

ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОЛМАТИРАЩАТА СПОСОБНОСТ НА ЧЕРНОМОРСКАТА ВОДА И ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА НЕЙНОТО ОПРЕСНЯВАНЕ

ИЛИЯ А. ЩЕРЕВ

Институт по океанология, БАН (Варна)

Нарастващият дефицит на брегови източници на питейна вода налага да бъдат потърсени алтернативни варианти за водоснабдяване. Един от най-перспективните методи за постигане на тази цел е опресняването на морската вода. През последните няколко десетилетия беше разработен и все по-широко се прилага т.нар. процес „обратна осмоза“. Основен елемент на обратноосмотичните опреснителни инсталации са полупроницаемите мембрани, които са изработени от полимерни материали във вид на кухи влакна, тръби или плоскости (листовс). Обикновено, процесът протича под високо налягане, при което мембраните пропускат водните молекули и ограничено количество йони на разтворените соли, а получаващият се в работните канали на мембранните модули концентрат се връща обратно във водоизточника.

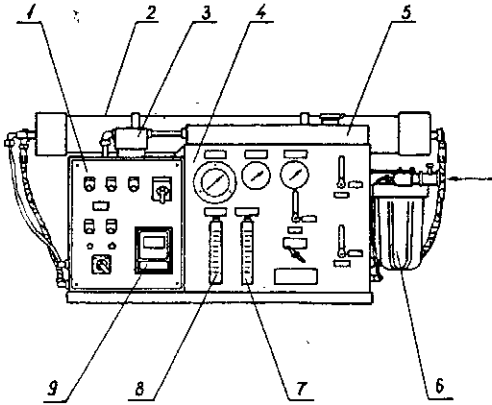
Ефективността на работа и срокът на експлоатация на мембраните се определят в значителна степен от качествата на опресняваната вода. Поради малките размери на порите, образуването на плътен слой от замърсители на повърхността на полупроницаемите прегради (известно в специализираната литература с понятието „колматация“), води до

ограничаване на достъпа на морската вода и намалява действителната им работна площ. Увеличава се и хидравличното съпротивление на мембраните, предизвикващо непрскъснато снижение на тяхната относителна производителност.

Основните показатели, които се използват при оценката и класифицирането на природните води (прозрачност, мътност, съдържание на суспендирани вещества и пр.), не позволяват коректно определяне на способността на механичните примеси да се отлагат на мембранните повърхности и влошават характеристиките на обратноосмотичния процес. Освен това, чрез тях е трудно да се анализира ефекта от системата за предварителна обработка на опресняваната вода. Вероятността за образуване на слой от замърсители на работните повърхности зависи не само от количеството на механичните примеси, но и от хидродинамичните условия, при които се осъществява опресняването.

В практиката се е наложило използването на специални методи за оценка на качествата на морската вода, преди нейното подаване в апаратите за обратна осмоза.

Независимо от многогодишния опит



Фиг. 1. Обратносмотична уредба за опресняване на морска вода (WORLD WATER SYSTEMS Inc. - USA)

1 - команден блок; 2 - мембранен модул; 3 - филтър за почистващ и консервиращ разтвор; 4 - контролен блок; 5 - резервоар за почистващ и консервиращ разтвор; 6 - микрофилтри (20 μ и 5 μ);

7 и 8 - разходомери, съответно за опреснена и морска вода;

9 - прибор за измерване на солесъдържанието на опреснената вода.

от експлоатацията на мембранни опреснителни инсталации въпросите, свързани с определяне на нормативната база относно съдържанието на различните замърсители, не са решени еднозначно.

Съвременните методи за оценка на качествените характеристики на обработваната вода най-често включват използването на процеса „микрофилтрация“. Един от тях се състои в определяне на параметъра MFT - Membrane Fouling Time и се изразява в измерване на времето за филтриране на 1 dm³ от изследваната вода при налягане от 0,07 MPa през мембранен филтър на фирмата MILLIPORE (USA), с диаметър на порите - 0,45 μ (M a t s u m i r a, 1980). Получените данни се преизчисляват за стандартни условия ($t = 25$ °C), чрез отчитане на вискозитета на водата при температурата на провеждане на експеримента. Към недостатъците на този метод може да се отнесе отсъствието на линейна зависимост между стойностите на MTF и съдържанието на суспендирани и колоидни вещества, а също така - невъзможността за неговото прилагане при големи концентрации на замърсители.

Фирмата KURITA (Япония) предлага качеството на опресняваната вода да се определя като се сравни цветът на отложения слой върху мембранен филтър

на MILLIPORE с диаметър на порите - 0,45 μ , при пропускане на 1 l под налягане от 0,21 MPa, със стандартна скала (K a p e л и н, 1988). Този метод с приложим при условие, че съставът на замърсяванията в изследваната вода е постоянен.

Широко практическо приложение е получил методът, разработен от фирмата PERMUTIT (USA). Той се основава на определянето на т.нар. „Plugging factor“ - PF (B e a c h, E p s t e i n, 1975). За целта е необходимо да се измери времето t_1 , за което през ацетатцелулозен микрофилтър на MILLIPORE с диаметър на порите - 0,45 μ , под налягане от 0,21 MPa, се пропускат 0,5 (или 0,1) l от анализираната вода. След 15 (или 5) минути непрекъснато филтриране при това налягане, отново се определя периода от време t_2 за протичане на същото количество вода. PF се изчислява (%) по формулата:

$$(1) \quad PF = (1 - t_1/t_2) \cdot 100, \%$$

За апаратите с мембрани във формата на кухи влакна се препоръчва този фактор да е в границите от 50 до 60%.

