разбавлять пробы чистой водой). Новые формулы гарантируют более точные значения БПК и k_0 , поскольку модифицированная система Стритера–Фелпса, предложенная в [7], более адекватно описывает процесс биохимического окисления, чем классическая, изложенная в [3].

Формулы (20) — (21) представляют интерес для случая произвольного значения начальной концентрации растворённого кислорода и могут быть использованы, в частности, в устройстве для непрерывного измерения биохимического потребления кислорода, биохимической потребности в кислороде и скорости биохимического окисления [9].

Автор благодарит А.А. Атавина, Л.В. Боеву, В.И. Данилова-Данильяна и А.М. Никанорова за ценные замечания и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-06-00002).

Литература

1. Данилов-Данильян В.И. Новые методы оценки биологической активности ксенобиотиков в водных объектах / В.И. Данилов-Данильян, С.В. Храменков, М.А. Чиганова, Г.М. Баренбойм и др. // Мат. конф. «Методы анализа и контроля качества воды»,

М.: Науч. совет РАН по аналит. химии, Эколого-аналитическая организация «Экоаналитика», Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2012. С. 5.

2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши // Под ред. канд. хим. наук Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: Росгидромет; Государственное учреждение «Гидрохимический институт», 2009. Ч. 1. 1044 с.

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

4. Готовцев А.В. О методике математической обработки результатов химического анализа вод // Вода: химия и экология, 2009. № 7. С. 30–34.

5. Готовцев А.В. БПК: как понимать, вычислять, применять / А.В. Готовцев, В.И. Данилов-Данильян, А.М. Никаноров // Методы оценки соответствия. 2010. №9. С. 10–15.

6. Готовцев А.В. Проблемы мониторинга БПК / А.В. Готовцев, В.И. Данилов-Данильян, А.М. Никаноров // Водные ресурсы. 2012. Т. 39. №5. С. 510–520.

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

8. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. Руководящий документ «РД 52.24.420-2006». Внесён в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР. 1.31.2006.02517 // Ростов-на-Дону: ГХИ, 2006. 19 с.

9. Готовцев А.В., Данилов-Данильян В.И., Никаноров А.М. Заявка на изобретение 201210307/15 МПК G01N33/16 «Способ и устройство для непрерывного измерения биохимического потребления кислорода, биохимической потребности в кислороде и скорости биохимического окисления». Дата подачи Заявки 30.01.2012. Дата публикации — 20.10.2012 на сайте ФИПС: <http://www.fips.ru>, раздел «Информационные ресурсы».

A.V. Gotovtsev

NEW FORMULAS FOR CALCULATIONS OF BIOCHEMICAL OXYGEN REQUIREMENT AND RATE COEFFICIENT OF BIOCHEMICAL OXIDATION

Formulas for calculations of biochemical oxygen requirement and rate coefficient of biochemical oxidation were proposed based on modified simultaneous equations of Streeter-Phelps.

Key words: biochemical oxygen requirement, biochemical oxygen consumption, rate coefficient of biochemical oxidation, water quality, mathematical modelings

Геохимия КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Приведены концентрации рудных и петрогенных элементов в кислых водах геотехногенных объектов трех месторождений. Высокие концентрации халькофильных элементов и железа объясняются процессами окисления сульфидных минералов, порообразующих элементов – сернокислотным выщелачиванием вмещающих пород. Выполнена термодинамическая оценка форм нахождения элементов в водах и минеральных равновесий.

Введение

В середине прошлого столетия Восточное Забайкалье было одним из основных центров золотодобычи в Советском Союзе. Разработка золоторудных месторождений остается наиболее активно развивающимся направлением горнорудной отрасли в регионе. В последние годы введено в эксплуатацию шесть рудных объектов, столько же находится в стадии подготовки к освоению. Минералого-геохимические особенности золоторудных месторождений, в частности, наличие мышьяковистых и сульфидных руд, образование кислых вод с высокими концентрациями тяжелых металлов, интенсивное сернокислотное выщелачивание горнопромышленных отходов, использование цианидных технологий извлечения золота и т.д. определяют комплекс проблем, требующих исследований и проработок по широкому кругу вопросов — от выяснения геохимических процессов, определяющих физико-химические характеристики дренажных вод, до оценки экологических последствий и разработки мер по минимизации негативного воздействия на окружающую среду конкретных объектов.

Л.В. Замана*,
кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией геоэкологии и гидрогеохимии, ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук

Одна из наиболее острых экологических проблем горнопромышленных территорий — загрязнение природных вод. Основным фактором, контролирующим геохимические характеристики дренажных вод рудных месторождений, является состав руд и вмещающих пород. Золоторудные месторождения региона в основной массе локализованы в алюмосиликатных породах, имеющих низкий потенциал нейтрализации образующихся при окислении сульфидов кислотных растворов. В результате pH дренажных вод может понижаться до 2,5-3,0, а концентрации металлов превышать фоновые значения в сотни и тысячи раз и достигать сотен мг/л. При наличии в составе руд или вмещающих пород карбонатов кислотные растворы могут нейтрализоваться до щелочных значений pH. Уровень содержания металлов в этом случае существенно ниже. Результаты исследований показывают, что на золоторудных месторождениях Восточного Забайкалья при их разработке формируются оба типа гидрогеохимических обстановок. В настоящем сообщении рассмотрены геохимические особенности кислых дренажных вод некоторых вовлеченных в эксплуатацию месторождений. Исследования формирования химического состава кислотных рудничных вод применительно к конкретному региону, по мнению ряда авторов [1], заслуживает особого внимания в силу масштабов их негативного экологического воздействия на окружающую среду.

Материалы и методы исследований

Кислые воды установлены в зонах техногенеза Дарасунского, Ключевского и Тасеевского месторождений (рис. 1). Водные объекты кислотного дренажа представлены шахтным водоотливом (Дарасунское месторождение), подотваль-

*Адрес для корреспонденции: l.v.zamana@mail.ru

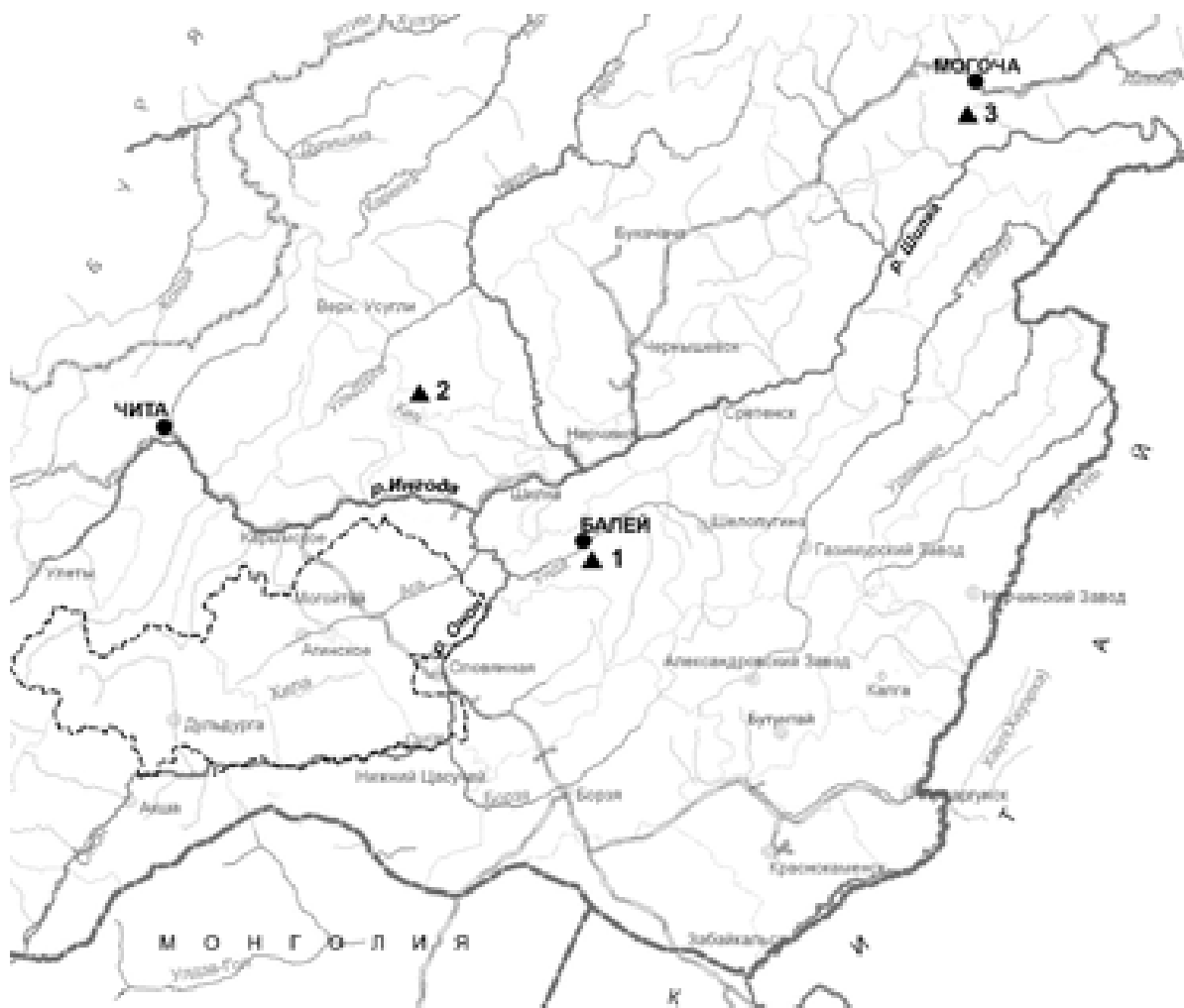


Рис. 1. Местоположение объектов исследований. Месторождения: 1 — Тасеевское, 2 — Дарасунское, 3 — Ключевское.

ными водами (Ключевское и Тасеевское месторождения) и водами карьера и пруда-отстойника хвостохранилища (Тасеевское месторождение).

Водные пробы проанализированы в лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН, аттестованной на выполнение химических анализов воды. Щелочноземельные элементы и металлы определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR 6M (Германия) в аргон-ацетиленовом пламени или с электротермической атомизацией в зависимости от их содержания, Na и K — в эмиссионном режиме на том же спектрофотометре. Фтор и хлор находили потенциометрическим методом с ионоселективными электродами, сульфат-ион — турбидиметрически после осаждения с $BaCl_2$. Фосфор определялся фотометрическим методом в виде «молибденовой сини». Погрешности измерений соответствовали требованиям ГОСТ 27384-2002. Формы нахождения ком-

понентов в водах и равновесные минеральные фазы рассчитаны с использованием программного комплекса HydroGeo [2], основанного на константах уравнений реакций.

Результаты и их обсуждение

Рассматриваемые месторождения относятся преимущественно к жильному типу, из них Дарасунское и Ключевское локализованы в гранитоидах палеозоя [3, 4], Тасеевское — в песчаниках мезозоя [5]. Первое месторождение относится к золото-кварц-сульфидной формации, второе — к золотосульфидно-кварцевой, а третье — к золотокварцевой. В зависимости от рудно-формационной принадлежности среднее содержание сульфидов по месторождениям падает с 25-30 до 10-15 и 0,5-1,5 %, соответственно. В составе сульфидов кроме преобладающего в большинстве случаев пирита присутствуют арсенопирит, халькопирит,

Таблица 1

Физико-химические характеристики кислых дренажных вод золоторудных месторождений Восточного Забайкалья (концентрации химических компонентов в мг/л, со звездочкой — мкг/л)

Показатель	Объекты опробования						
	1	2	3	4	5	6	7
pH	4,90	3,57	3,28	3,19	3,13	2,89	4,70
Eh, мВ	-	502	4,66	553	565	493	-
HCO ₃ ⁻	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,7
SO ₄ ²⁻	770	1190	5537	2702	2400	4900	1750
Cl ⁻	35,5	7,1	50,2	14,1	6,7	15,9	7,2
F ⁻	1,0	1,44	11,9	7,2	2,0	10,4	0,97
NO ₃ ⁻	2,0	13,6	2,5	2,0	2,2	6,2	21,8
Ca ²⁺	212,4	187,9	399,7	261,6	247,4	334,8	251,7
Mg ²⁺	51,4	126,1	724,6	353,6	341,5	470,8	265,8
Na ⁺	23,2	71,3	571,9	190,7	49,6	4,4	7,9
K ⁺	1,4	4,6	2,7	3,7	10,6	0,2	4,8
Сумма	1101	1602	7301	3535	3063	5743	2414
Si	8,9	6,0	4,7	6,4	5,1	4,9	3,8
Sr	0,06	3,84	6,07	3,81	3,03	2,57	0,45
P	0,085	0,089	0,10	0,072	0,10	0,13	-
Al	0,05	9,64	44,62	16,06	2,91	150,8	6,7
Fe	0,121	14,6	90,69	48,06	182,6	774,1	1,18
Mn	0,128	13,17	88,11	37,74	34,49	30,6	9,73
Cu	0,024	0,107	0,745	0,336	0,082	3,185	3,96
Zn	0,144	0,802	5,131	2,879	1,004	6,31	0,98
Pb*	0,1	1,2	5,1	15,0	5,8	321	312
Cd*	8,5	4,0	7,1	9,3	2,0	195	5,1
Ni	0,026	0,858	3,443	1,633	1,108	5,652	0,378
Co	0,020	0,251	0,566	0,636	0,374	1,085	0,087
As	0,004	0,006	0,077	0,002	0,044	1,323	-

Примечания. Объекты опробования: 1 — шахтный водоотлив Дарасунского рудника; 2–6 — Тасеевское месторождение: 2 — карьер, 3 — хвостохранилище, 4 и 5 — отстойники между отвалами, 6 — подотвальные воды (дождевая лужа); 7 — Ключевское месторождение, разгрузка из-под отвалов. Прочерк — нет определений.

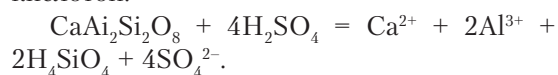
сфалерит, галенит и др. В настоящее время из перечисленных месторождений разрабатывается только Дарасунское, эксплуатация двух других приостановлена в 1990-е годы, но проведена их доразведка и переоценка запасов для возобновления разработки.

По результатам гидрогеохимического опробования, выполненного в период 2004–2012 гг., дренажные воды горных объектов месторождений характеризуются устойчиво кислым характером среды (табл. 1). Анионный состав их исключительно сульфатный, тогда как в составе катионов доминируют щелочноземельные элементы, при этом магний чаще является преобладающим. В рудничных водах Урала такой состав также фиксировался [6], тогда как в формирующихся в естественных условиях водах подобного не наблюдается. Значимыми для определения катионного типа воды в ряде случаев становятся алюминий и железо, концентрации которых достигают сотен

мг/л. Из изученных халькофильных элементов наиболее интенсивно в кислых дренажных водах мигрирует цинк, уступает ему медь, наименее подвижны мышьяк и свинец. Максимальное содержание их не превышает нескольких мг/л.

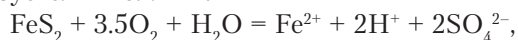
Основным механизмом, обеспечивающим переход сидеро- и халькофильных элементов в водную среду, служит окисление сульфидов. Обогащение дренажных вод алюминием в работе [6] объясняется процессом гидролиза алюмосиликатов. Однако такой механизм не может обеспечить высоких концентраций Al в водах. В зоне гипергенеза, где потенциальные возможности для гидролиза алюмосиликатов практически неограничены, среднее содержание алюминия в подземных водах зоны выщелачивания составляет всего 0,19 мг/л [7]. Основным геохимическим процессом перехода алюминия в кислые дренажные воды является сернокислотное разложение алюмосиликатов, как это видно из

реакции взаимодействия анортита с серной кислотой:

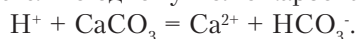


Этим же механизмом обусловлены, в основном, и высокие концентрации в водах других литофильных элементов, в особенности главных катионов кальция и магния.

