

*А.С. Почтовалова<sup>1</sup>, Е.В. Шульгина<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, Т.В. Соболева<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Институт экологических проблем Севера УрО РАН

<sup>3</sup> ОАО «Архангельский ЦБК»

»

Почтовалова Александра Сергеевна родилась в 1973 г., окончила в 1995 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, имеет более 30 печатных работ в области химии сточных вод и экологии производства. E-mail: [alpchtovalova@gmail.com](mailto:alpchtovalova@gmail.com)



Шульгина Елена Валерьевна родилась в 1966 г., окончила в 1988 г. Архангельский государственный лесотехнический институт, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, младший научный сотрудник НИИХ и ХТД. Имеет 13 печатных работ в области химии лигнина, сточных вод, метрологического обеспечения КХА. Тел.: 8(8182) 21-89-48



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, директор Института экологических проблем Севера УрО РАН, проректор по научной работе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 500 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины. E-mail: [bogolitsin@iepn.ru](mailto:bogolitsin@iepn.ru)



Соболева Татьяна Владимировна родилась в 1953 г., окончила в 1978 г. Архангельский государственный лесотехнический институт, в 1997 г. Российскую академию государственной службы при Президенте Российской Федерации, кандидат технических наук, начальник отдела экологии ОАО «Архангельский ЦБК». Имеет более 10 печатных работ в области экологии производства. Тел.: 8(8182) 24-25-23



### **ХАРАКТЕРИСТИКА СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИННЫХ ВЕЩЕСТВ И ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ВОДЕ р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ОАО «АРХАНГЕЛЬСКИЙ ЦБК»**

Рассмотрены особенности формирования химического состава поверхностных вод р. Северная Двина. Проанализированы особенности распределения концентрации лигнинных веществ и интегрального показателя ХПК в зоне выпуска сточных вод ОАО «Архангельский ЦБК».

*Ключевые слова:* сточные воды, поверхностные воды, химическое потребление кислорода, лигнинные вещества.

Состав органических веществ в природных водах формируется под влиянием многих факторов. К числу важнейших относятся внутриводоемные биохимические процессы продуцирования и трансформации, поступления из других водных объектов с поверхностным и подземным стоком, атмосферными осадками, промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества весьма разнообразны

по своей природе и химическим свойствам, в том числе и по устойчивости к действию разных окислителей.

Гидрохимический режим р. Северная Двина в основном является естественным и отражает природные особенности региона. Поскольку питание реки глубинными подземными водами незначительно, решающая роль в формировании химического состава вод принадлежит почвам и подстилающим грунтам. Значительная заболоченность бассейна реки обуславливает поступление в ее систему большого количества гуминовых кислот.

Помимо естественных причин, существенную роль в поступлении органических соединений играют антропогенные факторы. Начиная с 60-х годов, в бассейне реки интенсивно развивалась хозяйственная деятельность: вводились в эксплуатацию новые предприятия, развивалось сельское хозяйство, производилось значительное преобразование природных ландшафтов, увеличивался сброс загрязняющих веществ в речную систему. Развитие целлюлозно-бумажной промышленности способствовало избыточному содержанию органического вещества в реке, и без того высокого из-за природных особенностей региона. Особенно возросло поступление компонентов ароматической природы – лигнинных веществ и фенолов. Поступление лигнинов техногенного происхождения в природные воды может приводить к различным неблагоприятным последствиям. Например, разложение сульфатного лигнина способствует образованию водорастворимых фракций, кроме того, при биохимическом разложении в водоеме может возникнуть дефицит кислорода, обусловленный его потреблением на окисление как исходного лигнина, так и промежуточных продуктов его распада [2].

В целом лигнинные компоненты представляют собой группу родственных высокомолекулярных соединений ароматической природы, сходных по природе и строению с гуминовыми веществами. Данные ферментативного окисления лигнинсодержащих веществ показывают прямую зависимость между способностью к окислению и токсичностью, которая связана с образованием низкомолекулярных фенольных соединений. Основным фактором, оказывающим влияние на повышение токсичности лигнинных веществ, является их способность к окислению, инициируемая солнечной радиацией, содержащимся в воде растворенным кислородом, ионами тяжелых металлов в высшей степени окисления, а также микробиологическими и растительными ферментными системами. Наиболее высокомолекулярная фракция лигнинных компонентов представляет собой группу конденсированных и мало трансформируемых в природных условиях соединений, имеющих низкую скорость разложения и поэтому склонных к накоплению в водоеме.