Най-често, за оценка пригодността на опресняваната вода и качеството на извършваната предочистка, се определя критерият Fouling Index - FI, или предло-

жения от фирмата DU PONT (USA) фактор Silt Density Index - SDI. Последователността на операциите е същата, както при показателя PF (Brunelle, 1980).

Стойността на SDI се изчислява по уравнението:

$$(2) \quad SDI = [(1 - t_1/t_2)/t_3] \cdot 100,$$

където: t_3 е периодът от време между двете определения (min). Обикновено t_3 е 15 min.

По данни на N i e n d o r f (1988), могат да се обобщят следните препоръки за нормите на показателя SDI на морската вода, постъпваща за опресняване в различните видове мембранни модули (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Допустими стойности на SDI за различни видове модули.

| <u>МЕМБРАНЕН МОДУЛ</u> | <u>SDI</u> |
|------------------------|------------|
| С кухи влакна | 3 |
| Спирален | 5 |
| Плоскокамерен | 15 - 20 |

M a t s u m u g a (1980) е доказал, че води с различно съдържание на суспендирани и колоидни вещества могат да имат еднакви стойности за SDI.

Предложени са и други критерии за оценка на качествата на опресняваната вода, които по своята същност представляват модифициран вариант на описания метод (напр. Modified Fouling Index - MFI) или се използват аналогията с процеса филтрация през порьозна преграда", придружен от образуване на утайка (S h i p p e r s, V e r d o w, 1980; S h i p p e r s e t a l., 1981; V a n d e r V a a r t, S t a h e l, 1988; Ф р о л о в, М и к е р о в а, 1990).

Известно е, че този процес може да бъде описан с уравнението (Ж у ж и к о в, 1980):

$$(3) \quad k \cdot q/2 = t/q + 1/v_0,$$

където: $k = \mu \cdot r_m$. C/P е константата на филтриране (s/m^2); μ - визкозитетът на изследваната вода ($Pa \cdot s$); r_m - относителното масово съпротивление на слоя от замърсители при налягане P (m/kg); C - масовата концентрация на дисперсната фаза или маса на отложенията в единица обем от филтратата (kg/m^3); P - налягането, при което протича процеса (Pa); q - обемът на филтратата, получен от $1 m^2$ мембранна повърхност (m^3/m^2); t - продължителността на филтриране (s); v_0 - началната линейна скорост на филтриране (m/s).

За определяне на MFI е предложено следното съотношение:

$$(4) \quad MFI = \mu I / (2P \cdot S^2),$$

където: $I = R \cdot S / V$ е критерият за способността на водата да замърсява мембранната повърхност (m^2); R - съпротивлението на слоя от замърсители (m^{-1}); S - площта на филтриращата повърхност (m^2); V - обемът на филтратата, (m^3).

На основата на уравнения (3) и (4), чрез математически преобразувания, се получават изразите:

$$(5) \quad MFI = k/2S^2$$

$$(6) \quad I = r_m \cdot C.$$

Експерименталните изследвания се извършват при същите условия, както определянето на SDI, с тази разлика, че обема на получавания филтрат се измерва през всеки 30 s в продължение на 20 min, т.е. докато процеса на филтриране може да се описва с уравнение (3). След това се построява графична зависимост с координати $t/V \rightarrow V$, където: $V = q \cdot S$. Тангенсът от ъгъла на наклона на получената права линия представлява стойността на MFI.

Този метод е по-съвършен от описаните за определяне на PF и SDI, тъй като е свързан с линейна зависимост от кон-

центрацията на суспендираните и колоидните вещества, но е и по-сложен.

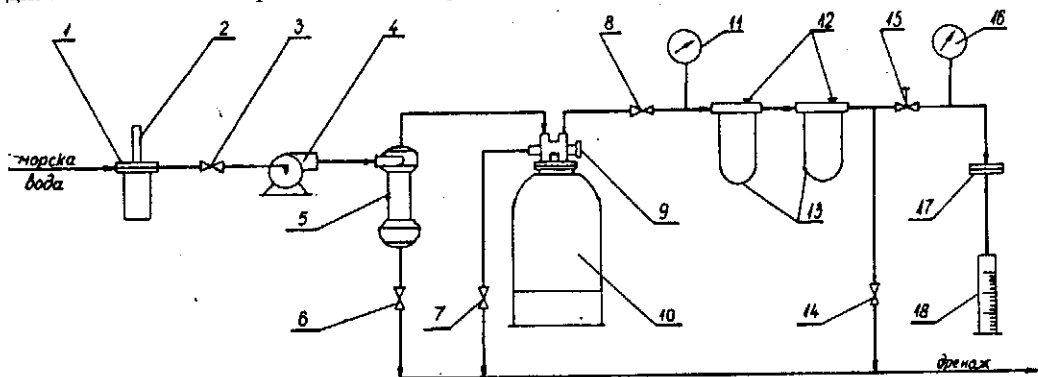
За практически цели, когато не се изисква изготвяне на научно обоснована прогноза за степента на замърсяване на мембранните повърхности, използването на SDI дава напълно удовлетворителни резултати. Данните за този показател съдържат информация за качеството на обработваната вода и възможностите за нейното опресняване без риск от влошаване параметрите на процеса.