Кислотность дренажного стока зависит, главным образом, от соотношения кислотообразующего и нейтрализующего потенциалов руд. Первый из них определяется содержанием сульфидов, особенно пирита, второй — карбонатов. Наиболее низкое содержание карбонатов в рудах Ключевского месторождения — на уровне 2-3 % [4]. В дарасунских рудах их около 11 %, в тасеевских — до 20 %. Для нейтрализации кислотности молярные отношения карбонатов и пирита, как основного продуцирующего кислоту компонента, должны быть не менее 2:1, поскольку при окислении 1 моля пирита образуется 2 моля H^+ :



а для нейтрализации каждого из них требуется по одному молю карбоната:



Только тасеевские руды удовлетворяют условию полной нейтрализации потен-

циальной кислотности, тем не менее, дренажные воды как по ранее полученным [8], так и по последним данным и здесь кислые. Объясняется это наличием пирита во вмещающих рудные жилы песчаниках. Дождевой сток с отвалов этих пород (табл. 1, проба 6) имел экстремальные физико-химические характеристики вследствие накопления рудных и петрогенных элементов в поровых растворах в легко подвижных формах в период между выпадением осадков, когда процессы физико-химического выветривания пород из-за свободного доступа воздуха резко усиливаются [9]. В этом причина роста концентраций загрязняющих компонентов в поверхностном стоке горнопромышленных территорий в начальный период паводков, характерной особенностью паводкового типа загрязнения водных объектов [10].

По данным термодинамических расчетов, большинство металлов находится в водах преимущественно в ионной форме, вторыми по значимости являются сульфатные комплексы, как нейтральные, так и положительно и отрицательно заряженные (табл. 2). Существенно менее значимы дигидрофосфатные, дигидроарсенатные, хлоридные и фторидные комплексы металлов. Мышьяк присутствует также в форме отрицательно

Таблица 2

Основные формы нахождения химических элементов в кислых водах Тасеевского месторождения ($\geq 1,0$ мольного % от суммы), по [11].

Формы миграции	Объекты опробования				Формы миграции	Объекты опробования			
	2	3	4	5		2	3	4	5
Sr^{2+}	93,6	90,1	92,0	90,6	$(\text{Zn}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	-	1,9	1,1	1,6
$(\text{Sr}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	1,7	6,0	3,5	5,6	$(\text{ZnHSO}_4)^+$	-	-	1,1	1,9
SrSO_4	4,6	4,1	4,5	3,8	$(\text{ZnH}_2\text{AsO}_4)^+$	-	-	-	4,2
Fe^{2+}	85,7	86,1	84,2	88,2	Pb^{2+}	56,2	62,4	60,8	59,4
FeSO_4	13,8	13,7	14,9	11,5	PbSO_4	31,5	27,5	34,7	24,6
Mn^{2+}	69,7	70,5	68,5	74,3	$(\text{Pb}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	-	3,7	2,2	3,1
MnSO_4	29,1	29,0	31,3	25,0	$(\text{PbHSO}_4)^+$	-	1,4	1,9	3,0
Al^{3+}	74,3	51,3	30,0	76,8	$(\text{PbH}_2\text{PO}_4)^+$	7,4	-	-	-
$(\text{AlF})^{2+}$	21,2	37,7	62,6	9,8	$(\text{PbH}_2\text{AsO}_4)^+$	2,1	2,1	-	8,0
$(\text{Al}(\text{SO}_4)_2)^-$	4,1	3,1	1,5	3,6	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$	-	-	-	1,5
$(\text{AlSO}_4)^+$	-	7,2	4,7	9,5	Ni^{2+}	79,2	85,0	83,4	83,8
Cu^{2+}	75,2	74,3	73,8	58,7	NiSO_4	15,0	12,7	15,2	12,0
CuSO_4	18,4	14,5	17,9	10,6	$(\text{Ni}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	-	1,1	-	1,0
$(\text{Cu}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	-	3,0	1,8	2,1	$(\text{NiHSO}_4)^+$	-	-	-	1,1
$(\text{CuHSO}_4)^+$	2,4	4,4	6,0	8,0	$(\text{NiH}_2\text{PO}_4)^+$	4,7	-	-	-
Cu^{2+}	75,2	74,3	73,8	58,7	$(\text{NiH}_2\text{AsO}_4)^+$	-	-	-	1,9
$(\text{CuH}_2\text{PO}_4)^+$	1,2	-	-	-	Co^{2+}	81,7	85,9	85,2	85,0
$(\text{CuH}_2\text{AsO}_4)^+$	1,6	3,0	-	14,4	CoSO_4	13,0	12,2	13,8	11,8
Zn^{2+}	87,4	87,6	86,7	83,9	$(\text{CoH}_2\text{PO}_4)^+$	4,4	-	-	-
ZnSO_4	11,1	8,9	10,6	7,9	$(\text{CoH}_2\text{AsO}_4)^+$	-	-	-	1,3

Примечание. Прочерк — менее 1,0 мол. %.

заряженных гидроксида и оксида, при этом, несмотря на высокие значения окислительно-восстановительного потенциала, как комплексобразователь он находится в трехвалентном состоянии, тогда как в составе лигандов As пятивалентный (метаарсенат). Преимущественно в низших степенях окисления мигрируют также железо и марганец. Сами сульфаты в силу более высоких по сравнению с металлами концентраций представлены, в основном, ионом SO_4^{2-} , далее следуют MgSO_4 и CaSO_4 .

Фтор в рассматриваемых водах, как и в кислом дренажном стоке вольфрамовых месторождений [12, 13], связан в алюмофторидные комплексы, препятствующие выпадению его из вод в виде флюорита CaF_2 и селлаита MgF_2 в случае насыщения по этим минералам по валовым концентрациям. Основной формой нахождения его в водах является комплекс $(\text{AlF})^{2+}$, на который приходится 98,5-99,9 % валового содержания F, доля комплекса $(\text{AlF}_2)^+$ по фтору не превышает 1,3 %, тогда как для алюминия она незначима (менее 0,1 %). Фторид-ион в рассматриваемых водах в большинстве случаев практически отсутствует, максимум его по расчету не превышал 0,7 мол. % от общего содержания, что подтверждается аналитически — фтор определялся ионоселективным потенциометрическим методом напрямую и с применением буферных растворов для перевода его в ионную форму.

Равновесные минеральные фазы вод в зоне техногенеза Тасеевского месторождения, по результатам термодинамических расчетов, представлены кварцем, сульфатами (целестин, гипс), фтор-, и хлорапатитом, флюоритом и селлаитом с невысокими индексами насыщения. Равновесие по гидроксидам и вторичным алюмосиликатам ввиду высокой кислотности вод здесь не достигается. При $\text{pH} > 4,0$ (дренажные воды Дарасунского и Ключевского месторождений) в составе равновесных фаз появляются гиббсит, монтмориллониты, иллиты.

Заключение

Таким образом, кислотный дренажный сток формируется при отработке сульфидсодержащих золоторудных месторождений различной рудно-формационной принадлежности при недостаточном для нейтрализации образующихся растворов карбонатности самих руд или вмещающих

Ключевые слова: биохимическая потребность в кислороде, биохимическое потребление кислорода, коэффициент скорости биохимического окисления, качество воды, математическое моделирование

пород. Кислотный компонент может усиливаться за счет вмещающих пород. Высокие концентрации халькофильных элементов и железа определяются процессами окисления сульфидных минералов, резко усиливающимися при добыче и переработке руд вследствие аэрации горных выработок и высокой пористости пород отвалов и хвостов обогащения. Сернокислотное воздействие на рудовмещающие породы приводит к обогащению дренажных вод породообразующими элементами, включая алюминий, которые не выводятся из раствора из-за кислой среды, препятствующей образованию содержащих их гидроксилов и алюмосиликатов (монтмориллонитов и др.). При высоких содержаниях металлы становятся значимыми для определения химического состава кислотного дренажного стока и определяют особый геохимический тип сульфатных металлоносных вод.

Исследования проведены по проектам СО РАН «Роль ледяных покровов в сезонных геохимических и гидробиологических циклах малых соленых и пресных озер Забайкалья» и «Гидрогеохимия, криогеохимия и электрофизические свойства ледяных образований в зоне техногенеза рудных месторождений Забайкалья» и при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 11-05-98043-р_сибирь_а.

Литература

1. Удачин В.Н. Распределение физико-химических параметров в карьерных озерах Блявинского и Яман-Касинского колчеданных месторождений (Южный Урал) / В.Н. Удачин, П.Г. Аминов, Г.Ф. Лонцакова, В.В. Дерягин // Вестник ОГУ. 2009. №5. С. 169-172.
2. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия ТПУ. 2002. Т. 305. Вып. 6. С. 348-365.
3. Криволуцкая Н.А. Парагенетические ассоциации минералов и условия образования руд Ключевского месторождения золота (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. №4. С. 344-361.
4. Юргенсон Г.А. Дарасунское месторождение золота // Энциклопедия Забайкалья: Читинская область: В 4 т. Т. II: А–П / Гл. ред. Р.Ф. Гениатулин. Новосибирск: Наука, 2006. С. 282-283.
5. Юргенсон Г.А. Балейское рудное поле / Г.А. Юргенсон, Р.В. Грабеклис // Месторождения Забайкалья / Коллектив авторов. Под ред. акад.

Н.П. Лаврова (в 2 кн.). М.: Геоинформмарк, 1995. Т. I. Кн. II. С. 19-32.

6. Удачин В.Н. Химический состав и механизмы формирования кислых рудничных вод Южного Урала / В.Н. Удачин, Б. Вильямс, Р. Китагава, Г.Ф. Лонщакова, П.Г. Аминов, Л.Г. Удачина // Вода: химия и экология. 2011. №10. С. 3-8.

7. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. М.: Наука, 1998. 366 с.

8. Замана Л.В. Эколого-гидрогеохимическая характеристика водных объектов золотопромышленных разработок Балеиско-Тасеевского рудного поля (Восточное Забайкалье) / Л.В. Замана, М.Т. Усманов // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2009. Т. 34. №1. С. 105-111.

9. Макаров В.Н. Влияние влажности на скорость окисления сульфидов / В.Н. Макаров, И.П. Кременецкая, Т.Н. Васильева, О.П. Корытная // Инженерная экология. 1997. №5. С. 19-25.

10. Замана Л.В. Особенности проявления техногенеза в гидрохимическом режиме поверхностной

гидросферы Забайкалья // Многоцелевые гидрогеохимические исследования в связи с поисками полезных ископаемых и охраной подземных вод. Томск: Томский политехнический университет, 1993. С. 109.

11. Замана Л.В. Металлы и формы их миграции в кислых водах горнопромышленных объектов Тасеевского золоторудного месторождения (Восточное Забайкалье) / Л.В. Замана, М.Б. Букаты // Мат. конф. «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Томск: Изд-во НТЛ, 2012. С. 216-219.

12. Замана Л.В. Формы миграции фтора в кислых дренажных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.В. Замана, М.Б. Букаты // Докл. АН. 2004. Т. 396. №2. С. 235-238.

13. Чечель Л.П. Неорганические формы миграции Fe, Mn, Ni, Co, Cd и Al в водах зоны гипергенеза вольфрамовых месторождений (Юго-Восточное Забайкалье) // Вода: химия и экология. 2013. №1. С. 108-114.

L.V. Zamana

GEOCHEMISTRY OF ACIDIC DRAINAGE WATER OF GOLD ORE FIELD OF THE EAST TRANS-BAIKAL

Concentration of ore and major elements in acidic water of geotechnogenic objects of three deposits are given. High concentrations of chalcophile elements and iron are explained the oxidation process of sulfide minerals, rock-forming elements, i.e. sulfuric acid leaching of the country rocks. A thermodynamic evaluation of element forms in water and mineral equilibriums were realized.

Key words: sulfate composition, sulfide oxidation, sulfuric acid leaching, migration forms, mineral equilibrium

БЕНЗ(А)ПИРЕН в МОРСКОЙ ВОДЕ и ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Обозначены абиотические и биотические источники бенз(а)пирена в морской воде и донных отложениях. Представлены структуры бенз(а)пирена и его производных, которые могут образовываться при окислительной деградации исходного соединения, сопоставлены схемы его деградации (использовались эмпирические и полуэмпирические методы). Приведены данные по применению метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для контроля распространения этого загрязнителя в объектах окружающей среды.

Введение

Бенз(а)пирен (БП) относится к полициклическим ароматическим углеводородам. Его структура включает конденсированные шестичленные углеводородные циклы. Это соединение обладает канцерогенностью и считается органическим загрязнителем [1, 2]. Оно является индикатором на присутствие в природной среде других полиароматических углеводородов. В формировании фона БП в морских акваториях участвуют различные абиотические и биотические источники. Абиотический синтез БП возможен при сгорании органических материалов. Биотический синтез рассматриваемого соединения обнаружен для целого ряда анаэробных бактерий, способных синтезировать БП из липидов в донных отложениях. Показана возможность синтеза БП и хлореллой. В то же время отмечается, что БП способен концентрироваться в живых организмах внутриклеточно (например, в планктоне). Главным источником БП являются промышленные и бытовые сбросы. При транспортировке нефти в воду поступает значительное количество БП. Наибольшее загрязнение БП характерно для бухт, заливов, замкнутых и полузамкнутых морских бассейнов, подверженных антропогенному воздей-

С.А. Ключев*,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, Южное отделение

ствию [2]. Самые высокие уровни загрязнений рассматриваемым соединением отмечены в Северном, Каспийском, Средиземном и Балтийском морях. Обнаруживают БП и в Азово-Черноморском бассейне [3]. Целью данной работы являлось установление закономерностей распространения и деградации БП в морской среде. В задачи входили анализ данных по структуре загрязнителя и продуктам его окисления, определение потенциальных окислителей и путей окисления, применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для контроля распространения загрязнителя.

Результаты и их обсуждение

Ранее отмечалось, что БП способен окисляться. На *рис. 1* показаны модели БП и его производных, рассчитанные эмпирическими методами (силовые поля MMFF94 и MMFF94s) [4], на *рис. 2* — схема начальных стадий химического (фотохимического) окисления БП в водной среде. Образующийся кислородосодержащий радикал реагирует далее и получается диоксоБП (хинон).

Химические превращения БП часто связаны с образованием катион-радикала в качестве промежуточной частицы (*рис. 2*).

Катион-радикал реагирует с водой или с анионами (например, анионом хлора). Согласно [5, 6] окислителями БП могут являться соли железа(III) или(и) молекулярный йод (соль железа(III) более сильный окислитель, чем молекулярный йод). Молекулярный йод получается при окислении иодид-анионов катионами железа(III). Считается, что катион-радикал в качестве промежуточной частицы образуется в водной среде при смешивании FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (получается $\text{FeFe}(\text{CN})_6$) и БП. В конечном счете синтезируется 6-хлорБП [5]. Отметим, что FeCl_3 является более сильным окислителем, чем $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (стандартные окислительно-восстановительные

*Адрес для корреспонденции: Klyuev_Sergey@inbox.ru

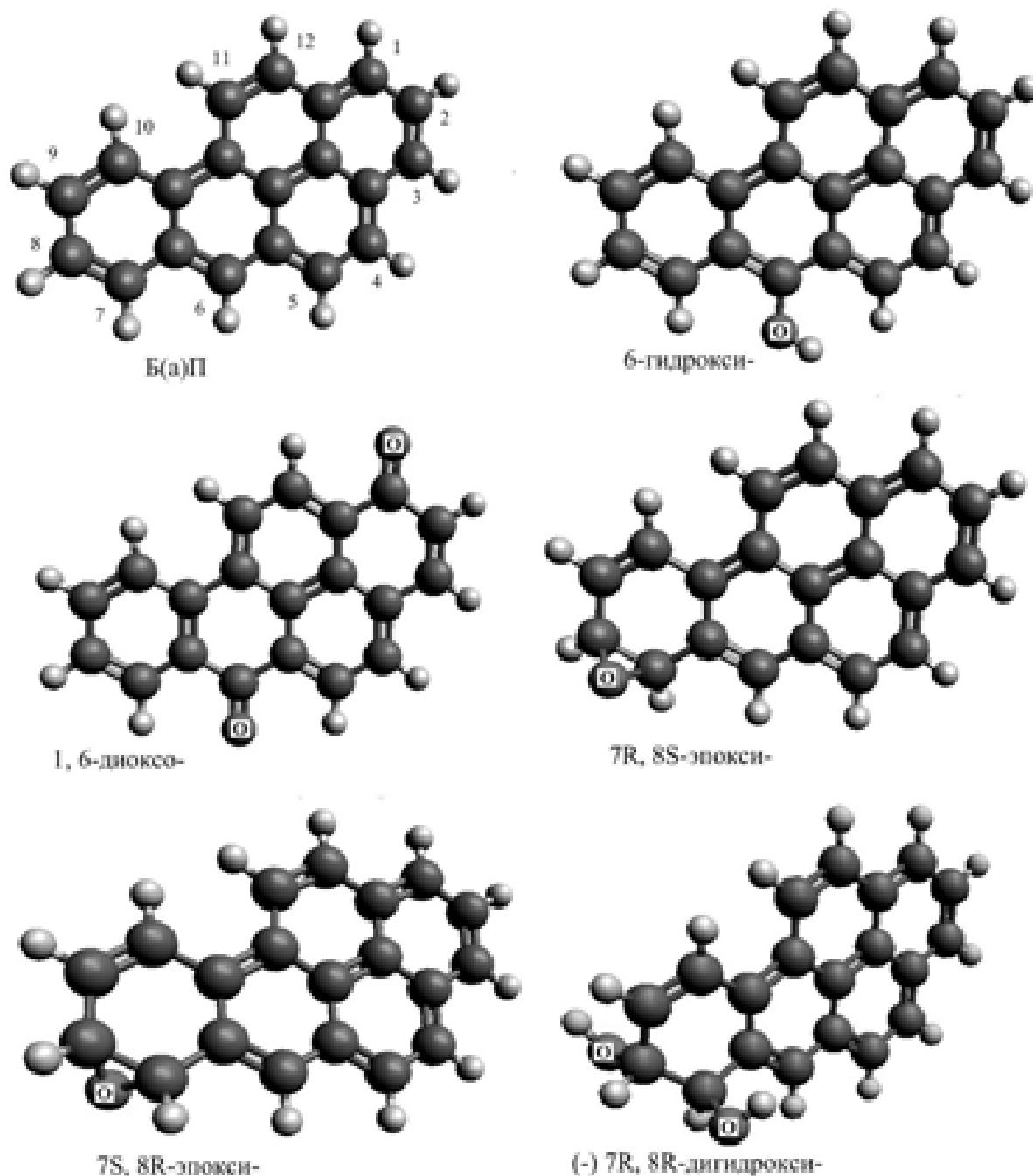


Рис. 1. Модели бенз(а)пирена (Б(а)П) и его производных (указаны префиксы), рассчитанные эмпирическими методами.