Важнейшим свойством лигнина является его способность к реакциям конденсации. В природных водах лигнин разрушается примерно через 200 сут. При разложении лигнина появляются токсичные низкомолекулярные продукты распада (фенолы, метанол, карбоновые кислоты). Значение предельно-допустимой концентрации (ПДК) лигнина в воде водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 3 мг/дм<sup>3</sup> по токсикологическому лимитирующему показателю вредности [1].

Соотношение содержащихся в воде легко- и трудноокисляемых лигнинных веществ в значительной мере влияет на показатель окисляемости воды при различных методах ее определения. Наиболее распространенным показателем, характеризующим окисляемость вод, в России и за рубежом является параметр химического потребления кислорода (ХПК). Под ХПК понимается мера общей загрязненности воды содержащимися в ней органическими и неорганическими восстановителями, реагирующими с сильным окислителем [3]. Являясь интеграль-

ным показателем, ХПК в настоящее время считается одним из наиболее информативных показателей антропогенного загрязнения вод.

В 2005–2009 гг. проведены мониторинговые исследования участка р. Северная Двина, в ходе которых были получены данные о содержании лигнинных веществ и ХПК в поверхностных водах на различном удалении от места выпуска сточных вод ОАО «Архангельский ЦБК». Проведен анализ динамики изменения уровней этих показателей за весь период наблюдений. В работе учитывался тот факт, что исследуемый участок водотока находится в устьевой области, имеющей собственные гидрохимические особенности, вызванные смешением морских и речных вод. В частности, для устьев приливных рек характерны кратковременные изменения гидрохимических характеристик, основными причинами которых являются приливы, а также резкая смена направления и силы ветра, вызывающая сгонно-нагонные явления на взморье и в дельте. Приливы и нагоны могут приводить к таким явлениям, как изменение уклонов, уровня, течений в рукавах, а также объясняет большую изменчивость многих, в том числе химических показателей – их пространственно-временные колебания на порядок превышают колебания в чисто речных или чисто морских водах [4]. В связи с этим пробоотбор производился серийно, на самой большой и малой воде приливно-отливного цикла, поэтому получены результаты по каждому показателю отдельно для прилива и отлива. Требования к пробоотбору соответствовали ГОСТ Р 51592 – 2000.

Предварительно проведено обоснование выбора методик определения содержания лигнинных веществ и ХПК.

Для определения содержания лигнинных компонентов в настоящее время не существует универсальной высокоселективной методики. Определение с нитритом, в основном применяемое сейчас в аналитических лабораториях, имеет значительный недостаток, заключающийся в низкой селективности метода к разным по строению и происхождению группам веществ лигнинной природы. В своих исследованиях мы использовали метод определения лигнинных веществ с нитритом по ПНДФ 14.1:2.216-06, как утвержденный к применению государственными экологическими службами. Несмотря на присутствие в речной воде летучих с паром фенолов, мешающих определению лигнинных веществ, предварительную отгонку пробы не проводили в связи с чрезвычайно низкими уровнями содержания фенолов (на два порядка ниже погрешности измерения).

Для выбора наиболее корректной методики определения ХПК для природных вод проанализировано ХПК по методикам ПНДФ 14.1:2:4.190-03, ИСО 6060 и DIN 38 409 (часть 41). Сущность методов тождественна и заключается в окислении пробы исследуемой воды бихроматом калия в сильноокислой среде в присутствии катализатора сульфата серебра, а также сульфата ртути для устранения мешающего влияния хлоридов, содержащихся в пробе.

Методика ПНДФ 14.1:2:4.190-03 основана на нагревании испытуемой пробы в герметических кюветах (виалах) в термореакторе в течение 2 ч. в кислой среде с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора, последующем фотометрическом определении изменения окраски раствора, произошедшей в процессе окисления бихроматом калия органических веществ пробы.