Високите темпове на нарастване на индустриализацията, интензификацията на водния транспорт, въвеждането в експлоатация на нови пречиствателни станции с голям капацитет, вливането на огромни количества речни води с широка гама замърсители и сравнително слабият водообмен в басейна на Черно море доведоха до съществено изменение на неговото екологично състояние. Поради това, приложението на мембранните методи за опресняване на морска вода, чиято цел е задоволяването на потребностите на населени места от крайбрежната зона и водоснабдяване на плавателни средства, е твърде ограничено. Въпреки изброените трудности използването на обратноосмотични уредби е икономически най-целесъобразно (напр. при осигуряване на необходимите количества прясна вода за гаран-

тиране автономността на военни и изследователски кораби).

Една от първите мембранни опреснителни инсталации в България е монтирана на НИК „Академик“, собственост на Института по океанология (БАН). Тя е от типа AQUA-SEP, модел 0525105. Произведена е от фирмата WORLD WATER SYSTEMS Inc. (USA) и може да произвежда до 5 m³/24 h опреснена вода със солесъдържание около 300 ppm (при концентрация на соли в морската вода от порядъка на 35 000 ppm). Общият вид на тази уредба е представен на фиг. 1. Нейните основни габаритни размери са следните: дължина - 1499 mm, ширина - 610 mm и височина - 635 mm. Работното налягане е в границите от 4,8 до 6,1 МПа. Мембраният модул е спирален тип, следователно максималната стойност на показателя SDI, при която се допуска използване на инсталацията, е 5 (табл. 1).

Пробната експлоатация на мембранната опреснителна уредба показва много добри резултати. По данни на ХЕИ - Варна, при опресняване на вода от Черно море, общото солесъдържание се намали от 17 200 на 64 ppm, което означава, че наблюдаемата селективност на мембраната в този случай е 99,63%. Според протокола от извършените анализи (табл. 2), по своите физико-химични и



Фиг. 2. Схема на инсталацията за определяне на SDI.

микробиологични показатели опреснената вода отговаря на изискванията на БДС към водите, използвани за пиене.

Предварителната обработка на морската вода, постъпваща за опресняване в мембрания модул, се осъществява чрез специална система (фиг. 2), в състава на която са включени следните елементи: груб филтър с размери на отворите 3 mm (1), разположен преди захранващата помпа (4); хидроциклон (5), служещ за отделяне на частиците с големина над 0.1 mm; многослоен филтър (10) и два микрофилтъра (12), с размери на порите съответно 20 и 5 μ .

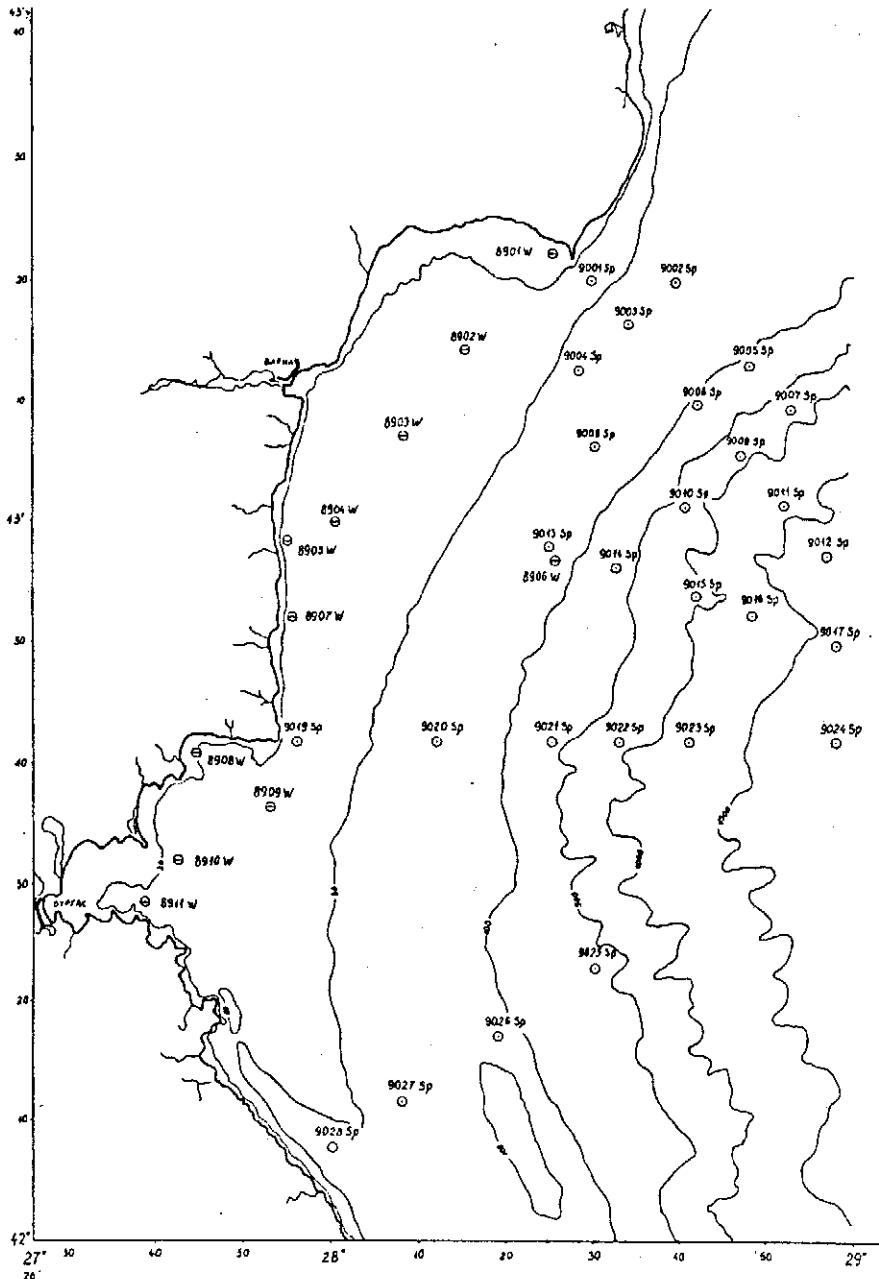
За оценка както на ефективността от действието на тази система, така и на