потенциалы пар $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равны, соответственно, 0,77 и 0,54 В). Часто при составлении схем окислительно-восстановительных реакций сравнивают стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Такое сравнение не во всех случаях помогает объяснить направление электронного переноса, т.к. он может быть сопряжен с необратимыми экзотермическими реакциями [7]. В данном случае стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары БП/катион-радикал БП не

определен, а за электронным переносом следует процесс взаимодействия катион-радикала с нуклеофильной частицей. В газофазном приближении можно сравнивать потенциалы ионизации донора электрона (БП) и акцептора электрона (например, молекулярного йода), т.к. имеются экспериментальные и расчетные данные. Как следует из расчетов, выполненных полуэмпирическими методами (AM1 и PM3), потенциал ионизации БП меньше сродства к электрону молекулярного йода, что свидетельствует о возможно-

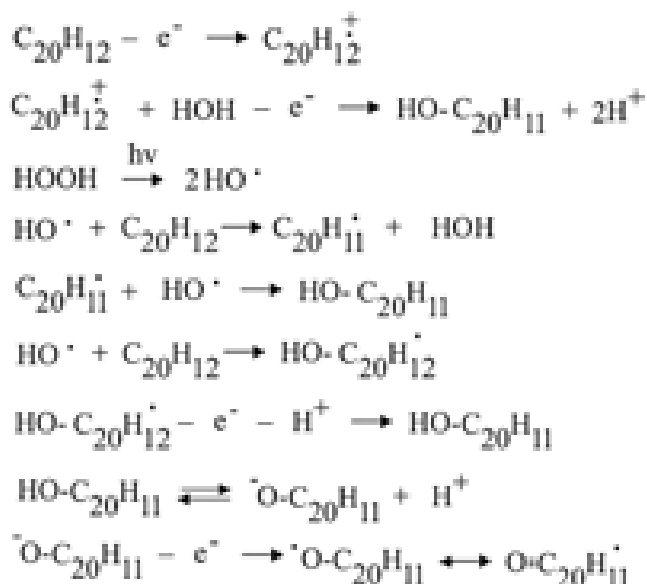


Рис. 2. Начальные стадии окисления БП с образованием кислородосодержащих производных в водной среде. $C_{20}H_{12}$ — БП; $HO-C_{20}H_{11}$ — гидроксиБП. Точки символизируют неспаренные электроны.

сти переноса электрона с БП на молекулярный йод. Понятно, что гидратация влияет на указанное взаимодействие, изменяя энергию атомно-молекулярных частиц. Если гидратация препятствует электронному переносу, то катион-радикал может образоваться в органической пленке (на поверхности воды), содержащей БП. В [5] описано образование ион-радикальной пары катион-радикала БП и супероксид-аниона в неводной среде (как результат взаимодействия БП с кислородом), хотя аналогичные расчеты (AM1 и PM3) дают обратное соотношение между потенциалом ионизации донора электрона и сродством к электрону акцептора, чем в случае с йодом, но в ионной паре заряженные частицы сильно взаимодействуют. Таким образом, выделены некоторые потенциальные акцепторы электрона при одноэлектронном окислении БП — соли железа(III), молекулярный йод, бирадикал кислорода. В сложной окислительно-восстановительной системе часто соли переходных металлов переносят электроны на конечный электронный акцептор — кислород. Катион-радикал реагирует с нуклеофильными частицами (например, водой или хлорид-анионом). В результате реакции катион-радикала БП с водой образуется 6-гидроксиБП, который, судя по структуре, должен окисляться еще легче, чем исходное соединение. Образование гидроксиБП происходит и в результате взаимодействия БП с гидроксильными радикалами. Имеются данные

по применению реактива Фентона ($Fe(II) + HOOH$) для окисления БП [8, 9]. При определенных условиях БП может быть окислен до диоксида углерода (минерализация) [9].

Растворимость БП в воде не очень высокая (0,11 мг/л при 25 °C), а в присутствии солей (морская вода) следует ожидать еще меньшую растворимость данного соединения. Поэтому БП ассоциируется с гидрофобными соединениями и сорбируется в донных отложениях [10]. Например, возможна ассоциация с гумусовыми кислотами, содержащими ароматические циклы. Концентрация БП в воде может уменьшаться из-за наличия в ней химических окислителей и биоты. На поверхности воды идут и инициируемые светом реакции. Ранее описывалась реакционная способность БП в окислительно-восстановительных реакциях. Морская вода является средой, в которой протекают различные окислительно-восстановительные реакции (например, имеются редокс-пары, связанные с наличием кислорода, сероводорода, пероксида водорода, солей йода, ионов переходных металлов — железа, марганца).

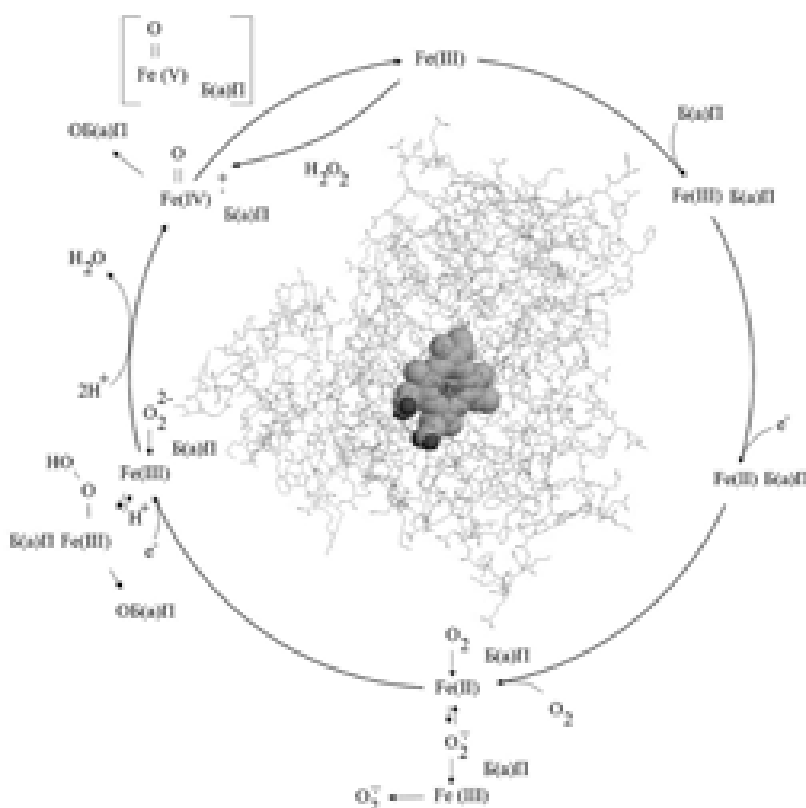


Рис. 3. Структурная модель белка с выделенным порфириновым комплексом железа из информационной системы «The Protein Data Bank» (визуализация выполнена программой «RasMol») и схема окислительно-восстановительного цикла с участием бенз(а)пирена (Б(а)П) и кислорода.

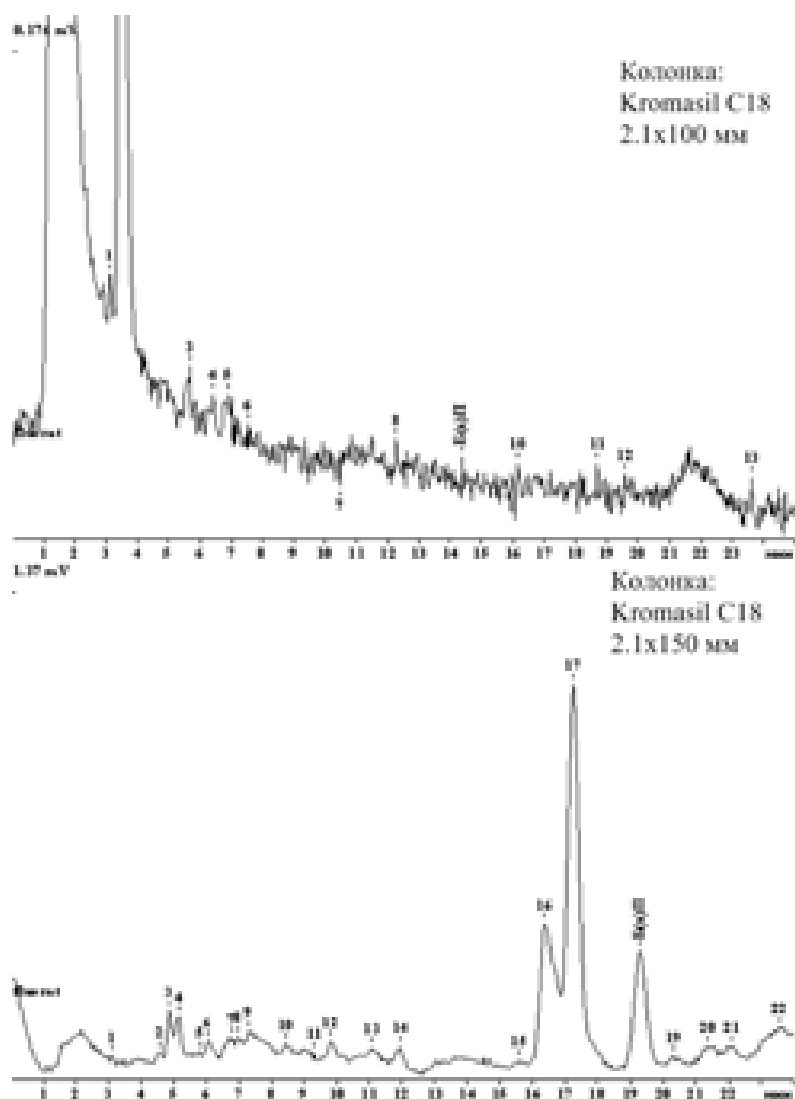


Рис. 4. Хроматограммы экстрактов морской воды (вверху; колонка 100 мм) и донных отложений (внизу; колонка 150 мм). Подвижная фаза — ацетонитрил/вода (4:1). Скорость 200 мкл/мин. Флуориметрический детектор.

Таким образом, БП становится участником окислительно-восстановительных процессов, идущих в водной среде. Образование кислородосодержащих соединений 6-гидроксиБП и хинона не должно быть быстрым, т.к. концентрации веществ малы и значения рН не оптимальны. Солнечный свет будет ускорять процесс превращения БП из-за распада пероксида водорода на НО-радикалы. Пероксид водорода и супероксид-анион могут образовываться как в результате абиотических, так и биотических процессов. В [11, 12] описан анализ данных частиц в морской воде и отмечена сезонная изменчивость концентраций. Отметим, что в настоящее время разрабатывается отечественный анализатор, позволяющий определять пероксид водорода в морской воде в интервале концентраций от

0,1 до 10 мкг/л (анализатор ПИАКОН-12). Имеются данные о процессах переноса энергии с возбужденного солнечным светом БП на триплетный кислород с образованием синглетного кислорода и переноса электрона при участии указанных частиц с образованием катион-радикала БП и супероксид-аниона в водной среде [13]. С термодинамической точки зрения такой электронный перенос можно объяснить не только повышением энергии БП при облучении, хотя расчеты, выполненные полуэмпирическим методом РМЗ, показали, что его потенциал ионизации уменьшается при переходе из основного синглетного в возбужденное триплетное состояние на 4,77 эВ, но и реакциями образующихся частиц (например, катион-радикала с молекулой воды). Имеется в виду термодинамика необратимых процессов. Ранее отмечалось образование ионной пары катион-радикала БП и супероксид-аниона в неводной среде. Таким образом, можно предположить образование такой ионной пары в нефтяной пленке. Перемещение ионной пары к границе пленка/вода будет приводить к её разрушению в результате реакции катион-радикала с водой или хлорид-анионом. Это лишь некоторые причины того, что БП обнаруживают чаще в донных отложениях, чем в воде.

Другой путь окисления связан с наличием у биоты микросомальных смешаннофункциональных оксидаз и сходных ферментов. Например, цитохром *P-450*, содержащий порфириновый комплекс железа (рис. 3), на котором происходит активация кислорода для его внедрения в π -электронную систему БП. При этом получается смесь эпоксидов (2, 3-; 4, 5-; 7, 8-; 9, 10-). Пространственные структуры 7, 8-эпоксида показаны на рис. 1.

Эпоксид реагирует с водой под действием эпоксидгидролаз, образуя транс-дигидроксипроизводное (диол; 7R, 8S-эпокси- превращается в (-) 7R,8R-дигидрокси-, а 7S,

8R-эпокси- превращается в (+) 7S, 8S-дигидрокси-). Дигидропроизводное может образовать еще один эпоксидный цикл и превратиться в тетрагидроксипроизводное (тетраол). При участии других ферментов из диолов получают циклические кетоны — хиноны. При биотических превращениях не исключается и образование катион-радикала БП, который способен реагировать с азотистыми основаниями. В результате полного биологического окисления БП получается диоксид углерода, что было показано с использованием изотопа C^{14} [14, 15].

Выше рассматривались окислительные пути деградации БП. Расчеты показывают, что энергия акцептирования электрона молекулой БП составляет 1,95 эВ (метод РМЗ), поэтому возможны превращения, связанные с образованием анион-радикала БП с последующим протонированием отрицательно заряженной частицы. Для подобного рода превращений необходима восстановительная среда.

При изучении распространения БП в объекты окружающей среды и путей его деградации проводят анализ проб с использованием физико-химических методов. Широко применяют хроматографические методы. Авторами анализировались пробы воды и донных отложений акватории порта Темрюка, а также примыкающей акватории Азовского моря методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. В фильтрованной воде загрязнитель не обнаруживался (рис. 4, сверху). Предел обнаружения 0,5 нг/дм³. При анализе экстрактов проб донных отложений часто наблюдались хроматограммы, аналогичные приведенной на рис. 4, внизу. Предел обнаружения 0,005 мг/кг. Всегда пику БП предшествовал асимметричный пик бенз(б)флуорантена и бенз(е)пирена, а также пик бенз(к)флуорантена (на рис. 4 16-ый и 17-ый). В ряде случаев имело место превышение уровня ПДК (0,02 мг/кг; ГН 2.1.7.2041-06). Отношение между высотами (площадями) указанных пиков было различным. В случае нефилтрированной мутной воды (суспензии) проводился анализ смеси жидкости и твердого образца.

Заключение

Таким образом, загрязнение морских бассейнов БП связано с его нахождением, главным образом, в донных отложениях, а не в воде (при отсутствии свежих сбросов, содержащих загрязнитель). БП является индикатором на наличие полиароматических углеводородов. Ранее отмечалось, что пику БП на хроматограмме предшествовали пики других полиароматических углеводородов. Причины нахождения БП в донных отложениях связаны с его плохой растворимостью и с меньшей скоростью окисления в твердой фазе, чем в жидкой. Химический путь окисления БП включает образование гидроксиБП, хинона. Окисление при участии ферментов связано, главным образом, с синтезом эпоксида, диола и тетраола. В случае образования

катион-радикала БП как в химическом, так и в биохимическом (ферментативном) процессе, его реакция с нуклеофильными частицами (водой, хлорид-анионом, азотистым основанием и др.) протекает строго в шестом положении. При полном химическом или ферментативном окислении БП превращается в диоксид углерода, хотя не во всех случаях окислительный процесс идет до минерализации.