Определения по методикам ИСО 6060 и DIN 38 409 (часть 41) основаны на нагревании в течение 2 ч. с обратным холодильником испытуемой пробы в концентрированной серной кислоте с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора, последующем титровании избытка бихромата калия раствором соли Мора. ХПК рассчитывают по количеству восстановленного

бихромата. При определении по методике ИСО 6060 используется менее концентрированный раствор бихромата калия.

По результатам определения ХПК в водах р. Северная Двина рассчитаны следующие метрологические характеристики (табл.): среднее квадратичное отклонение ( $S$ ); предел повторяемости ( $r_{\text{п}}$ ) и предел воспроизводимости ( $R_{\text{п}}$ ) методики анализа; границы относительной погрешности ( $\delta_{\text{п}}$ ), коэффициент вариации  $K_{\text{п}}$ .

**Метрологические характеристики определения ХПК по разным методикам (диапазон до 50 мг  $\text{O}_2/\text{дм}^3$ )**

Методика	$S$ , мг/дм <sup>3</sup>	$r_{\text{п}}$ , %	$R_{\text{п}}$ , %	$\delta_{\text{п}}$ , %	$K_{\text{п}}$ , %
ПНД Ф 14.1:2:4.190-03	6,72	35	28	21	9
ИСО 6060	3,79	41	32	26	11
DIN 38 409 (часть 41)	2,90	33	26	21	8

Из таблицы видно, что метрологические характеристики методик близки. Значения коэффициента вариации около 10% свидетельствуют о незначительной изменчивости вариационного ряда. При низких значениях показателя ХПК (менее 50 мг  $\text{O}_2/\text{дм}^3$ ) наибольшую точность показали методики ПНД Ф 14.1:2:4.190-03 и DIN 38 409 (часть 41), так как в данном диапазоне значений показатель ХПК имеет наименьшую погрешность измерений, при этом сама методика предполагает норму относительной погрешности до 30% (для методики ПНД Ф), а для методики DIN она не установлена.

В результате исследований получена (рис. 1) более высокая сходимость результатов определения ХПК в поверхностных водах по методикам ПНД Ф 14.1:2:4.190-03 и ИСО 6060 (коэффициент парной корреляции составил не менее 0,95; угол наклона прямой 0,75), чем по методикам ПНД Ф, 14.1:2:4.190-03 и DIN 38 409 (угол наклона прямой 1,15).

Таким образом, для анализа поверхностных вод, характеризующихся значениями ХПК менее 50 мг  $\text{O}_2/\text{дм}^3$ , предпочтительнее использовать метод ПНД Ф и ИСО, так как для этих методик установлена наименьшая относительная ошибка определения. В дальнейшем для определения ХПК была использована российская методика ПНД Ф 14.1:2:4.190-03.

Полученные результаты и последующий анализ распределения концентраций основных загрязняющих веществ по руслу р. Северная Двина в зоне действия ОАО «Архангельский ЦБК» позволил оценить зону влияния сточных вод предпри-