степената на замърсеност на морската вода в различни райони на Черно море, с помощта на байпасна линия към уредбата се монтира мембранна клетка (17) на MILLIPORE. Параметърът SDI се определя по стандартна методика, в основата на която лежи снижението на пропускателната способност на микрофилтрационна мембрана с размер на порите - 0,45 μ и работна повърхност - 1350 mm², при налягане от 0,21 МПа. Времето се измерва със секундомер, а обемът на получавания филтрат - с мерителен цилиндър (18). Налягането се регулира посредством редуциращ вентил (16).

Експерименталните изследвания са проведени по време на две експедиции

Таблица 2. Показатели на опреснената вода от Черно море, поучени в лабораториите на ХЕИ - Варна.

| ПОКАЗАТЕЛИ | Мярка | Стойност | |
|------------------------------|-----------------------|-----------|----------------|
| | | по БДС | опреснена вода |
| А. Физико-химични: | | | |
| Активна реакция (рН) | - | 6,5 - 8,5 | 7,2 |
| Окисляемост | mg/dm ³ | 2,6 | 0,5 |
| Амоняк | mg/dm ³ | 0,0 | 0,0 |
| Нитрити | mg/dm ³ | 0,0 | 0,0 |
| Нитрати | mg/dm ³ | 50,0 | 3,0 |
| Хлориди | mg/dm ³ | 250,0 | 31,0 |
| Обща твърдост | mg-eq/dm ³ | 12,0 | 0,6 |
| Сух остатък (при t = 105 °С) | mg/dm ³ | 1000,0 | 100,0 |
| Фосфати | mg/dm ³ | 0,5 | 0,0 |
| Магнезий | mg/dm ³ | 80,0 | 6,0 |
| Калций | mg/dm ³ | 150,0 | 2,0 |
| Желязо | mg/dm ³ | 0,2 | 0,0 |
| Цинк | mg/dm ³ | 5,0 | 0,0 |
| Мед | mg/dm ³ | 0,2 | 0,0 |
| Манган | mg/dm ³ | 0,1 | 0,0 |
| Флуор | mg/dm ³ | 1,5 | 0,14 |
| Олово | mg/dm ³ | 0,05 | 0,00 |
| Арсен | mg/dm ³ | 0,05 | 0,00 |
| Хром (шествалентен) | mg/dm ³ | 0,05 | 0,00 |
| Селен | mg/dm ³ | 0,01 | 0,00 |
| Кадмий | mg/dm ³ | 0,01 | 0,00 |
| Б. Микробиологични: | | | |
| Микробно число | бр./cm ³ | до 50 | 0 |
| Коли титър | cm ³ | над 100 | над 100 |



Фиг. 3. Разположение на станциите, на които са проведени изследванията по време на двете експедиции.

Т а б л и ц а 3. Стойности на SDI в различни райони на Черно море.