Литература

1. Gelboin H.V. Benzo[a]pyrene metabolism, activation and carcinogenesis: role and regulation of mixed-function oxidases and related enzymes // *Physiol. Rev.* 1980. V. 60. N. 4. P. 1107-1166.
2. Израэль Ю.А. Антропогенная экология океана / Ю.А. Израэль, А.В. Цыбань. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 528 с.
3. Щекатурина Т.Л. Фоновые уровни загрязнения нефтепродуктами и бенз(а)пиреном шельфовой зоны Крыма (Черное море) / Т.Л. Щекатурина, Т.С. Осадчая, Л.В. Кривошеева // *Экология моря*. 2002. Вып. 59. С. 80-83.
4. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир. 1990. 381 с.
5. Sullivan P.D. Free radicals of benzo(a)pyrene and derivatives // *Environ. Health Persp.* 1985. V. 64. P. 283-295.
6. Lehner A.F. Formation of radical cations in a model for the metabolism of aromatic hydrocarbons / Lehner A.F., Horn J., Flesher J.W. // *Biochem. Bioph. Res. Com.* 2004. V. 322. P. 1018-1023.
7. Клюев С.А. Моделирование в естествознании: Монография. Волжский: ВПИ ВолгГТУ. 2009. Электронный ресурс: <http://window.edu.ru>.
8. Homem V. Preliminary feasibility study of benzo(a)Pyrene oxidative degradation by fenton treatment / Homem V., Dias Z., Santos L., Alves A. // *J. Environ. Public Health*. 2009: 149034. Published online 2009 October 8. doi: 10.1155/2009/149034.
9. Watts R.J. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide / Watts R.J., Stanton P.C., Howsawkung J., Teel A.M. // *Water Res.* 2002. V. 36. N. 17. P. 4283-4292.
10. Hegeman W.J.M. Sorption of benzo[a]pyrene and phenanthrene on suspended harbor sediment as a function of suspended sediment concentration and salinity: a laboratory study using the cosolvent partition coefficient / Hegeman W.J.M., Van der Weijden C. H., Loch J.P.G. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 363-371.
11. Rusak S.A. Distributions of hydrogen peroxide and superoxide in seawater east of New Zealand /

Rusak S.A., Peake B.M., Richard L.E., Nodder S.D., Cooper W.J. // *Mar. Chem.* 2011. V. 127. Iss. 1-4. P. 155-169.

12. Sachiko A. Hydrogen peroxide in the sea water of Hiroshima bay, Japan / Sachiko A., Shin'ya M., Norichika H., Yosuke Y., Yu K., Kazuhiko T., Hiroshi S. // *Umi no Kenkyu.* 2004. V. 13. N. 2. P. 185–196.

13. Tobit V. Phototoxic assesment of polycyclic aromatic hydrocarbons by using NIH-3T3 and L-929 cell lines / Tobit V., Verma O.P., Ramteke P.W., Ray R.S. // *J. AIDS Clinic. Res.* 2011. 2:123. doi:10.4172/2155-6113.1000123.

14. Kotterman M.J. Successive mineralization and detoxification of benzo[a]pyrene by the white rot fungus *bjerkandera* sp. strain bos55 and indigenous microflora / Kotterman M.J., Vis E.H., Field J.A. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1998. V. 64. N. 8. P. 2853-2858.

15. Rentz J.A. Benzo[a]pyrene degradation by *Sphingomonas yanoikuyae* JAR02 / Rentz J. A., Alvarez P.J., Schnoor J.L. // *Environ. Pollut.* 2008. V. 151. P. 669-677.

S.A. Klyuev

BENZOPYRENE IN SEA WATER AND BOTTOM SEDIMENTS

Abiotic and biotic benzopyrene sources in sea water and bottom sediments are revealed. Structures of benzopyrene and its derivatives which may be formed during benzopyrene oxidative degradation are presented and schemes of benzopyrene degradation are compared using empirical and semiempirical methods. Results of benzopyrene distribution analysis by high-performance liquid chromatography are shown.

Key words: benzopyrene, oxidation, analysis of sea water and sediments

Реализация **СИСТЕМНОГО ПОДХОДА** при ПРОГНОЗИРОВАНИИ КАЧЕСТВА ВОДЫ в ВОДОХРАНИЛИЩАХ: от РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ до ПРОВЕРКИ ПРОГНОЗА по НЕЗАВИСИМЫМ ДАННЫМ

Приводится расчетная система уравнений прогнозирования качества воды, основанная на системном подходе и методе водно-вещественного баланса водоема. Натурные исследования показали удовлетворительную сходимость результатов расчета концентраций с фактическими независимыми данными как по всему водохранилищу, так и по отдельным его участкам. Приведены критерии точности, оправдаемости и эффективности прогноза для оценки применимости предлагаемой модели. Даны рекомендации по ее применению в дальнейших исследованиях.

Введение

Работы по математическому моделированию и прогнозированию качества воды в нашей стране и за рубежом начались в 70-е годы [1-18]. Но ожиданий в получении надежных и достоверных прогнозов их результаты не оправдали. Основными причинами этого, на взгляд автора, являются следующие:

1) неспособность математиков понять природу в целом и экологию водных экосистем в частности;

2) отсутствие в большинстве случаев системы регулярных репрезентативных наблюдений (измерений гидрохимических и гидробиологических показателей) и, следовательно, независимых адекватных сведений для верификации математических моделей;

3) разобщенность, как правило, гидрологических, физико-химических, биологических и др. исследований, отсутствие натурных экспериментов (например, по определению некоторых существенных параметров и коэффициентов модели, вследствие чего нельзя добиться необходимой многоаспектности при решении задач, связанных с

С.А. Соколов*,
кандидат технических наук, генеральный директор, ООО «Центр сертификации воды и экологии»

динамикой и трансформацией качества воды в водных объектах;

4) недостаточное применение системного подхода — основанные на нем стохастические модели [7, 8, 18] не объясняют физический смысл происходящих явлений и процессов, а балансовые модели [9] не имеют достаточной степени детализации и по времени, и по пространству; поэтому они не всегда могут быть использованы для конкретных инженерно-практических расчетов.

В последние годы интерес к моделированию и прогнозированию качества воды в водоемах суши заметно возрос [19-23], что объясняется насущностью проблемы.

В настоящей работе предлагается методика расчета качества воды, которая может быть применена для водохранилищ, в том числе водоемов-охладителей, имеющих слабую проточность и не подверженных сильному антропогенному воздействию, способному нарушить гомеостаз водных экосистем [24]. Математическая система называется моделью, которая представляет собой неполное и абстрактное отображение реально-го мира [11, 24].

Результаты и их обсуждение

Краткие основные постулаты системного подхода

Системный подход имеет следующий исходный методологический принцип: признание целостности, «системности» сложных объектов и необходимость при их изучении учитывать связи между элементами системы в ее взаимодействии с внешней средой [11, 17, 24]. Такие связи для любой системы можно описать и перевести в ряд математических зависимостей и операций над ними (системный анализ) [24, 25]. При этом необходимо помнить об изменении во времени экологических показателей (часто очень бы-

*Адрес для корреспонденции: so.serge2011@Yandex.ru

стром, особенно при антропогенном воздействии) и пространстве и обязательно учитывать пространственно-временной фактор.

Возможность описать и предсказать поведение экосистемы при помощи моделей зависит от принципа иерархической организации (или интегративных уровней), который утверждает, что для предсказания поведения экосистемы необязательно знать, как ее компоненты построены и развиваются из более простых субкомпонентов (фактически, принцип «черного ящика», широко применяемый, например, в метрологии).

Модели экосистем можно оценивать по трем основным свойствам или целям [24]: реалистичность — степень, с которой модель отражает физический (химический, биологический, экологический) смысл явлений; точность — способность дать расчет (прогноз) и оценить его погрешность; общность — диапазон применимости в различных ситуациях, для различных объектов и временных периодов, в которых она может работать.

К этим свойствам можно добавить оптимальность детализации — степень соответствия иерархической структуры модели задачам прогнозирования (расчетов) и количеству и качеству исходной информации [26, 27]. Пренебрежение этим критерием нередко приводит к таким отрицательным последствиям, как использование моделей не по своему первоначальному назначению (что противоречит принципам системного подхода), невозможность ее идентификации и верификации из-за отсутствия соответствующих наблюдений (что ставит под сомнение ее общность и точность), получение некоторых параметров и коэффициентов модели из самой модели путем ее прогонки (что, строго говоря, неправомерно [1]).

В системном подходе переусложнение модели (overfitting) считается опасным, так же как и ее необоснованное упрощение [24]. Все зависит от конкретных поставленных задач.

Расчетная модель прогноза качества воды в водохранилище

Задачи исследований (например, прогноз) определяют желательную точность расчетов. В то же время, точность зависит от репрезентативности (полноты, достоверности) исходной информации, которую должна обеспечивать оптимальная степень детализации модели.

Рассмотрим расчетную модель качества воды в водохранилище и отдельных

Ключевые слова: гидрохимия, водоем, качество воды, модель, прогнозирование

ее участках с точки зрения перечисленных свойств. Модель описана в [26] и представляет собой модификацию методов [6, 12, 13, 29], являясь более общим их решением. Дифференциальное уравнение баланса вещества в гидрохимически однородном участке водоема (однородность проверялась по натурным данным с использованием методов математической статистики [31]) с учетом функций источника и стока получило следующее аналитическое решение [26]:

$$C_t = C_0 (1 - BS) + C_d BS$$

$$BS = 1 - (W_0/W_t)^Z, \quad Z = 1 + (mV_c + SDt) / (W_t - W_0), \quad \text{при } W_0 \neq W_t$$

$$BS = 1 - \exp[-(mV_c + SDt)/W_0], \quad \text{при } W_0 = W_t$$

$$C_d = [C_{\pi} V_{\pi} + P - P^* - (1-m)C_0 V_c] / [V_{\pi} - V_c - (1-m)V_c + SDt]$$

$$C_c = C_0 (1-m) + C_t m,$$

где C — концентрация вещества, W — объем участка водоема или всего водохранилища (определяется по батиграфической и объемной кривым), V — объем воды; подстрочные индексы o , t означают начало и конец расчетного периода Dt ; π , c , и — суммарный приток (включая осадки), сток и испарение с водной поверхности участка водоема; C_d — «дополнительная» концентрация вещества, обусловленная его поступлением и убылью за период Dt ; BS — безразмерный коэффициент водообновления и самоочищения [26, 27] (в отличие от коэффициента водообновления [29]); S — параметр самоочищающей способности рассматриваемого объема водохранилища; m — эмпирический коэффициент связи концентрации на выходе из участка C_c со средней по объему, в общем случае $0 \leq m \leq 1$ и зависит от проточности и морфометрии участка; P — количество вещества, поступившего за Dt в рассматриваемый объем от диффузных (неточечных) источников; P^* — количество вещества, потребленного (утилизированного) гидробионтами за период Dt .

Заметим, что для консервативных веществ (самоочищение отсутствует) $BS = B$.

В полевых условиях показатели BS и C_t легко и удобно определять с помощью номограмм [26, 28].

Приведенная система уравнений учитывает нестационарность водного режима, ал-

Таблица 1

Оценка показателей точности и достоверности модели с оптимальным уровнем детализации, %

№	Компонент (показатель)	Диапазон концентраций ¹	Отн. ошибки, %: $\delta_{\min} - \delta_{\max}; \delta_{\text{ср}}$	Норматив δ_n [34], %	Обеспеченность непревышения ² , %			
					15	20	25	δ_n
Консервативные показатели качества воды (модель-1)								
1	HCO ₃	56–116 мг/л	0,0-14,4; 4,7:	25/20 ⁴⁾	100	100	100	100
2	SO ₄	10–32 мг/л	1,4-28,3; 15,9	25	50	50	67	67
3	Cl	6,0–10 мг/л	6,0-22,3; 10,0	30	83	83	100	100
4	Ca	22–37 мг/л	7,1-26,9; 9,0	25	67	83	93	93
5	Mg	2,5–6,5 мг/л	4,1-20,0; 10,5	30	67	67	83	83
6	Na	2,8–5,0 мг/л	2,8-11,9; 7,3	30	83	100	100	100
7	K	1,7–4,4 мг/л	1,9-28,1; 12,8	30	83	83	83	100
8	Сух. остаток	118-202 мг/л	0,6-12,1; 7,3	20	100	100	100	100
Неконсервативные показатели качества воды (модель-3)								
9	Цветность	36–62 град.	0-29,7; 7,8	20	87,7	93	93	93
10	БО (ХПК) ³	14–27 мгО/л	0-38,9; 18,9	25	-	47	67	67
11	ПО ³	4,4-7,1 мг/О ₂ /л	0–25,0; 13,5	30	-	80	100	100
12	БПК ₅ ³	1,0–2,0 мгО ₂ /л	0–21,0; 14,5	30	-	67	93	100
13	N _{орг}	0,82–2,2 мг/л	0-25,9; 18,9	30	-	67	75	83
14	NO ₂	9–19 мкг/л	0–26,4; 11,0	25	-	73	93	93
15	NO ₃	0,10-0,62 мг/л	0–29,2; 16,2	35	96	96	96	96
16	NH ₄	0,34-0,9 мг/л	10–25; 15,9	35	-	67	67	93
17	P _{орг}	6–91 мкг/л	9,7-47,4; 18,6	40	-	67	80	93
18	P _{мин} (PO ₄)	15–57 мкг/л	3,5-25,0; 16,0	40		67	83	93
Неконсервативный стратифицированный ингредиент (модель-6)								
19	NH ₄	0,25–1,9 мг/л	0–50,0; 12,8	35/30 ⁴	61	89	89	89

Примечания. 1) диапазон дан для средних по участкам концентраций компонентов для всех гидрохимических съемок. 2) обеспеченность непревышения указанных погрешностей рассчитывалась для всех измеренных концентраций во все съемки; 3) БО — бихроматная окисляемость (ХПК — химическое потребление кислорода), ПО — перманганатная окисляемость, БПК₅ — биохимическое потребление кислорода за 5 сут; 4) в числителе норма допустимой ошибки для концентраций до 100 мг/л (HCO₃) и до 1 мг/л (NH₄) в знаменателе, соответственно, свыше 100 мг/л и более 1,0 мг/л.

лохтонное и автохтонное загрязнение, процессы самоочищения и утилизации веществ гидробионтами. Для практических расчетов она может быть рекомендована для прогноза качества воды существующих и проектируемых водохранилищ и их участков. При этом меняя входные параметры (составляющие водохозяйственного баланса, количество поступающих веществ и т.п.) можно определить реальные пути оптимизации гидро-экологического режима при минимизации экономических затрат. Модель предназначена для расчета средних по объему концентраций в отсутствие сосредоточенных интенсивных источников загрязнения (неочищенные сточные воды, залповые или аварийные сбросы).

В [26] определены границы автомодельности рассчитываемой величины Ct от m . При $BS \leq 0,4$, а для случая интенсивной сработки водохранилища — при дополнительном условии $0,2 \leq C_d / C_0 \leq 5,0$, выбор параметра m в пределах от 0 до 1 слабо влияет

на Ct — разброс в значениях Ct не превышает $\pm 4\%$. Это объясняет хорошую сходимость результатов расчетов средних (за год, сезон) концентраций веществ для водохранилищ по натурным данным, когда применялась гипотеза полного перемешивания ($m = 1$) [9]. В [12] предлагается использовать значение $m = 0,75$ для слабопроточных водоемов и $m = 0,25$ для сильнопроточных в годовом интервале времени.

Было проведено сопоставление по показателю БПК за каждый месяц расчетного года предлагаемой модели с более сложной математической моделью, основанной на уравнениях Сен-Венана, решаемых методом конечных разностей [30]. Результаты показали, что расхождение не превысило 0,3 мгО₂/л и не более $\pm 15\%$ с обеспеченностью 0,75.