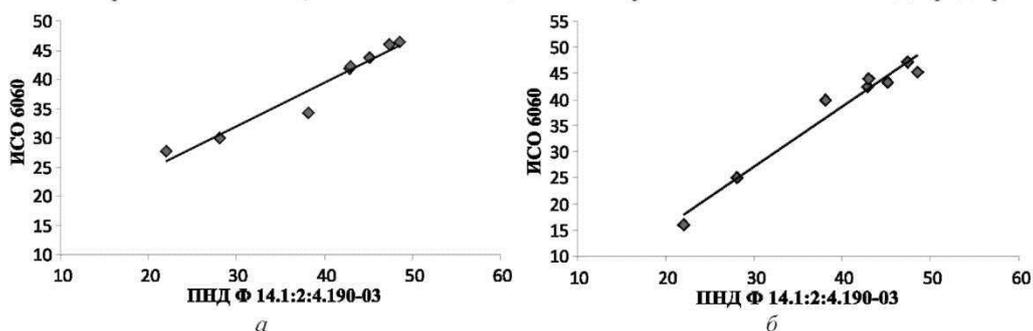


Рис. 1. Корреляция методик определения содержания (мг  $\text{O}_2/\text{дм}^3$ ) загрязняющих веществ по показателю ХПК в поверхностных водах (диапазон измерений до 50 мг  $\text{O}_2/\text{дм}^3$ ): а – по ПНД Ф 14.1:2:4.190-03 и ИСО 6060 ( $y=0,7491x+9,5755$  ( $R^2=0,9508$ )); б – ПНД Ф 14.1:2:4.190-03 и DIN 38 409 ( $y=1,1546x-7,5107$  ( $R^2=0,9645$ ))

ятия как локализованную. При этом, рассматривая фазу отлива как условие наиболее корректной оценки влияния сточных вод предприятия на водоток, можно отметить, что на контрольном створе (500 м ниже рассеивающего выпуска) уровень содержания загрязняющих веществ соответствует фоновым значениям (рис. 2, *а, б*). Повышение уровня общей загрязненности по параметру ХПК ниже контрольного створа может быть связано как с трансформацией веществ в водоеме, так и с влиянием сточных вод других предприятий и малых рек. В то же время, в створе, ближайшем к месту выпуска сточных вод и расположенном выше по течению, наблюдаемый уровень значений ХПК соответствует фоновому. Сами фоновые значения превышают нормы, установленные для водоемов любого вида водопользования (не более 15 мг О<sub>2</sub>/л для хозяйственно-питьевого, не более 30 мг О<sub>2</sub>/л для коммунально-бытового водопользования), что связано, как указывалось выше, с природными особенностями региона, т.е. высоким содержанием органики в воде.

Концентрация лигнинных компонентов в поверхностных водах изучаемого участка водотока в основном не превышала значений ПДК, установленной для водоемов рыбохозяйственного использования. Превышение ПДК наблюдали только в фазу прилива в непосредственной близости выпуска сточных вод предприятия, зона влияния составляет 0,5 км ниже и 2,0 км выше точки рассеивающего выпуска (рис. 2, *в*).

Так как для корректной оценки воздействия сточных вод предприятия на качество природных вод необходимо учитывать влияние гидрологических особенностей указанного участка водотока, что должно сказываться на пространственном распределении концентрации примесей, в дальнейшем наблюдение проводили в трех створах, расположенных как на уровне рассеивающего выпуска сточных вод, так и ниже по течению. Количество вертикалей в створе было принято равным трем.

Использование специализированной программы математической обработки данных SigmaPlot 10.0 позволило получить диаграммы пространственного рас-