| Номер на станцията | Разстояние от брега, km | Дълбочина на станциите, m | Температура, °C | Стойности на SDI |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|------------------|
| Зима (м. декември) | | | | |
| 8901 W | 0,6 | 18 | 9,0 | 5,9 |
| 8902 W | 15,7 | 34 | 9,0 | 4,8 |
| 8903 W | 14,3 | 30 | 9,5 | 4,3 |
| 8904 W | 6,4 | 27 | 10,0 | 5,0 |
| 8905 W | 1,3 | 22 | 10,0 | 5,1 |
| 8906 W | 43,1 | 88 | 9,5 | 3,6 |
| 8907 W | 1,6 | 24 | 10,5 | 5,4 |
| 8908 W | 1,6 | 19 | 12,0 | 5,6 |
| 8909 W | 18,2 | 32 | 11,0 | 4,0 |
| 8910 W | 6,8 | 23 | 12,0 | 5,9 |
| 8911 W | 2,1 | 25 | 12,0 | 5,7 |
| Пролет (м. април) | | | | |
| 9001 Sp | 4,4 | 44 | 14,0 | 5,6 |
| 9002 Sp | 16,0 | 77 | 13,5 | 4,7 |
| 9003 Sp | 13,0 | 73 | 13,0 | 4,6 |
| 9004 Sp | 16,8 | 76 | 13,0 | 4,6 |
| 9005 Sp | 25,4 | 111 | 12,0 | 2,8 |
| 9006 Sp | 24,0 | 130 | 13,0 | 2,5 |
| 9007 Sp | 31,0 | 729 | 12,5 | 2,9 |
| 9008 Sp | 22,3 | 85 | 12,0 | 2,2 |
| 9009 Sp | 30,0 | 889 | 13,0 | 2,4 |
| 9010 Sp | 31,0 | 702 | 13,0 | 2,3 |
| 9011 Sp | 40,0 | 1284 | 12,5 | 2,8 |
| 9012 Sp | 50,0 | 1523 | 12,0 | 2,5 |
| 9013 Sp | 42,0 | 86 | 11,0 | 2,8 |
| 9014 Sp | 48,0 | 210 | 11,5 | 3,0 |
| 9015 Sp | 54,0 | 820 | 12,0 | 2,7 |
| 9016 Sp | 60,0 | 1184 | 12,0 | 3,1 |
| 9017 Sp | 80,0 | 1570 | 13,0 | 4,3 |
| 9018 Sp | 90,0 | 1960 | 13,5 | 3,5 |
| 9019 Sp | 3,0 | 38 | 15,0 | 5,2 |
| 9020 Sp | 32,0 | 82 | 14,5 | 3,5 |
| 9021 Sp | 42,0 | 186 | 12,0 | 3,2 |
| 9022 Sp | 50,0 | 604 | 11,5 | 3,0 |
| 9023 Sp | 63,0 | 1130 | 11,5 | 3,0 |
| 9024 Sp | 84,0 | 1610 | 12,0 | 3,4 |
| 9025 Sp | 50,0 | 412 | 12,5 | 3,6 |
| 9026 Sp | 30,0 | 98 | 12,0 | 3,7 |
| 9027 Sp | 9,0 | 66 | 13,0 | 3,0 |
| 9028 Sp | 1,8 | 56 | 13,0 | 4,2 |

в различни райони на Черно море и обхващат крайбрежната зона и дълбоководието (фиг. 3). По този начин се отразява както сезонния характер на замърсяванията, така и влиянието на антропогенните фактори върху тяхното количество (табл. 3).

Анализът на получените резултати показва, че степента на замърсеност на морската вода през зимата (ст. №№ 8901 W и 8911 W), надвишава значително измерената през пролетта (ст. №№ 9001 Sp и 9028 Sp). Този факт може да се обясни с влиянието на метеорологичните и хидрологичните условия (скорост и посока на вятъра, течения, вълнение, температура на морската вода и пр.), които през зимата обикновено благоприятстват натрупването на замърсители в крайбрежната зона. С увеличаване на разстоянието от брега се намаляват и стойностите на SDI, което не противоречи на логиката, тъй като въздействието на основните източници на замърсяване значително отслабва.

Данните свидетелстват, че изискванията към качеството на опресняваната морска вода, постъпваща в мембрания

модул, се съблюдават в района след 30-метровата изобата, т.е. на разстояние не по-малко от 15 km от бреговата ивица. Използването на обратноосмотичната опреснителна уредба в рамките на 15-километровата зона изисква задължително да се извърши предварителна проверка на колматиращата способност на обработваната вода.

Анализът на представените данни позволява да се направят следните изводи:

1. Мембранната опреснителна уредба функционира нормално и получаващата вода отговаря на изискванията на българските стандарти.

2. Системата за предварителна обработка на морската вода осигурява показатели, които позволяват мембранната уредба да работи безаварийно извън 15-километровата зона на Черно море и при дълбочини над 30 m.

3. За гарантиране на нормалната и продължителна работа, както и при необходимост от опресняване на морска вода в райони с по-голямо замърсяване, към системата за предварителна обработка трябва да се монтира щатна клетка за определяне на фактора SDI.

ЛИТЕРАТУРА

Карелин, Ф. Н. 1988. Обессоливание воды обратным осмосом. М., Стройиздат, 208 с. Жушков, В. А. 1980. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий. М., Химия, 400 с. Фролов, Ю. Г., И. М. Миксрова. 1990. Метод определения модифицированного индекса загрязненности. - Химия и технология воды, 12, № 3, 232 - 236. Veasch, W. A., A. C. Epstein. 1975. Summary of Pretreatment Technology for Membrane Processes. - Industrial Water Engineering, Aug/Sept., 13-17. Brunelle, M. T. 1980. Colloidal Fouling of Reverse Osmosis Membranes. - Desalination, 32, No. 1-3, 127-135. Matsumura, T. et al. 1980. Consideration of Filtration Mechanism in Pre-treatment Process

of Sea Water Desalination by Reverse Osmosis. - Desalination, 32, No. 1-3, 93-101. Nicendorf, L. 1988. Umkehrosmose - Anlagen auf Seeschiffen: Membranen - Leistungsvergleich. - Hansa, 5, 250-253. Shippers, I. C., J. Verdow. 1980. The Modified Fouling Index: a Method of determining the Fouling Characteristics of Water. - Desalination, 32, No. 1-3, 137-148. Shippers, I. C. et al. 1981. Predicting Flux Decline of Reverse Osmosis Membranes. - Desalination, 38, No. 1-3, 339-348. Vandervart, D. R., E. P. Stachel. 1988. An Investigation of the Modified Fouling Index as a Test for Plugging Potential of Pretreated Seawater. - Desalination, 68, 45-56.