Проверка модели по независимым натурным данным

Верификация расчетной модели проводилась на Верхнедеснинском водоеме по основным гидрологическим и гидробиоло-

гическим фазам: периоды зимней и летней межени, весеннего половодья и осенних паводков; цветения и отмирания отдельных видов гидробионтов [26, 27]. Основные параметры водохранилища при нормальном подпорном уровне: объем 320 млн. м³, площадь 42,2 кв.км, длина 65 км, ширина средняя 650 м и максимальная 1800 м, глубина средняя 7,6 м и максимальная 19 м; при уровне мертвого объема, соответственно: 204 млн. м³, 32,2 кв.км, 57 км, 570 и 1440 м, 6,3 и 16 м.

Идентификация входных параметров модели проводилась по результатам гидробиологических наблюдений за биомассой и видовым составом фитопланктона и гидромакрофитам [33] по методике, изложенной в [19] (величины P и P^*); значения коэффициентов неконсервативности k в величине S ($S = kW$) определялись экспериментально [26] в полиэтиленовом микрокосме [1, 3] цилиндрической формы объемом 2 м³ для условий стоячей воды (т.е. с запасом, т.к. известно, что скорость течения ускоряет процессы самоочищения [1-6, 12, 13]) и хорошо аппроксимировались уравнением реакции 1-го порядка $Ct = C_0 \cdot \exp(-kt)$. Отсюда $k = (\ln C_0/C_t)/t$; объемы W_0, W_t, V для участков определялись по данным гидрологических наблюдений и кислородо-термических съемок. В качестве расчетных интервалов времени Dt выбраны периоды между смежными гидрохимическими съемками, проводившимися один раз в 1-2 месяца. В каждой съемке пробы отбирались с шести створов по длине водоема, количество вертикалей на створах составляло от 1 до 6 в зависимости от ширины, число горизонтов на вертикалях было от 1 до 3 по глубине, при этом средний, второй, горизонт находился на слое температурного скачка на основании кислородо-термических съемок, проводившихся с помощью лебедки и термооксиметра через 1 м [26, 34].

Верификация проводилась для трех вариантов модели с различной пространственной детализацией: модель 1 — все водохранилище для консервативных веществ (главные ионы), модель 3 — три последовательных участка водоема для неконсервативных веществ (биогенные и органические ингредиенты, всего 10) и модель 6 — участки модели 3 разделялись на верхний и нижний субучастки по отношению к нижней границе термоклина в периоды летней и зимней температурной стратификации для неконсервативных стратифицированных показателей — на примере аммонийного азота.

Отметим, что реальное значение параметра m по фактическим значениям концентраций установить не удалось ввиду большого его разброса. Это связано с тем, что химико-аналитическое измерение концентраций ингредиентов происходит с определенной погрешностью, которая оказывает существенное влияние в случае рассмотрения разности двух значений концентраций, особенно если эти значения не слишком отличаются друг от друга. Учитывая весьма за-

медленный внешний водообмен Верхнедеснинского вдхр. (расход р. Десны в межень в верхнем створе водохранилища составляет 2 м³/с, как и санитарные попуски в нижний бьеф плотины), можно предположить, что величина C_c в основном определяется St . Поэтому была проверена гипотеза полного перемешивания ($m = 1$) по фактическим данным гидрохимических съемок как по отдельным участкам водоема, так и по всему водохранилищу в целом. Средняя концентрация по участку C_{cp} определялась как среднее арифметическое по всем концентрациям в точках отбора проб данного участка. Концентрации веществ C_c измерялись сразу после плотины и рассчитывались как среднее арифметическое по конечному створу выше расположенных участков. Из 388 результатов определения относительной ошибки проверяемой гипотезы 14 превысило уровень 25 % (максимальная погрешность 40 %), т.е. обеспеченность не превышения уровня составила $\pm 0,964$; уровень ошибки ± 20 % не превышает с вероятностью 0,93, ± 15 -16 % — с вероятностью 0,87. Средняя погрешность гипотезы полного перемешивания для большинства компонентов находится в пределах ± 5 -19 %, что вполне приемлемо для практических расчетов, при этом величина относительных ошибок меньше для отдельных участков, чем для всего водохранилища [26].

Для надежной оценки однородности участков по выбранным показателям и, соответственно, достоверности и репрезентативности среднего содержания каждого показателя качества воды по предыдущим съемкам было определено оптимальное количество проб [31], которое составило 30-35 с обеспеченностью 95 %. Анализы выполнялись по общепринятым методикам [32]. Рассчитывались относительные ошибки $\delta = [(C_{ф} - C_{р}) / C_{ф}] \cdot 100$ % ($C_{ф}$ и $C_{р}$ — фактическая и расчетная концентрации), средние значения $\bar{\delta}_{cp} = (1/n) \cdot \sum |\delta_i|$ ($i = 1...n$, n — число измерений) и обеспеченность не превышения допустимого уровня погрешности (отношение числа относительных ошибок, не превышающих допускаемую погрешность, к общему числу рассчитанных δ , в %) как критерий *точности* модели с оптимальной детализацией. К сожалению, из результатов проверки расчетной модели были исключены металлы, т.к., во-первых, были нарушены сроки между отбором проб и сроком их анализа (более месяца), а во-вторых, металлы определялись методом атомной абсорбции на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-112, очень несовершенным приборе, вскоре снятом с производства.

Поскольку точность модели зависит от точности исходной информации, то оценочным критерием оправдываемости модели может служить обеспеченность, с которой относительные ошибки δ не превышают норматива допустимой погрешности исходной информации [35] — $\delta_{нпф}$ (табл. 1)

Анализируя данные табл. 1 можно отметить, что весьма неплохие значения критерия точности опреде-

лены для большинства показателей Уровень ошибок в $\pm 15\%$ и ниже для всех консервативных показателей с обеспеченностью 67 % и не выше $\pm 25\%$ с обеспеченностью 83 % (за исключением SO_4). Уровень ошибки $\pm 20\%$ имеют все неконсервативные показатели кроме ХПК с обеспеченностью 67 % и $\pm 25\%$ с обеспеченностью 75-100 % (у ХПК — 67 %). Стратифицированный ингредиент NH_4 имеет погрешность расчета по модели $\pm 15\%$ с вероятностью 0,61 и $\pm 20\%$ с обеспеченностью 89 %.

Критерий оправдываемости имеет обеспеченность 0,89-1,0 для большинства ингредиентов независимо от степени детализации модели водоема по участкам; для органического азота обеспеченность не превышения допустимой нормы погрешности составила 0,83, для ХПК — 0,67.

Эффективность модели и сделанных по ней прогнозов можно оценить путем сравнения ошибок прогноза (расчета) с ошибкой экстраполяции (по аналогии с гидрологическими прогнозами). Оценочным критерием эффективности является показатель $\mu = (C_{\text{ф}} - C_{\text{р}}) / (C_{\text{ф}} - C_0)$. Считается [36], что прогноз при $\mu \leq 0,80$ прогноз эффективен, при $0,80 < \mu \leq 1,0$ прогноз малоэффективен, а при $\mu > 1,0$ прогноз ошибочен).

Оценка эффективности модели по критерию μ показывает, что для всех групп ингредиентов расчетная модель эффективна в 60-65 % случаев, малоэффективна примерно в 30 % результатов и ошибочна в 5-10 % случаев [26].

Задачи дальнейших исследований

На территории Российской Федерации имеется 2650 водохранилищ, и их общий объем достигает более 1 млн. куб. км. Многие из них используются для питьевого водоснабжения, рекреации, рыбного хозяйства и рыболовства. Все это относится к санитарно-эпидемиологическому и экологическому благополучию населения, целостности природных экосистем. Поэтому получение адекватных оценок расчета и прогноза показателей качества воды в них остается насущной актуальной задачей.

В последние годы приборостроительная промышленность (зарубежная и отечественная) добилась существенных достижений в создании высококачественных автоматизированных средств измерений состава и свойств воды. Уже не один десяток лет существует множество государственных (и отраслевых) стандартных образцов (ГСО и ОСО) веществ в воде, с помощью которых можно не только калибровать приборы, но и проводить метрологическую аттестацию методик выполнения измерений (МВИ) и осуществлять межлабораторные и внутрилабораторные сравнительные испытания проб воды, обеспечивающие в конечном итоге единство и достоверность измерений. Большинство МВИ оформлены в виде нормативных документов. Есть государственные

стандарты (в т.ч. на основе международных стандартов ИСО и ИСО/МЭК) на методы отбора проб, на требования к испытательным и измерительным аналитическим лабораториям (ИЛ), многие из которых аккредитованы в качестве независимых и технически компетентных. в Системе сертификации ГОСТ Р (с ноября 2011 г. функции по аккредитации ИЛ переданы в Федеральную службу по аккредитации Минэкономразвития). Поэтому технических проблем при исследовании качества воды водоемов практически нет. Есть проблемы в финансировании работ, компетентности и энтузиазме самих исследователей.

В аспекте тематики данной статьи остановимся на необходимости решения следующих задач, стоящих перед специалистами.

1. Проведение одновременных (синхронных) гидролого-гидрохимических и гидробиологических съемок (возможно, и микробиологических, токсикологических и радиационных исследований в зависимости от конкретного объекта) в характерные гидрологические и биологические фазы с учетом пространственно-временной динамики антропогенного воздействия (сточные воды, поверхностный и внутриводный сток с сельхозугодий, аварийные выбросы, захоронения отходов и т.п.).

2. Проведение специальных экспериментов по оценке самоочищающей способности водоема (определение коэффициентов неконсервативности в том числе); влиянию дна и донных отложений, возможно, с применением «трассеров»; определение периодов стратификации и глубин слоя температурного скачка (термоклина), суточной динамики биогенных элементов, включая растворенные кислород и окись углерода [26], влияния тепловых сбросов ТЭС или АЭС (если они имеются на данном объекте).

3. Выбор расчетной модели, ее апробация и верификация по независимым данным фактических натурных исследований при условии обеспечения их достоверности и пространственно-временной репрезентативности. Оценка этой модели по критериям точности, достоверности и эффективности с дачей рекомендаций по ее применимости для соответствующих водно-экологических ситуаций.

4. Разработка конкретных практических рекомендаций по регулированию качества воды в изучаемом водном объекте с желательной оценкой экономической эффективности предполагаемых водоохраных и водосберегающих мероприятий (причем, их может быть несколько как альтернативных).

Заключение

Полученные результаты верификации дают объективную оценку адекватности и применимости модели, а предлагаемые оценочные критерии

могут быть рекомендованы для проверки математических моделей прогноза качества воды.

Необходимо заметить, что предлагаемая модель далеко не во всех случаях и не по всем показателям может соответствовать реальным данным исследований и наблюдений. Поэтому для конкретных водоемов следует установить критерий выбора степени детализации в зависимости от гидрологического (скорость ветрового и стокового течений, интенсивность водообмена, наличие устойчивой стратификации и т.д.), гидрохимического и гидробиологического режима с учетом антропогенного воздействия (сточные воды, поступление загрязнений с талым и дождевым стоком, интенсивность и направленность внутриводоемных процессов, включая самоочищение и вторичное загрязнение от дна и гидробионтов, др. факторы). В любом случае желательно иметь возможность проводить специальные эксперименты, как это и удалось для исследованного объекта — Верхнедеснинского водохранилища-охладителя Смоленской АЭС при непосредственном участии преподавателей и студентов кафедры гидрологии и гидрохимии географического факультета Киевского государственного университета и гидрологам КИП-8 института «Гидропроект».

Литература

1. Айзатулин Т.А., Лебедев Ю.М. Моделирование трансформации органических загрязнителей в экосистемах и самоочищения водотоков и водоемов // *Общая экология. Биоценология. Гидробиология / Итоги науки и техники*. М., ВИНТИ, 1977. Т.4, с.8-74
2. Айзатулин Т.А., Шамардина И.П. Моделирование континентальных водоемов и водотоков // *Общая экология. Биоценология. Гидробиология / Итоги науки и техники*. М., ВИНТИ, 1980. Т.5, с.8-57
3. Алексеев В.В. Динамические модели водных биоценозов // *Человек и биосфера*. Вып. 1., М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 3-137.
4. Багоцкий С.В. Математическое моделирование процессов самоочищения в водных экосистемах / С.В. Багоцкий, В.А. Вавилин // *Водные ресурсы*. 1976. №4. С.123-134.
5. Васильев С.Ф. Математическое моделирование качества воды в реках и водоемах // *Качество вод и научные основы их охраны*. Л.: Гидрометеиздат, 1976. С. 161-168.
6. Власова Т.И. Пакет программ для исследования переноса примесей в атмосфере и водоемах // *Долгосрочные прогнозы природных явлений*, М.: Наука, 1977. С. 134-141.
7. Георгиевский В.Б. Идентификация моделей экосистем по натурным данным (обратные задачи экологии) // *Тр. советско-американского симпозиума «Исследование математических моделей для оптимизации управления качеством воды»* Ч.1. Л.: Гидрометеиздат, 1979. С. 82-104.
8. Горстко А.Б. Портретная имитационная модель для прогноза состояния водных экосистем // *Тр. советско-американского симпозиума «Исследование математических моделей для оптимизации управления качеством воды»* Ч.2. С.123-133.
9. Денисова А.И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования. Киев: Наукова думка, 1979. 290 с.
10. Джеймс А.(ред.) Математические модели контроля загрязнения воды.. М.: Мир, 1981. 466 с.
11. Джефферс Дж. Введение в системный анализ: применение в экологии. М.: Мир» 1981. 256 с.
12. Знаменский В.А. Гидрологические процессы и их роль в формировании качества воды. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 268 с.
13. Караушев А.В. Теоретическая модель переноса сточных вод в озерах и водохранилищах. М.: Гидрометеиздат, 1979. С.3-10.
14. Цыцарин Г.В. Опыт прогноза качества воды в водохранилищах питьевого водопользования. Ч.1. Основные принципы построения расчетной модели и оценки величины поступления веществ в водохранилище / Г.В. Цыцарин, Ю.М. Лебедев // *Гидрохимические материалы*, 1974. 61 с.
15. Войнич-Сяноженцкий Т.Г., Литвин Ю.А. Модели процессов формирования качества воды водохранилищ. / Т.Г. Войнич-Сяноженцкий, Ю.А. Литвин // *Сб. науч. тр. В/О «Союзводпроект»*, 1984. С. 31-39.
16. May R. Stability and complexity in model ecosystems. Princeton Univ., 1974. 265 p.
17. Mellor J. Application of mathematical modeling to water quality management / Mellor J., Oxley N. // *Effluent and Water Treat J.* 1973. V. 13. №8. P. 473-479.
18. Tiwari J. Random differential equations as models of ecosystems: Monte-Carlo simulation approach / Tiwari J., Hobbie J. // *Math.Biosci.*, 1976. V. 28, №2,. P. 25-84.
19. Агейков В.Ю. Разработка и применение методов теоретико-группового подхода для математического моделирования качества воды пресноводных экосистем. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010. 7 с.
20. Цхай А.А. Математическая модель экосистемы водохранилища: горизонтальное приближение. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1995, с.44-45
21. Морозова А.Г. Факторы эвтрофикации экосистемы водоемов-охладителей и принципы оптимизации качества воды для технических целей и аквакультуры. Дисс..... докт. биол.н., Красноярск, 2003. 337 с.
22. Рахуба А.В. Пространственно-временная изменчивость качества вод Саратовского водохранилища в условиях неустойчивого режима: натурные эксперименты и численное моделирование. Автореф.дисс., канд. биол. наук, Екатеринбург, 2007.
23. Сидиропуло С.Г. Математическое моделирование переноса загрязняющих веществ в Цимлянском водохранилище. Автореф. дисс., канд. биол. наук, Ростов-на-Дону, 2007.
24. Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975. 740 с.
25. Квейд Э. (ред.) Анализ сложных систем. М.: Советское радио, 1969. 519 с.
26. Соколов С.А. Гидролого-гидрохимические факторы формирования качества воды водоемов-охладителей АЭС. Дисс..... канд. техн. наук., М., 1985. 252 с.