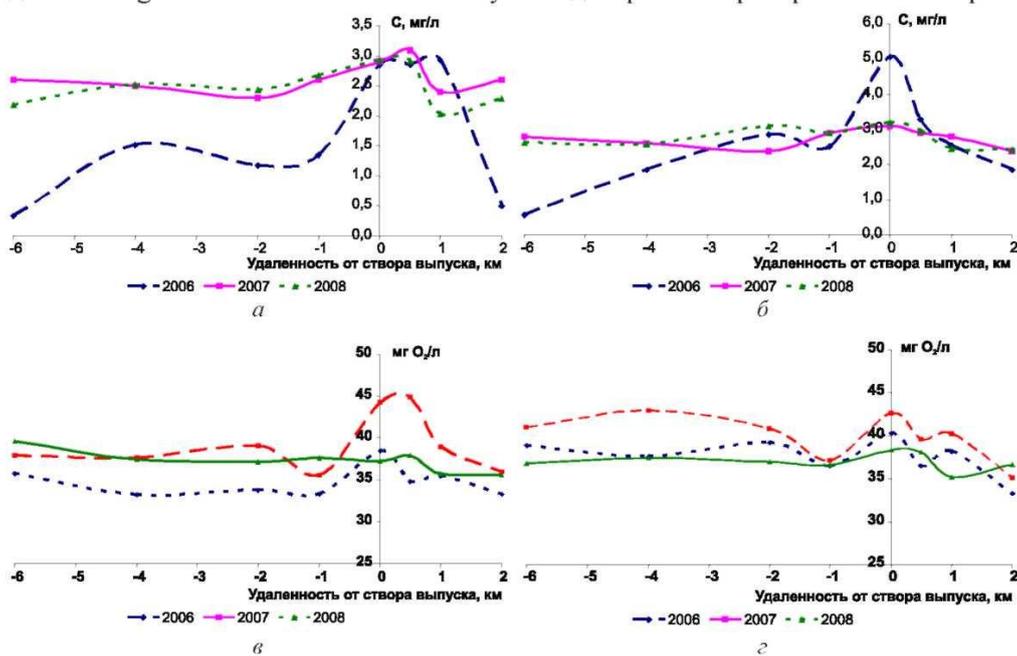


Рис. 2. Профили распределения концентрации лигнинных веществ  $C$  (*а, б*) и значений ХПК (*в, з*) в зависимости от фазы приливно-отливного цикла: *а, в* – отлив; *б, з* – прилив