A STUDY ON THE COLMATAGE CHARACTERISTICS OF THE BLACK SEA WATER AND THE POSSIBILITIES OF ITS DESALINATION

Iliya At. Shterev

(SUMMARY)

One of the most perspective methods for water-supply of marine vessels and coastal settlements is desalination of sea water through membrane reverse osmosis plants. The quality of desalinated water appears as a major problem for the effectiveness of the process and the duration of membranc life. Contemporary methods for assessment of the

processed water qualities are discussed in the paper. Data from investigations of Silt Density Index at different Black Sea regions is presented. Recommendations are made for implementation of the membrane desalination equipment under proper conditions ensuring normal and continued work.

Постъпила на 21.03.95 г.

СЪСТОЯНИЕ НА БАЛЧИШКИ ЗАЛИВ ПО ОСНОВНИТЕ ХИМИЧНИ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА ПЕРИОДА 1995-1996 г.

ГАЛИНА П. ЩЕРЕВА, ИЛИЯ А. ЩЕРЕВ

Институт по океанология, БАН (Варна)

В условията на повишена евтрофикация на Черно море интерес от екологична гледна точка представляват не само районите в близост до индустриалните центрове, но и големите курортни комплекси. В зоните със значително антропогенно въздействие, каквито са Варненски и Бургаски заливи се провежда дългогодишен мониторинг по отношение на основните химични показатели (Рождественски и 1986, 1992).

Липсата на пречиствателни съоръжения по крайбрежието и директното заустване на отпадни води в морето налага системни наблюдения и контрол върху параметрите на морската среда и в районите с не особено интензивен туризъм и производства.

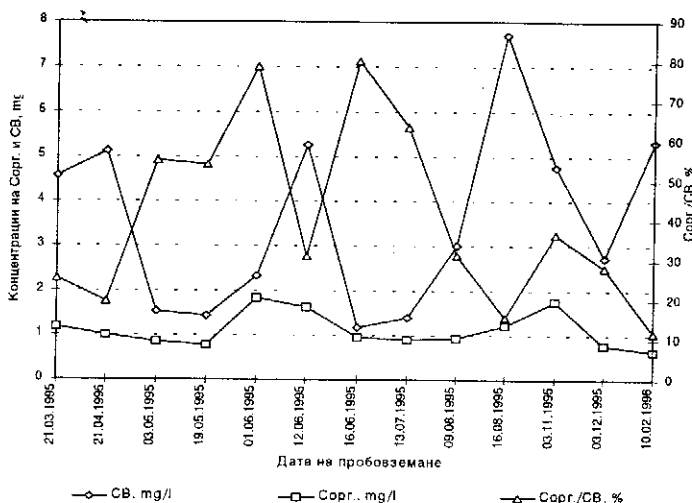
Оскъдните сведения по хидрохимията на Балчишки залив насочи вниманието ни към провеждане на изследвания именно в тази част на нашето крайбрежие. Данни за изучавания район са представени в бюлетините на НИЦООСУР само за ограничен брой химични параметри, наблюдавани веднъж сезонно. Целта на настоящата работа е да се проследи динамиката в хидрохимичния режим в продължение на една година.

Настоящите изследвания са проведени в района на гр. Балчик през периода

март 1995 - февруари 1996 г. Пробите от повърхностна вода са отбирани от буна-та в северната част на залива два пъти месечно през пролетния сезон и веднъж - през есенно-зимния. Анализирани са по традиционните методи (Методы ..., 1978; Методы ..., 1980). Наблюдаваните параметри са: разтворен кислород, суспендиран органичен въглерод (Сорг.), биогенни елементи, детергенти и тежки метали. Паралелно са изследвани и пристанищните води през различни сезони. За сравнение са приведени резултатите от наблюдения в "Албена"-ЕАД, провеждани веднъж месечно в продължение на 9 месеца през 1995 г.

През октомври са анализирани заливните утайки на дълбочина 8 m по отношение на Сорг., гранулометричен състав, минерален и органичен фосфор.

Разтвореният кислород се изменя в границите от 4,18 до 9,36 ml/l, като максимумът е през февруари 1996 г., когато температурата на водата е минимална (1,8 °C). През пролетта кислородното съдържание намалява във връзка с повишението на температурата (фиг. 1). Минималните концентрации са установени през юли-август не само поради затоплянето на водата, но и поради противещите с по-голяма активност през



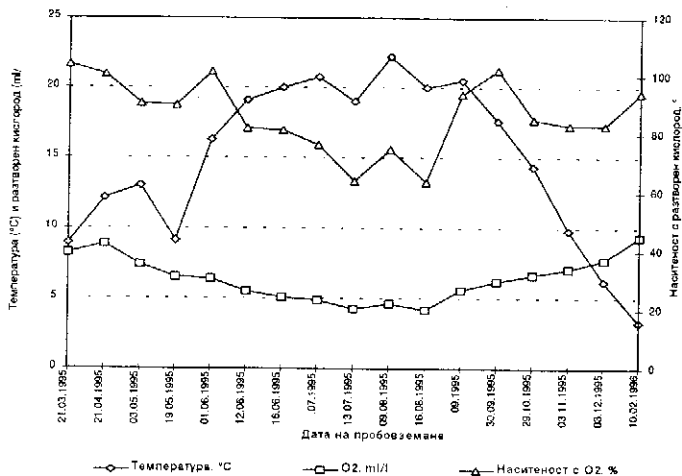
Фиг. 1. Динамика на температурата, разтвореният кислород и наситеността с разтворен кислород в повърхностните води на пункт Балчик.