27. Соколов С.А. Определение качества воды в водохранилищах по данным натурных наблюдений // Гидротехническое строительство. 1988. №4. С.44-48.
28. Соколов С.А. Определение рационального уменьшения водозабора на орошение с учетом водообмена и качества воды // Гидротехническое строительство. 1989. №4. С. 25-28.
29. Браславский А.П. Расчет минерализации воды в водохранилищах // Гидрохимические материалы. 1961. №32. С. 72-96.
30. Лятхер В.М., Милитеев А.Н., Яшин В.Н. Исследования численными методами распространения примеси в неглубоких водоемах // Водные ресурсы, 1979, №4, с.152-160.
31. Пелешенко В.И. Применение вероятностно-статистических методов для анализа гидрохимических данных / В.И. Пелешенко, Н.И. Ромась. Киев: Изд-во КГУ, 1977. 65 с.
32. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 373 с.
33. Батырева В.А. Видовой состав, динамика развития высшей водной растительности водоема охладителя Смоленской АЭС / В.А. Батырева, Н.В. Федоскин // Проблемы развития и функционирования водоема-охладителя Смоленской АЭС. Смоленск: Изд-во СГПИ, 1982. С.13-33.
34. Соколов С.А. Термический и кислородный режим водоема-охладителя Смоленской АЭС в предэксплуатационный период // Проблемы развития и функционирования водоема-охладителя Смоленской АЭС. Смоленск: Изд-во СГПИ, 1982. С. 47-52.
35. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений состава и свойств. М., Изд-во стандартов, 2002.
36. Попов Е.Г. Основы гидрологических прогнозов. Л.: Гидрометеиздат, 1968. 294 с.

S.A. Sokolov

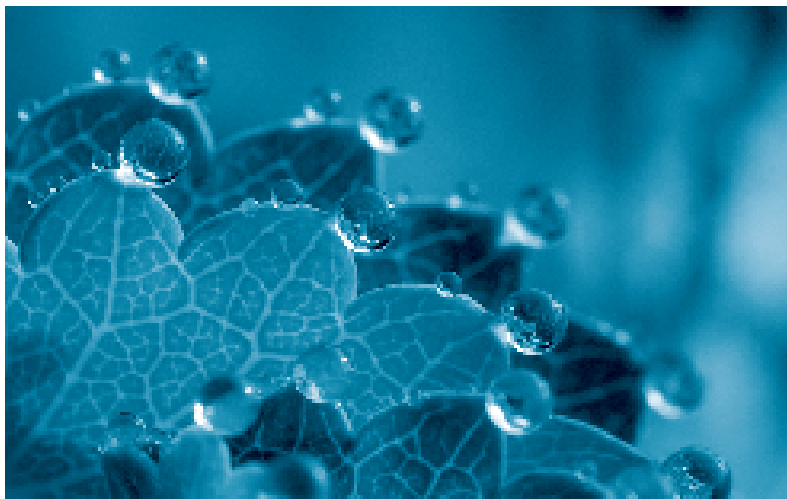
REALIZATION OF SYSTEM APPROACH TO PREDICTION OF WATER QUALITY IN RESERVOIRS: FROM CALCULATED MODEL TO FORECAST VERIFICATION BASED ON INDEPENDENT DATA

Calculated simultaneous equations for prediction of water quality are described and it is based on a system approach and a method of water-material balance of a water body. Results of concentration calculations and experimental independent data were shown to have sufficient convergence for both the whole reservoir and its individual areas. Forecast criteria of accuracy, correctness and effectiveness for evaluation of applicability of proposed model are discussed. Recommendations of its application at next studies are given

Key words: hydrochemistry, water body, water quality, model, prediction

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ САМООЧИЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Проведены работы по восстановлению самоочищающей способности биопруда ПО «Киришинефтеоргсинтез» (первой карты второй системы водоотведения) методом летования. Восстановлена экосистема водоема во всем ее многообразии. Во время восстановления экосистемы произведена и массовая интродукция ряда видов водных животных и растений.



Введение

Эвтрофикация водоемов в результате неразумной хозяйственной деятельности человека может приводить к «цветению» водоёмов — перераспределению биомассы в сторону увеличения основного её содержания на первом трофическом уровне, что, в свою очередь, ведёт к повышению мутности, появлению аноксидных зон, деградации и гибели водных экосистем [1].

В результате загрязнения водоёма многообразие видов сокращается. Одновременно падает и способность водоема к самоочистке и саморегуляции. Состав микрофлоры значительно обедняется и свободное место в водоеме занимают, как правило, сине-зелёные водоросли.

Данные закономерности относятся и к искусственным водным экосистемам, в частности — к биопрудам.

В процессе эволюции Природой созданы механизмы поддержания гомеостаза водных экосистем в достаточно широких интервалах колебания концентрации биогенных эле-

Л.С. Келль*,
кандидат технических наук,
заместитель директора по научной работе, ООО «Природные системы»

М.В. Середя, кандидат технических наук, заместитель директора по экологии, ПО «Киришинефтеоргсинтез»

ментов в системе. Изучение и применение данных механизмов позволит предвидеть и бороться с деградацией и гибелью водных экосистем при их антропогенной эвтрофикации. В нашем случае, применительно к биопрудам, применение данных механизмов позволит эффективно бороться с «цветением» биопрудов [2].

К наиболее эффективным, известным нам, механизмам поддержания гомеостаза водных экосистем относятся:

- ♦ чётное количество основных трофических уровней, равное 4, что, согласно теории естественного равновесия Хейрстона, Смита и Слободкина, приводит к подавлению биомассы первого трофического уровня;
- ♦ организмы фильтраторы — представители различных классов животного мира, осуществляющие пеллетную транспортировку биогенных веществ на дно водоёма;
- ♦ высокие скорости роста организмов первого и второго трофических уровней;
- ♦ возможность быстрой структурной перестройки экосистемы с заменой экологически эквивалентными видами.

Спецификой искусственных водных экосистем — биопрудов является достаточно случайный и бедный видовой состав

Адрес для корреспонденции: LevKell@mail.ru

представителей высокоорганизованных классов растений и животных, что часто делает невозможным или недостаточно эффективным действие вышеуказанных механизмов поддержания гомеостаза водных экосистем. Если представители низших классов организмов в силу их размеров и специфики жизненных циклов беспрепятственно попадают в экосистему биопрудов, то для представителей высокоорганизованных классов необходим внешний фактор их внесения в экосистему. Роль такого фактора — осмотрительного и разумного, должен выполнять человек. При выборе представителей различных классов растительного и животного мира как факторов влияния на планктонные микроводоросли водоёма перспективными представляются следующие.

1. Подавление планктонных микроводорослей представителями 2-го трофического уровня. Фильтраторы — зоопланктон, двухстворчатые моллюски, фитопланктоядные рыбы.

2. Конкурентное подавление планктонных микроводорослей (свет, биогенные элементы, аллелохимические факторы) высшими водными растениями и водорослями.

3. Опосредованное подавление планктонных микроводорослей представителями 4-го трофического уровня (хищные рыбы, рыбоядные черепахи). Согласно теории естественного равновесия Хейрстона, Смита и Слободкина, в экосистемах с чётным количеством трофических уровней наблюдается подавление биомассы на нечётных уровнях — 1-м и 3-м [3].

Результаты и их обсуждение

Остановимся более подробно на вопросе подбора и интродукции в биоценоз биопруда представителей высокоорганизованных классов организмов, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

- по своим физиологическим параметрам быть способными к существованию и размножению в конкретном биопруде, являющемся эфтрофной водной экосистемой;
- обладать способностью к подавлению бурного роста планктонных микроводорослей;
- не ухудшать качество воды с точки зрения ее последующего сброса в естественные водные экосистемы либо возврата в замкнутый цикл водоиспользования. В част-

Ключевые слова: эвтрофикация, «цветение», сине-зелёные водоросли, летование

ности, не попадать в водозабор (реотаксис, прикрепление к грунту, нахождение не в водозаборной зоне водоёма).

В работах [4, 5] приведены примеры успешного подавления «цветения» воды биологическими методами искусственных водных экосистем на ПО «Киришинефтеоргсинтез».

В частности, в промышленных условиях достигнуто подавление «цветения» воды:

- на первом пруду первой системы водоотведения завода с помощью организмов 2-го трофического уровня — южных рас дафний;
- на первом каскаде буферных прудов очищенных хозяйственных сточных вод г. Кириши с помощью высших водных растений — пистии.
- достигнуто количественное подавление представителями 4-го трофического уровня — ротанами популяции доминантного представителя 3-го трофического уровня — карася. Тем самым созданы предпосылки для активизации 2-го трофического уровня (зоопланктона) и подавления 1-го трофического уровня (фитопланктона).

Однако, для полного биологического восстановления самоочищающей способности искусственных водных экосистем, в частности биопрудов ПО «Киришинефтеоргсинтез», необходимо избавиться от отмершего органического вещества и избытка биогенных веществ, содержащихся в донном иле. Механическая выемка ила приемлема для сравнительно небольших водоёмов. Суммарный же объём всех биопрудов (карт) ПО «Киришинефтеоргсинтез» составляет более 15 млн. м³. Данные биопруды (карты) первой и второй систем водоотведения эксплуатируются уже более 30 лет.

В данной работе приведены результаты восстановления самоочищающей способности биопруда (первой карты второй системы водоотведения) методом летования.

Экосистема данной карты после её эксплуатации в течение 30 лет деградировала и потеряла способность к самоочистке и саморегуляции. Каждое лето на карте происходило «цветение» сине-зелёных водорослей. При этом прозрачность воды падала с 200 и более мм до 60-70 мм (прозрачность воды определяли унифицированным количественным методом в соответствии с международным стандартом ИСО 7027 <http://www.anchem.ru/literature/books/muraviev/020.asp>) и она приобретала неприятный запах. Высшие погружные водные растения (роголистник, пе-



Рис. 1. Дафнии с карты 1-2.



Рис. 2. Первые колонии роголистника на карте 1-2 в августе 2008 г.

Таблица 1

Химический состав воды карты 2-2 за летние месяцы (июнь-сентябрь) 2008-2012 гг. и карты 1-2 за летние месяцы 2012 г.

Показатели химического состава	Сульфаты мг/л	Хлориды мг/л	БПК ₅ мг/л	Раств. кислород мг/л	Взв. вещества мг/л	Общий азот мг/л	Общий фосфор мг/л
2008 г. 2-2	480	324	7	8,4	19	3,6	1,1
2009 г. 2-2	312	212	11	10,2	55	2,0	1,0
2010 г. 2-2	209	132	21	9,1	96	2,6	0,9
2011 г. 2-2	196	156	24	8,3	47	4,3	1,1
2012 г. 2-2	149	112	14	8,2	60	2,1	0,6
2012 г. 1-2	266	133	7	6,7	14	3,7	0,5

ристостлистник, элодея канадская) пропали из экосистемы данной карты.

Весной 2008 г. карта была опорожнена для её восстановления методом летования. При этом на дне карты остались небольшие неглубокие водоёмы глубиной до 1 м за счёт рельефа дна, занимающие не более 25 % общей поверхности дна карты.

В конце мая началось бурное «цветение» этих мелководных прудов, оставшихся на карте. Вода позеленела и к началу июня прозрачность воды на карте упала до 28 мм. Во второй половине июня появились дафнии и их количество к началу июля возросло до нескольких тысяч штук на литр, при этом вода к началу июля обесцветилась (рис. 1).

В конце июля дафнии почти исчезли, и начался второй пик цветения. Затем в середине августа опять появились дафнии в количестве до нескольких тысяч штук на литр и вода снова обесцветилась.

Высаживаемые в мае — июле на карту высшие водные растения (роголистник и элодея канадская), покрывались бурым налётом и гибли. И лишь к концу августа, после второго пика «цветения» интродуцируемые высшие водные растения — роголистник и элодея канадская, перестали гибнуть и началась их активная вегетация (рис. 2).

Данные интродуцированные виды перемещались и с весны 2009 г. продолжили активную вегетацию. В результате, к осени 2009 г. они уже покрывали большую часть поверхности дна водоёмов (рис. 3).

Проведена также интродукция организмов второго трофического уровня — беззубок, мелких улиток семейств Planorbidae и Limnaeaceae и больших прудовых улиток (*Limnaea stagnalis* L.). Восстановилось поголовье рыб — карасей.

В 2009 г. к этим растениям добавлены также кувшинки (рис. 4).

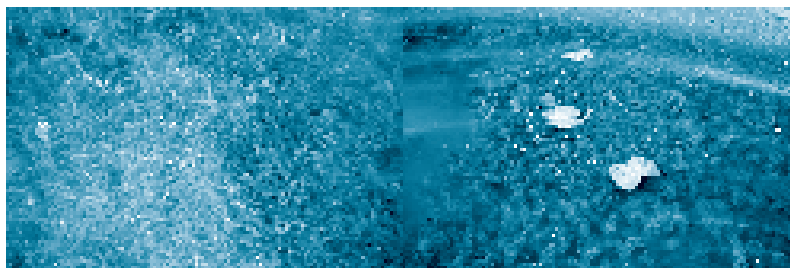


Рис. 3. Заросли элодеи канадской и роголистника на дне карты 1-2.

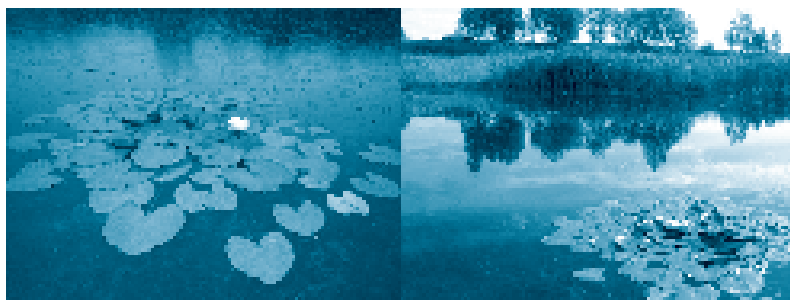


Рис. 4. Цветущие кувшинки на пруду первой карты второй системы водоотведения (А) и общий вид пруда (Б) в конце сентября 2010 г.

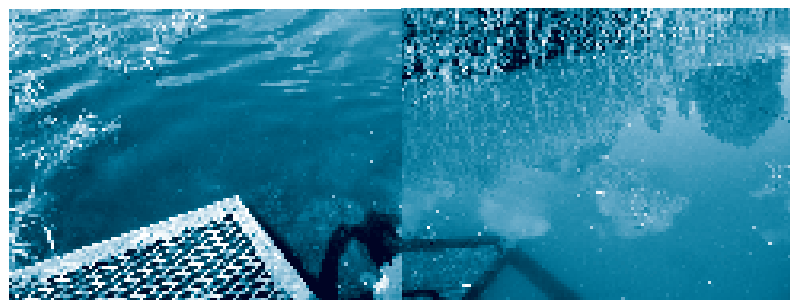


Рис. 5. Вид карты 1-2 (А) и 2-2 (Б) в июле 2012 г.

Дно карты за исключением небольших оставшихся водоёмов густо заросло травой, в частности, клевером.

Весной 2012 г. карта введена в работу и на неё снова поданы стоки второй системы водоотведения. В *табл. 1* приведён сравнительный химический состав воды карты 2-2 за летние месяцы (июнь-сентябрь) 2008-2012 гг. и карты 1-2 за летние месяцы 2012 г.

Как следует из приведённых в *табл. 1* данных, химический состав воды карты 1-2 в 2012 г. существенно не отличается от состава воды карты 2-2 за 2012 г. и за предыдущие годы. При этом если карта 2-2 довольно сильно «цвела» в 2012 г. и в предыдущие

годы и прозрачность воды в ней падала до 60-80 мм, то «цветение» воды на карте 1-2 в 2012 г. не наблюдалось и прозрачность в ней в течение летнего сезона не падала ниже 200 мм. Соответственно, содержание взвешенных веществ на карте 1-2 составляло лишь 14 мг/л, в то время как на карте 2-2 — 60 мг/л. Вид карты 2-1 и 2-2 в 2012 г. представлен на *рис. 8, 9*). На карте 2-1 в большом количестве присутствуют высшие погружные водные растения — роголистник и элодея канадская, в то время как на карте 2-2 высшие погружные водные растения отсутствуют.

Следует также отметить, что глубина слоя воды на карте 1-2 в течение летнего периода 2012 г. в среднем составляла 1 м, что способствовало бурной вегетации не только прибрежной растительности (рогоза и тростника), но и погружных высших водных растений (элодеи канадской и роголистника) по всей площади карты 1-2. В свою очередь, высшие водные растения подавляют развитие водорослей, препятствуя «цветению» водоёма. Глубина слоя воды на карте 2-2 в течение летнего периода 2012 г. и в предыдущие годы в среднем составляла 2 м, что не позволяло развиваться погружным водным растениям.

Заключение

Для восстановления самоочищающей способности искусственных водных экосистем необходимо:

- с помощью летования избавиться от органики и биогенов активного ила;
- восстановить экосистему водоема во всем её многообразии — трофические цепи и трофические уровни. Во время восстановления экосистемы необходимо производить интродукцию нужных видов водных животных и растений, после чего поддерживать такие условия, чтобы на первом уровне преобладали не одноклеточные водоросли, которые зимой отмирают и разлагаются со всеми негативными последствиями, а погружные высшие водные растения (роголистник, элодея канадскую, перистолистник и т. п.). Последние зимуют под водой и составляют в летний вегетационный период конкуренцию одноклеточным водорослям (сине-зелёным, хлорелле и т.п.), препятствуя их массовому размножению и последующим негативным явлениям — отмиранию, нехватке кислорода, загниванию.