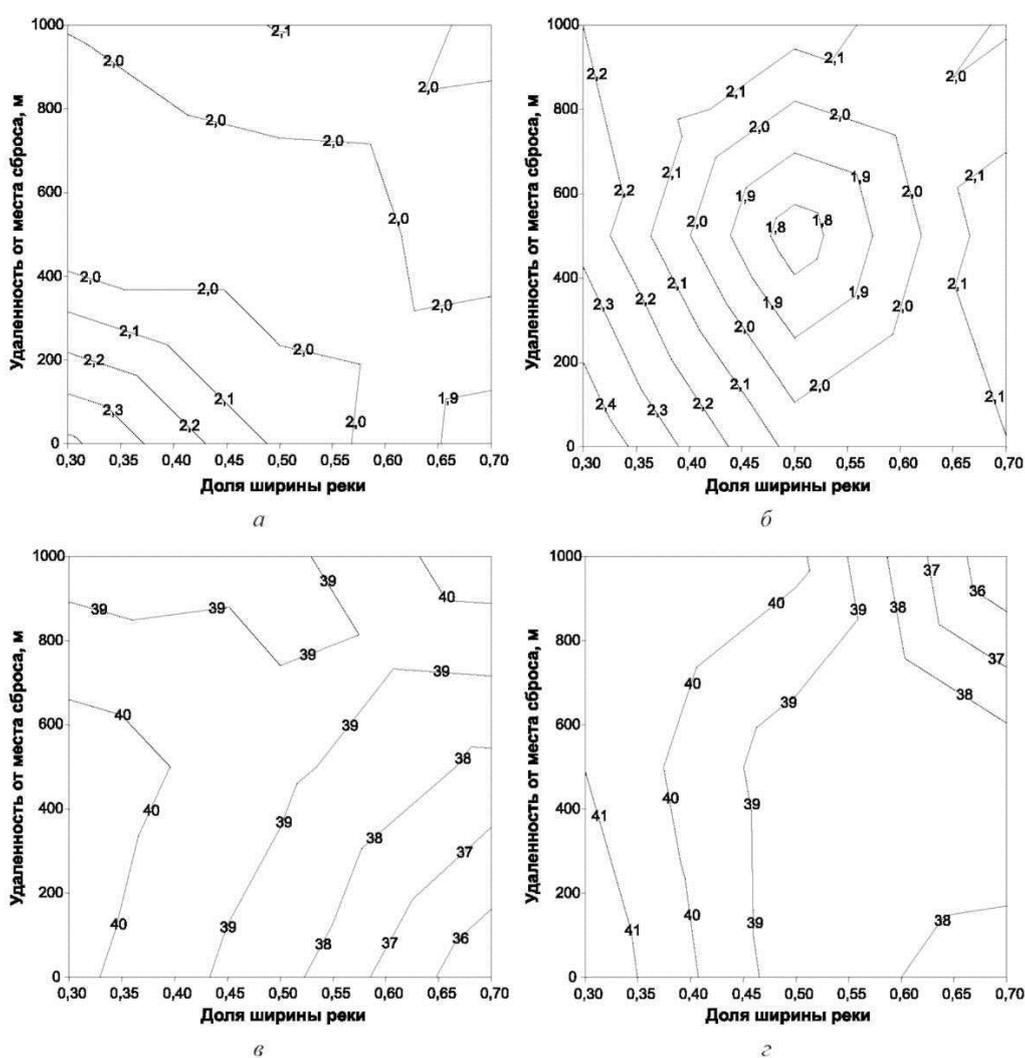


Рис. 3. Распределение полей концентрации лигнинных веществ  $C$ , мг/л ( $a$ ,  $b$ ) и значений ХПК, мг  $O_2$ /дм<sup>3</sup> ( $в$ ,  $г$ ) на исследуемом участке русла в зависимости от фазы приливно-отливного цикла:  $a$ ,  $в$  – отлив;  $б$ ,  $г$  – прилив; 0,3 – соответствует левой вертикали; 0,7 – правой; 0,5 – середине русла

пределения полей концентрации в пределах задействованной в рамках исследования площади водотока (рис. 3).

Анализ пространственного распределения концентрации отдельных примесей на рассматриваемом участке позволяет сделать вывод о локализации «пятна» загрязнения вдоль левого берега водотока. Граница зоны влияния сточных вод предприятия проходит по центру русла р. Северная Двина, в длину варьируется от 400 м и более.

Данные пространственного моделирования показывают, что максимальные значения ХПК наблюдаются у левого берега, снижение значений ХПК начинает фиксироваться на расстоянии 500–700 м ниже рассеивающего выпуска. Следует отметить повышение значений ХПК на удалении 1000 м (вертикаль у правого берега) в фазу отлива, что может быть связано с влиянием смывов с низкого правого берега и наличием хозяйственных объектов в непосредственной близости от точки наблюдения.

Распределение концентрации лигнинных веществ подчиняется общей тенденции, т.е. максимальные уровни наблюдаются у левого берега непосредственно у рассеивающего выпуска сточных вод, далее происходит быстрое снижение концентрации до фоновой (зона влияния сточных вод составляет 400 м ниже по течению).

В ходе исследований было установлено, что приливно-отливной характер устьевой области р. Северная Двина влияет на пространственное распределение концентрации компонентов по руслу. В фазу отлива протяженность зоны влияния ниже места сброса сточных вод минимальна и составляет порядка 400-500 м, во время прилива она возрастает до 700 м и более вследствие возмущающего действия нагонной волны.

Перенос разбавляемых сточных вод происходит в виде сравнительно узкого шлейфа вдоль левого берега приустьевого участка р. Северная Двина без его попадания в зону водозабора г. Архангельска.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды : справочные материалы / Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А., Виниченко В.Н., Аверочкин Е.М. М.: ЭКОЛАЙН. 2000.
2. Криульков В.А., Каплин В.Т. Лигнин в природных водоемах // Гидрохимические материалы, 1968. Т. 46. С. 152-153.
3. Лейте В. Определение органических загрязнителей питьевых, природных и сточных вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1975. 198 с.
4. Мискевич И.В., Боголицын К.Г. Использование поверхностных вод на предприятиях лесохимического комплекса в условиях приливных устьев рек. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. 96 с.

Поступила 20.10.11

*A.S. Pochtovalova<sup>1</sup>, E.V. Shulgina<sup>1</sup>, K.G. Bogolitsyn<sup>1,2</sup>, T.V. Soboleva<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

<sup>2</sup> Ural Division of RAS, Institute of ecological problems of the North

<sup>3</sup> Arkhangelsk Pulp & Paper Mill

#### **Characteristics of lignine substance content and chemical oxygen demand in the Severnaya Dvina River water at the area of Arkhangelsk Pulp&Paper Mill wastewater impact**

Specificities of chemical composition of superficial water of the Severnaya Dvina River have been investigated. Characteristics of partitioning of concentration of lignine substance and integral chemical oxygen demand at the Arkhangelsk Pulp&Paper Mill wastewater outflow zone.

*Key words:* wastewater, superficial water, chemical oxygen demand, lignine substances.