лялото окислителни процеси. Пресищане на водите с кислород се наблюдава през юни и октомври, като в първия случай то е максимално и е свързано с активизиране на фотосинтезата през пролетта. Аналогични са промените на кислородните параметри на пункта "Албена"-ЕАД-моста в северната част на плажната ивица, показани на фиг. 2. За цялата българска акватория и особено в заливите през последните години Рождественският установява нарастване на наситеността с разтворен кислород (1992). Повишената наситеност на повърхностните води е индикатор на нарастналата еутрофикация.

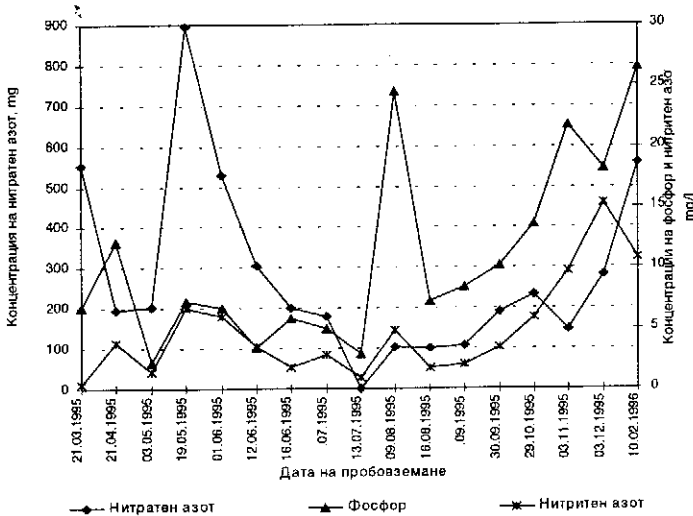
Биогенни елементи. Разтвореният минера-

лен фосфор варира от 2,2 до 26,5 $\mu\text{g/l}$. Минимални стойности се отбелязват през май-юни във връзка с пролетните цъфтежи. В края на лятото и през есента съдържанието на фосфатния фосфор започва да се увеличава вследствие процесите на минерализация на органичните Р-съдържащи вещества (фиг. 3). През зимата тя остава висока като максимално е през февруари 1996 г. в резултат на намалената консумация. Общият фосфор (Робщ) във водите на "Албена"-ЕАД остава нисък през пролетните месеци (фиг. 4). Максимален е през май, за сметка на органичната форма, тъй като фосфатното съдържание не е високо.

Нитритният азот бележи минимум



Фиг. 2. Динамика на температурата, разтвореният кислород и наситеността с разтворен кислород във водите на пункт Албена.

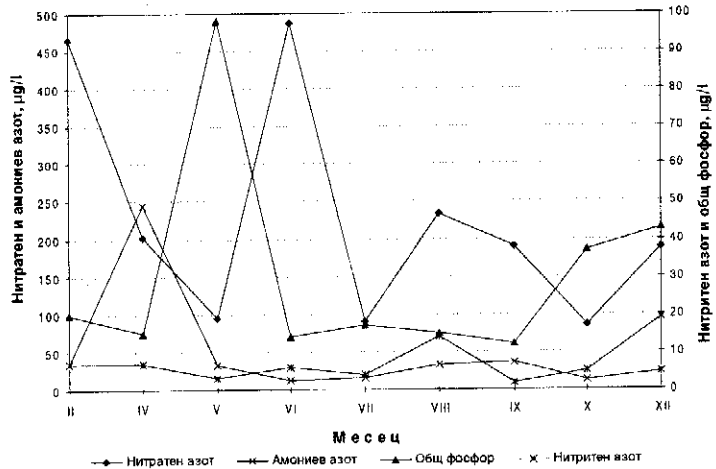


Фиг. 3. Динамика на главните биогенни елементи във водите на пункт Балчик.

през март - 0,4 µg/l, а максимумът е през декември (15,3 µg/l). Ниско е съдържанието на двата пункта през юли - 0,9 + 2,0 µg/l. Нитратният азот се изменя в по-широки граници в Балчишкия район (99 + 896 mg/l), отколкото в този на "Албена"-ЕАД. Високите концентрации се установяват през февруари-март, поради ограничената консумация от фитопланктона (фиг. 3 и фиг. 4). Максимумът в края на май - началото на юни може да се дължи на интензивния брегови вток през пролетта и валежите. Минимално е съдържанието през юли (Албена - 90 µg/l) и август (~100 µg/l за Балчик). Амониевият азот се изменя в границите между 12 и 36 mg/l, като в среден резултат за периода февруари-декем-

ври 1995 г. възлиза на 49 µg/l. Максималната концентрация от 244 µg/l, регистрирана през април е значително по-висока от средната за периода.

Разтвореният силиций се изменя в диапазона 140 - 350 µg/l, като неговото съдържание е значително през ноември-декември 1995 г. във връзка с активизиране на абразионните процеси през есента. Концентрациите му са по-ниски, отколкото във водите на Варненски залив за същия период. Необичайно висо-



Фиг. 4. Динамика на главните биогенни елементи във водите на пункт Албена.