Для этого необходимо поддерживать глубину водоема в пределах 1,0-1,5 м, при которой ещё возможно массовое развитие водных погружных растений.

Литература

1. Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975. 740 с. URL. <http://www.twirpx.com/file/91230/>
2. Келль Л.С. Управление структурной организацией искусственных водных экосистем как фактор улучшения качества воды // Экология урбанизированных территорий. 2009. №1. С. 36-39.
3. Одум Ю. Экология. Т. 1. М.: Мир, 1986. С. 164–165.
4. Келль Л.С. Биологические методы борьбы с «цветением» в биопрудах / Л.С. Келль, М.В. Середа // Экология производства. 2010. №8. С. 60-65.
5. Середа М.В. Использование биологических методов подавления «цветения» воды при ее доочистке в биопрудах / М.В. Середа, Л.С. Келль // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. Вып. 5. С. 32-35.

L.S. Kell, M.V. Sereda

WATER ECOSYSTEMS, ECOBIOTECHNOLOGY AND NOOSPHEROGENESIS

Recovery of self-cleaning ability of biopond of “Kirishnefteorgsintez” was carried out by method of aestivation. Its biodiversity was regenerated and during this process introduction of some strains of water plants and animals was made.

Key words: eutrophication, “bloom”, blue-green algae, aestivation

ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ДЛЯ ДЕТЕЙ

Правильный выбор питьевой воды для детей разного возраста – актуальная проблема, решение которой связано с необходимостью корректировки нормативных документов и разработкой экспресс-методов диагностики, позволяющих просто и быстро оценивать индивидуальный «ответ» организма на употребление воды того или иного состава.

Введение

Потребность детей первого года жизни в питьевой воде индивидуальна и определяется многими факторами. В грудном молоке есть достаточное количество воды и создаются максимально благоприятные условия для водно-солевого равновесия в организме малыша, поэтому при грудном вскармливании педиатры рекомендуют давать воду детям после 6 месяцев. При искусственном вскармливании дети нуждаются в дополнительной жидкости в более раннем возрасте. После года жизни ребенка правильный выбор воды остается также актуальным, поскольку будет влиять на состояние зубов и скелетной системы ребёнка. Это обусловлено свойствами питьевых вод, содержащих соли жесткости (ионы кальция и магния).

Кальций не только основа костной ткани, он принимает активное участие в обеспечении функций движения (сокращения мышц, передача нервного импульса, реакция мышц на нервное возбуждение), в изменении активности гормонов. Нерастворимые соединения кальция взаимосвязаны с ионизированными формами. Содержание ионов кальция в крови должно находиться в диапазоне 2,15–2,65 ммоль/л [1].

Роль магния в организме также значительна — он необходим для обмена кальция, витамина С, фосфора, натрия и калия. Магний участвует в процессе расщепления углеводов (гликолизе), в переносе натрия,

калия и кальция через мембраны клеток и в нервно-мышечной передаче импульсов, важен для превращения сахара крови в энергию. Содержание ионов магния в крови должно находиться в диапазоне 0,8–1,2 ммоль/л [1].

Особый интерес магний представляет как естественный физиологический антагонист кальция. Соотношение внутриклеточных Ca^{2+} и Mg^{2+} определяет гомеостаз и антиоксидантную защиту клетки. Несбалансированность их содержания может привести к серьёзным осложнениям [2].

Роль питьевой воды в формировании здоровья трудно переоценить. Вода — основа биологических жидкостей организма, поэтому изменение состава употребляемой воды приводит к изменению состава и свойств биологических жидкостей организма (рН слюны и мочи) на 10–13 сутки [3]. Можно предположить, что важно не только количество, но и соотношение ионов кальция и магния, поступающих с пищей, а также с питьевой водой в организм ребенка.

Требования к качеству питьевых вод в России регламентируются:

- для централизованного водоснабжения — СанПиНом 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» [4];
- для бутилированных вод — СанПиНом 2.1.4.1116-02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества» [5].

В настоящее время на рынке представлен большой выбор бутилированных вод и возникает вопрос: какую питьевую воду выбрать для ребенка?

Материалы и методы исследования

Объекты исследования — питьевые воды для детей с торговыми марками, представленными в табл. 1.

Определение жесткости, содержания кальция и магния проводилось по методикам: ГОСТ 4151-72, ПНД Ф 14.1:2.95-97.

Н.А. Белоконова*,

доктор технических наук, доцент, заведующая кафедрой общей химии, ГБОУ ВПО Уральская государственная медицинская академия Минздрава-соцразвития России

Н.А. Останина,

студентка педиатрического факультета, ГБОУ ВПО Уральская государственная медицинская академия Минздрава-соцразвития России

А.О. Старцева,

студентка педиатрического факультета, ГБОУ ВПО Уральская государственная медицинская академия Минздрава-соцразвития России

И.А. Плотникова,

доктор медицинских наук, директор, ГБУЗ Свердловской области детская специализированная

*Адрес для корреспонденции: 89221503087@mail.ru

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены экспериментальные результаты. Сопоставляя данные табл. 1 и 2, можно заключить, что на этикетках указано не конкретное содержание ионов в предлагаемой воде, а диапазоны концентраций, указанных в СанПиН 2.1.4.1116-02. В артезианских водах, которые обычно используются для расфасовки, состав меняется незначительно в зависимости от времени года, поэтому содержание ионов кальция и магния должно быть представлено более конкретными значениями.

Из данных табл. 2 следует, что представленные воды, по содержанию кальция и магния соответствуют водам высшей категории качества.

В нормативном документе [5] интервалы значений по содержанию кальция и магния довольно широкие, поэтому соотношение кальция к магнию составляет: (5-1,6):1, соответственно. При этом в крови соотношение ионов кальция к магнию, соответствующее нормальному состоянию организма, составляет (3,7-4,5):1.

По-видимому, наиболее правильный выбор воды для детей должен быть основан на следующих алгоритмах: содержание ионов должно находиться в диапазоне концентраций, указанных в нормативном документе

больница восстановительного лечения «Научно-практический центр детской дерматологии и аллергологии»

Л.А. Анохина,

кандидат медицинских наук, заместитель директора по лечебной работе, ГБУЗ Свердловской области детская специализированная больница восстановительного лечения «Научно-практический центр детской дерматологии и аллергологии»

Н.А. Наронова,

старший преподаватель кафедры общей химии, «ГБОУ ВПО Уральская государственная медицинская академия

[5] для вод высшей категории качества, а соотношение кальция к магнию должно быть не менее 3:1. На это особенно важно обращать внимание при лечении детей с различными патологиями.

На рис. 1 представлены данные анализов детей с эктопатологией — повышенной концентрацией тяжелых металлов в крови, которая обусловлена проживанием детей в экологически неблагополучных районах Свердловской области. Лечение детей проводилось 14 дней в загородном стационаре «Балтым», где для приготовления пищи и питья использовалась вода с содержанием кальция 27,3 мг/л и магния 9,2 мг/л. Соотношение ионов кальция к магнию составляло 3:1. Из данных, представленных на рис. 1, видно, что до лечения содержание кальция в крови было менее нормируемой величины — 2,15 ммоль/л, после лечения его содержание увеличилось, но у некоторых не достигло даже нижней границы нормы.

Анализируя данные рН мочи и слюны, приведенные на рис. 2, можно констатировать, что у 37,5 % детей величина рН слюны повысилась, а у 50 % не изменилась. При этом количество человек, у которых величина рН мочи понизилась, составляет 50 %, а не изменилась — 31,5 %. Понижение рН мочи может быть связано с выведением тяжелых металлов, которые за счет гидролиза снижают величину рН (при прочих равных условиях).

Очевидно, что для поддержания положительной динамики целесообразно продолжать употреблять воду данного типа и после лечения.

Безусловно, для своевременной корректировки состояния организма ребенка необходимы экспресс-методы диагностики, позволяющие просто и быстро оценивать индивидуальный «ответ» организма на употребление воды того или иного состава, который, как установлено [3], появляется на 10-13 сутки употребления воды определенного состава. Целесообразно проводить определение кальция и магния в слюне, при этом анализируя содержание этих металлов в крови.

Таблица 1

Показатели состава воды, представленные на этикетке тары, в которую расфасована вода

Торговая марка	Общая жесткость, мг/экв	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л
Бабилон	1,5-6,0	25-60	5-50
Фруто-няня	1,5-6,0	25-60	5-35
Агуша	1,5-7,0	25-65	5-50
Малыш	2,5-5,5	25-70	15-40
Архызик	Показатель отсутствует	25-60	5-50

Таблица 2

Показатели состава воды и соотношение ионов кальция и магния в разных типах вод

Торговая марка	Общая жесткость, мг-экв/л (°Ж)	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	(Ca ²⁺):(Mg ²⁺)
Нормируемые значения (СанПиН 2.1.4.1116-02)	1,5-7	25-80	5-50	(5-1,6):1
Бабилон	2,6	28	13,8	2,0:1
Фруто-няня	3,5	36	20,4	1,8:1
Агуша	5,0	52	28,0	1,9:1
Малыш	2,6	26	15,6	1,7:1
Архызик	3,6	36	21,6	1,7:1

Заключение

По результатам проведенных исследований можно заключить следующее. При покупке воды, расфасованной в емкости, по данным на этикетке тары невозможно определить конкретное содержание кальция и магния и их соотношение в воде.

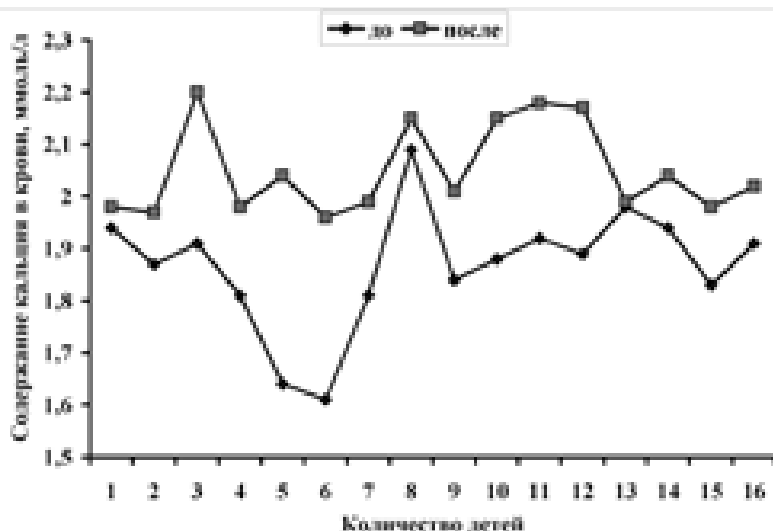


Рис. 1. Изменение содержания кальция в крови детей до и после лечения.

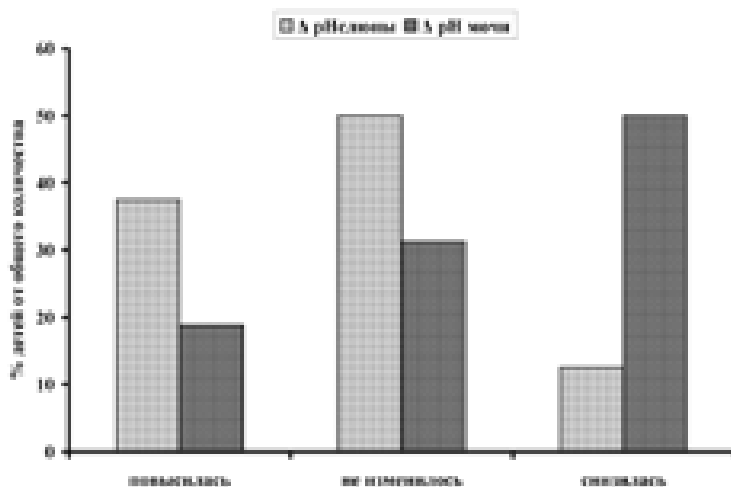


Рис. 2. Изменение pH слюны и мочи детей до и после лечения.

На этикетках указано не конкретное содержание ионов в предлагаемой воде, а диапазоны концентраций, указанных в СанПиН 2.1.4.1116-02.

Употребление в процессе лечения воды с содержанием ионов кальция и магния в ди-

Ключевые слова: питьевая вода, состав, ионы кальция и магния, соотношение ионов, здоровье детей

апазоне концентраций, указанных в нормативном документе [5] для вод высшей категории качества и соотношением кальция к магнию 3:1, соответственно, повысило содержание кальция в крови детей.

Для своевременной корректировки состояния организма необходимы экспресс-методы диагностики, позволяющие просто и быстро оценивать индивидуальный «ответ» организма на употребления воды того или иного состава.

Литература

1. Камышников В.С. Клинико-биохимическая лабораторная диагностика: Справочник: в 2-х т., 2-е изд. Мн: Беларусь, 2002. С. 287-294.
2. Громова О.А. Значение дефицита кальция в педиатрии и пути его коррекции // Вопросы педиатрии. 2007. Т. 6. №2. С. 82-87.
3. Бобина А.В. Диагностика кислотно-основного состояния организма / А.В. Бобина, В.С. Хибатова, Н.А. Белоконова // Мат. 66-й всерос. науч.-практич. конф. молодых ученых и студентов «Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения», Екатеринбург: Изд-во УГМА, 2011. Ч. 2. С. 76-78.
4. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиНом 2.1.4.1074-01. М.: Минздрав, 2002. 103 с.
5. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. СанПиНом 2.1.4.1116-02. М.: Минздрав, 2002. 27 с.

N.A. Belokonova, N.A. Ostanina, A.O. Startseva, I.A. Plotnikova, L.A. Anokhina, N.A. Naronova

PROBLEMS OF CHOICE OF DRINKING WATER FOR CHILDREN

Right choice of drinking water for children of different age is actual problem. Its solution associates with necessary correcting of regulatory documents and development of diagnostic express-methods enabling to simple and fast estimate individual "response" of an organism during water consumption.

Key words: drinking water, structure, Ca and Mg ions, ion proportion, health of children.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ водообеспечения ЮГО-ВОСТОКА ТАТАРСТАНА на ОСНОВЕ МОНИТОРИНГОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приведены результаты мониторинговой работы по итогам реализации программы «Чистая вода» в Республике Татарстан на примере г. Бугульмы. Проведен анализ проблем по вопросам водоснабжения города и района и пути выхода из создавшейся сложной экологической и экономической ситуации. Рассматривается также основная проблема подземных вод (артезианских скважин), которые вследствие реализации программы «Чистая вода» стали основными источниками водоснабжения.

Введение

Одной из основных задач государства является сохранение и поддержание на уровне, достойном цивилизованного общества, состояния здоровья населения. Безопасность питьевого водоснабжения — одна из главных ее составляющих.

По данным 2011 г., в Российской Федерации 67 % всей водопроводной воды подается из поверхностных водных объектов, главным образом, населению крупных городов, а 33 % питьевой воды — из подземных источников. В Центральной Европе системы централизованного водоснабжения строятся чаще на базе грунтовых вод, обогащаемых из поверхностных водоисточников, и только около 30 % питьевой воды берется из поверхностных источников [1].

По официальным данным Министерства природных ресурсов России, даже с учетом деградации системы общее количество воды, производимое системами питьевого водоснабжения, составляет 20 млрд. м³ в год, или 365 л на человека в сутки. Это значительно больше, чем в Западной Европе, поэтому основной проблемой является достижение нормативного качества питьевой воды. Природа, которая всегда стремится к самоочищению, уже не в состоянии сама справиться с нарастающим загрязнением и ухудшающееся качество природных вод, связанное с деятельностью человека, диктует необходимость в более тщательной их очистке [2].

А.Ю. Дмитриева*,
кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой химической технологии органических материалов, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Бугульминский филиал

В таких условиях, при сохранении существующего порядка и плановом износе основных фондов 2-3 % в год уже через 15 лет 71,5 % всего населения, пользующегося централизованным водоснабжением, будет пить воду, не отвечающую санитарным нормам (а это 48 % всего населения страны), 30-33 % жителей по-прежнему будут брать питьевую воду непосредственно из природных источников неизвестного качества и около 20 % перейдут, преимущественно, на бутилированную или специально доочищенную воду. Различные варианты такого сценария могут отличаться либо сроками, либо долями процентов.

Другие пути развития систем водоснабжения возможны при вложении средств из муниципальных бюджетов при возрождении местной промышленности или от сторонних, например, иностранных, инвесторов. Дополнительные средства появятся при неминуемом повышении уже в 2013 г. тарифов на воду в среднем на 30-50 %, а также при переделе собственности в системе водоснабжения. Пока полная приватизация этих предприятий запрещена, хотя первые шаги в этом направлении уже сделаны [3].

Материалы и методы исследования

Основным источником водоснабжения г. Бугульмы до 2006 г. была камская вода (покупная), поставляемая ОАО «Татнефть» по камскому водоводу, построенному в период с 1961 по 1985 гг. и изначально предназначенному для транспортировки технологической жидкости для поддержания пластового давления для нужд нефтяников. Технологический процесс водоснабжения во-

*Адрес для корреспонденции: alina_dmitrieva_1971@inbox.ru

дой г. Бугульмы представлял собой добычу воды (22 %) и покупку (78 %), транспортировку, обеззараживание сжиженным хлором и подачу воды потребителю.

Передача воды в Бугульминское ВКХ производилась в насосной станции 5-го водоподъема, расположенного в Лениногорском р-не, откуда по магистральному водоводу Лениногорск — Бугульма диаметром 1000 мм, пущенного в эксплуатацию в 1980 г., вода транспортировалась в резервуары головных сооружений г. Бугульмы. Протяженность водовода от р. Камы до резервуаров головных сооружений г. Бугульмы составляет 200 км. Качество воды, подаваемой потребителю с 1995 г., и услуги по водоснабжению характеризовались как неудовлетворительные по следующим причинам.

1. Частые аварии на камском водоводе с перебоями в подаче воды.

2. Отсутствие связи между водопроводными узлами сетей, питающихся от камского водовода и от водоводов местных источников.

3. Параметры и свойства Камской воды подвержены существенным сезонным изменениям и не отвечали гигиеническим нормативам по СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Качество воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества» по цветности, мутности, содержанию железа.

4. Превышение нормативов качества воды, связанное с авариями на камском водоводе достигало по мутности до 13,3 раз, по цветности до 2 раз, железу до 2,5 раз.

В целях обеспечения г. Бугульмы качественной питьевой водой совместно с администрацией города были рассмотрены следующие варианты:

Ключевые слова: мониторинг, безопасность, водоснабжение, качество питьевой воды, подземные воды, жесткость

♦ предложение Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти ТатНИПИнефть — письмо №1749 от 20.11.1995 г. по строительству новых водозаборных сооружений из скважин и родников;

♦ предложение компании Casmyn International Inc. об установке системы водоочистки (строительство очистных сооружений водопровода).

Учитывая, что по данным многолетних мониторинговых наблюдений по сезонным колебаниям качества воды р. Кама имеет высокую вероятность техногенного загрязнения, создающего серьезную опасность для здоровья граждан, обуславливающего высокий уровень заболеваемости кишечными инфекциями, гепатитом, повышению риска воздействия канцерогенных и мутагенных факторов, и, принимая во внимание более высокую защищенность родниковых (поверхностных) и подземных вод (артезианские скважины) от загрязнений и происходящие процессы самоочищения при движении загрязненных вод по толще горных пород, предпочтение было отдано местным источникам водоснабжения. Другой причиной принятия данного решения явился экономический аспект, а именно то, что строительство очистных сооружений водопровода требует значительных единовременных затрат (предложение компании Casmyn International Inc. об установке системы водоочистки было оценено в размере 20 млн. долларов), в то время как строительство и ввод в действие водозаборов местных источников (родников и скважин) может осуществляться поэтапно с выполнением задач в зависимости от финансовых, технических и социальных условий. В этом сказался и тот факт, что в течение длительного времени финансирование и реконструкция жилищно-коммунального хозяйства вообще и водопроводно-канализационного хозяйства в частности осуществлялись по остаточному принципу. Прогнозируемые затраты на строительство водозаборов составляли ~ 80 млн. руб. Таким образом, была принята программа «Чистая вода» [4].

Качество питьевой воды в г. Бугульме до и после реализации программы «Чистая вода» по цветности, мутности и железу представлены на рис. 1-3. Из рисунков видно, что уровень рассматриваемых показателей после реализации проекта ниже ПДК питьевой воды, регламентированной СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Качество воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества».

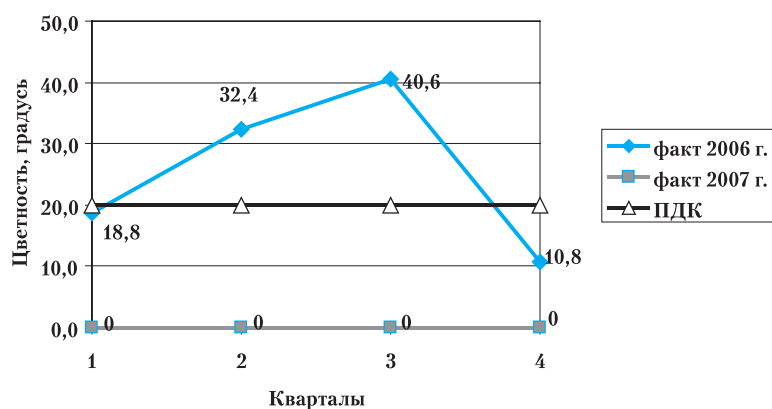


Рис. 1. Максимальные показатели качества воды по цветности до и после реализации программы.

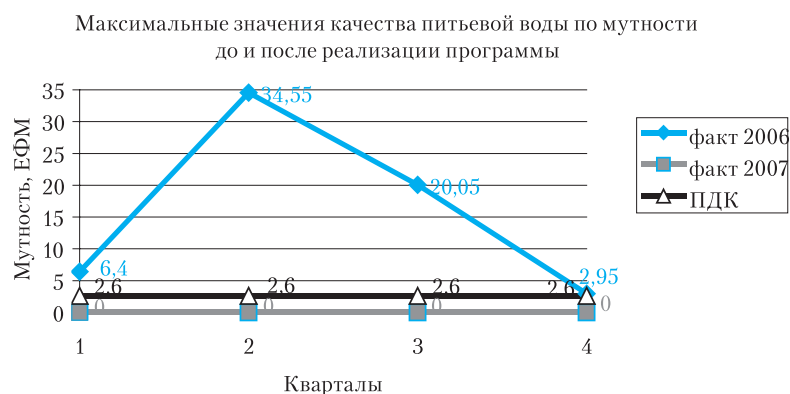


Рис.2. Максимальные показатели качества воды по мутности до и после реализации программы.

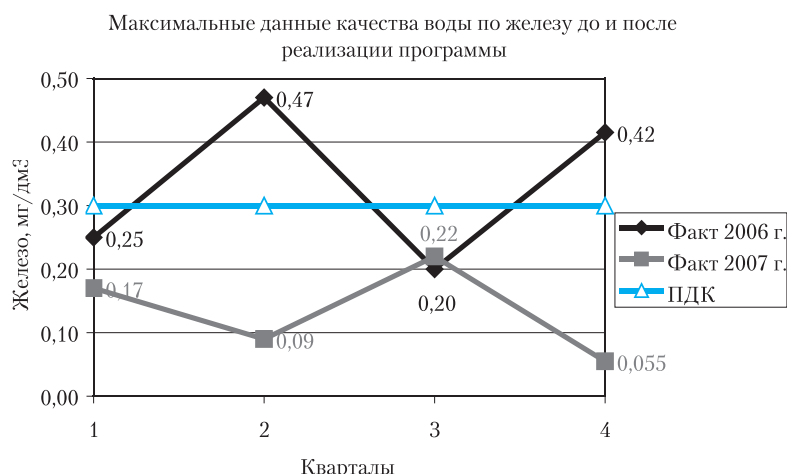


Рис.3. Максимальные показатели качества воды по железу до и после реализации программы.

Общим недостатком подземных вод (артезианских скважин) является повышенная минерализация, в частности, жесткость, характеризующая содержание в воде солей кальция и магния [5]. Конечно, необходимое количество растворенных солей кальция и магния, содержащихся в пресной воде, важны для роста и развития живых организмов и растений, но могут причинить множество хлопот людям, живущим в районах, где повышена жесткость воды, например, в

Бугульме. Постоянное употребление воды с повышенной жесткостью приводит к накоплению солей в организме и, в конечном итоге, к заболеванию суставов (артриты, полиартриты), к образованию камней в почках, желчном и мочевом пузырях.

Хорошо знакомая накипь и осадок, образующийся при нагревании в посуде и нагревательных устройствах, серовато-желтый налет на кранах, раковинах, ваннах, кафеле, а также сухость волос и кожи при мытье такой водой — все это неприятности очевидные. Масса других проблем жесткой воды скрыта от глаз, поскольку связана с внутренними поверхностями труб и теплообменников, которые зарастают слоем накипи. Эти отложения заставляют тратить до 28 % расходуемого тепла на их нагрев, эквивалентно увеличивая денежные расходы на потребляемую энергию.

Умягчение воды, т.е. снижение содержания солей кальция и магния осуществляются различными способами и выбор метода умягчения воды определяется ее исходной жесткостью и требуемым качеством, т.е. необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими соображениями [7].

Результаты и их обсуждение

В настоящее время в исследуемом районе применяется пассивный метод снижения содержания солей жесткости — это предложенный экологической службой ООО «Бугульма-Водоканал» вариант смешения поверхностных (родниковых) и подземных (артезианских скважин) вод для обеспечения минимально возможного значения жесткости воды на головных сооружениях [6].

Процессы добычи вод и подача их потребителю сопровождаются мониторингом состояния окружающей среды, внутренним аудитом и завершаются корректирующими и предупреждающими действиями. Мониторинг обеспечивается системой производственного экологического контроля (СПЭК).

Центральное место в СПЭК ООО «Бугульма-Водоканал» занимает аналитический контроль, обеспечивающий получение основной объективной информации для принятия реальных действий и решений в экологическом менеджменте в обеспечения населения г. Бугульмы качественной питьевой водой, предотвращение загрязнения водоемочников и др. объектов окружающей среды.

Таблица 1

ные значение жесткости воды за период 2010–2012 гг.

Значение жесткости °Ж	2010 г.	2011 г.	2012 г.
1 квартал	10,5	8,8	8,2
2 квартал	9,8	8,9	8,4
3 квартал	9,2	8,6	7,8
4 квартал	8,6	8,4	7,5

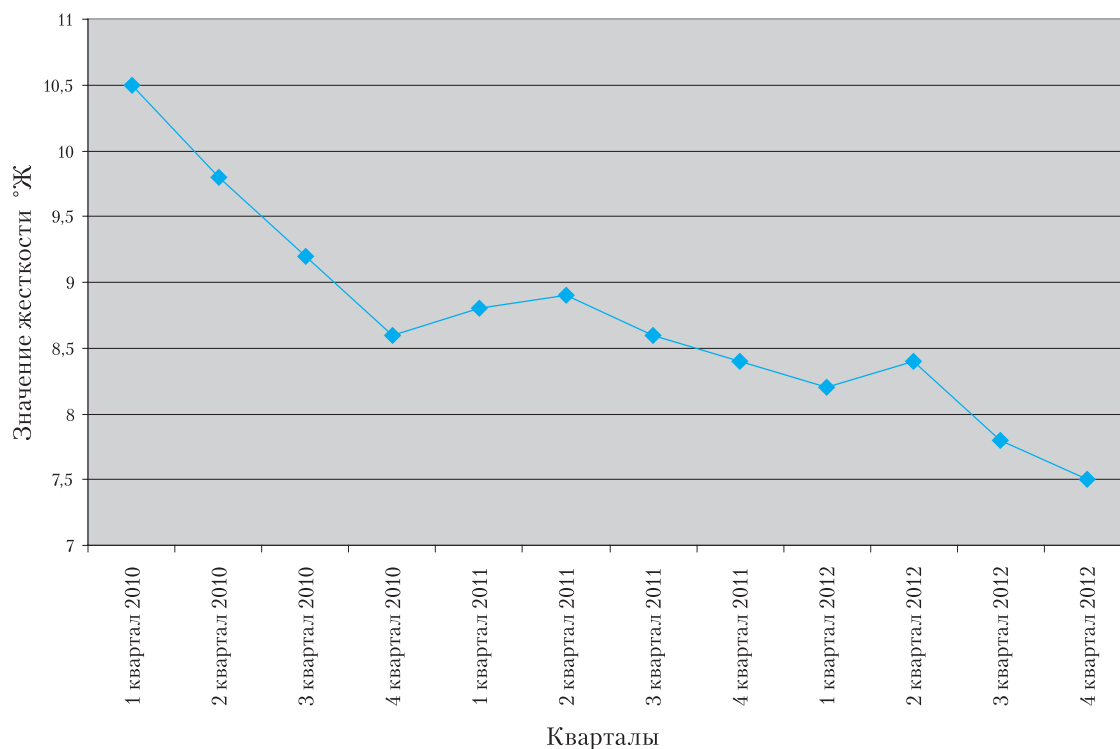


Рис. 4. Максимальные значения жесткости воды.

Контроль осуществляется центральной испытательной лабораторией ООО «Бугульма-Водоканал, аккредитованной на техническую компетентность в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, и выполняется по «Программе производственного контроля», разработанной в соответствии с требованиями Санитарных правил СП 1.1.1058-01 «Организация и проведения производственного контроля за соблюдением санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий», составной частью которой являются планы и графики, согласованные со Специализированной инспекцией аналитического контроля Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан, Территориальным Управлением Роспотребнадзора в Бугульминском районе и г. Бугульме. Мониторингом в целях обеспечения населения качественной питьевой водой, установления экологического статуса источников водоснабжения питьевой воды охвачено 17 скважин, 33 каптированных родника, 9 водопроводных насосных станций, распределительная сеть города (100 водозаборных колонок в месяц), резервуары головных сооружений (2-тысячники и 5-тысячники).

Заключение

На нынешнем этапе развития техносферы, когда в мире еще в большей степени возрастает воздействие человека на биосферу, а природные системы в значительной степени утратили свои защитные свойства, необходимы новые подходы, осознание реальностей и тенденций, появившихся в мире в отношении природы в целом и ее составляющих. В полной мере это относится к таким негативным явлениям, какими являются в наше время загрязнение и истощение поверхностных и подземных вод [8].

Выявленные несоответствия качества исследуемых параметров нормативным требованиям по каналу оперативной связи доводятся до руководства организации для принятия немедленных управленческих решений и использования административного ресурса для установления причин несоответствий и их немедленного устранения.

Литература

1. Государственные доклады «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации». 2005-2008 гг. Министерство природных ресурсов России. <http://www.mnr.gov.ru/>.

2. Эльпинер Л.И. О влиянии водного фактора на состояние здоровья населения России / Л.И. Эльпинер // Водные ресурсы. 1995. №4. С.418-425.
3. Зайцев Н.В. Питьевая вода как фактор риска ухудшения общественного здоровья населения / Н.В. Зайцев, М.В. Пушкарева, В.Г. Коровка // Мат. 3-го междунар. конгр. «Вода: экология и технология» М.: ЭКВАТЭК — 1998. С. 626-627.
4. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2006 г. Казань: Изд-во «Заман», 2007. 502 с.
5. Ибрагимов Р.Л. Методические приемы оценки экологического состояния поверхностных и подземных вод на территориях разрабатываемых нефтяных месторождений Татарстана / Р.Л. Ибрагимов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2006. №3. С.5-6.
6. Дмитриева А.Ю. Обеспечение экологических нормативов жесткости и санитарной безопасности воды артезианских скважин / А.Ю. Дмитриева, А.С. Сироткин // Вестник КИГУ. 2010. Ч. 4. С. 197-204.
7. Дмитриева А.Ю. Исследование скорости реакции разложения гидрокарбоната кальция под действием электромагнитного излучения в статическом режиме / А.Ю. Дмитриева // Вода: химия и экология. 2011. №5. С.80-87.
8. Дмитриева А.Ю. Применение электромагнитной обработки в технологическом цикле работы предприятий в целях умягчения воды // СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 118 с. (ISBN 978-5-7422-3585-9).

A.Yu. Dmitrieva

BASED ON MONITORING SOLUTION OF WATER SUPPLY PROBLEM OF THE SOUTH-EAST TATARSTAN

The article discusses monitoring results of realized program "Pure water" in the Tatarstan Republic using the example of the Bugulma River. Analysis of water supply problem and ways of solution of difficult ecological and economic situation were carried out. Problem of underground water from artesian boreholes which after program "Pure water" became main water supply sources is shown.

Key words: monitoring, safety, water supply, drinking water quality, underground water, rigidity