ката стойност през август 1995 г. с обусловена от вълнението при продължително духащи източни ветрове, предизвикало издигане на дънни мътилки. Показателни за това са ниската прозрачност на водата и високото съдържание на сус-

пендирано вещество (фиг. 5).

В района на "Албена"-ЕАД общото желязо се изменя в границите 0 + 100 µg/l, като минимумът е през октомври, в съответствие с установеното от Р о ж д е с т - в е н с к и й (1986) есенно намаляване на този показател в близките крайбрежни води. Априлският максимум е 2 пъти по-висок от средното съдържание на желязо (Fe) за целия период (46 µg/l). През октомври на пункт Балчик концентрацията му е 13 µg/l.

Концентрациите на тежки метали са както следва (табл. 1):

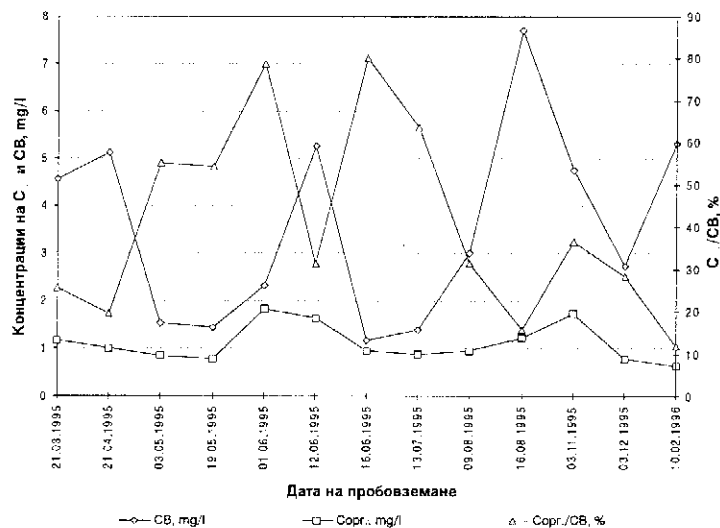
Таблица 1. Съдържание на метали в морските води, µg/l.

| РАЙОН | Mn | Pb | Cr | As | Cu | Zn |
|---------------------|----|-----|----|-----|----|----|
| Албена - м. август | 9 | < 1 | 1 | 2 | 5 | - |
| Балчик - м. ноември | 8 | 2 | - | < 1 | 4 | 24 |

При съпоставката с данни от предишни изследвания в този район се установява, че концентрациите на метали се изменят в същите граници (С т о я н о в, 1995). Сравнението с Варненски залив

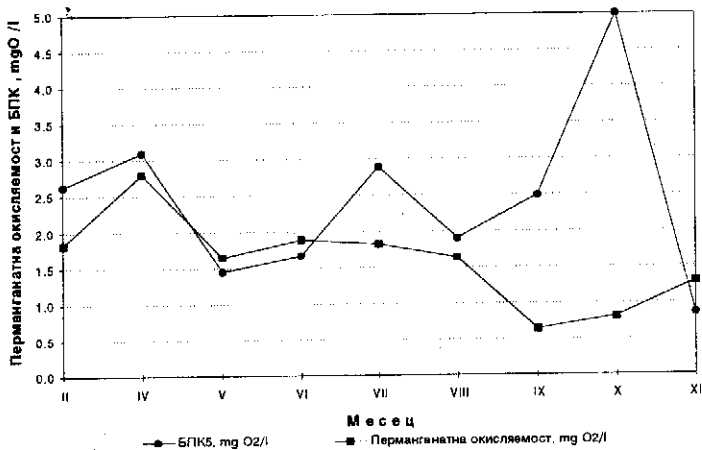
показва, че по отношение на цинка, медта, арсена и желязото те са съизмерими. Единствено съдържанието на олово е по-ниско в района на Балчик.

В съответствие с всеобщата тенденция към нарастване на алохтонното и автохтонно органично вещество (ОВ) в морските води значенията на химичните показатели, характеризиращи органичните вещества (перманганатна окисляемост, Сорг., биохимичната потребност от кислород - БПК5), са постоянно високи в сравнение с данните на Р о ж д е с т в е н с к и й (1986, 1992) за крайбреж-



Фиг. 5. Изменение на SV, Сорг. и отношението Сорг./SV във водите на пункт Балчик.

За оценка на наличното лесно окисляващо се органично вещество е пресметнато съотношението БПК5/Пок., което се въвежда от някои автори като показател за степента на замърсяване - Кз (А н д р е е в, 1984; Р о ж д е с т в е н с к и й, 1992). При стойности на Кз < 1 се счита, че замърсяване липсва. Тъй като коефициентът Кз в повечето случаи е близък до 1 (табл. 2), ще заключим, че състоянието на водите пред "Албена"-ЕАД по отношение на органиката е добро, което е



Фиг. 6. Изменение на Пок. и БПК5 във водите на пункт Албена.

особено важно за активния туристически сезон. Единствено през септември-октомври 1995 г. Кз е значително по-висок от 1.

това. Влиянието на реката върху хидрохимичния режим на морските води е по-силно през пролетните месеци, когато тя е по-пълноводна. Показателни са данните от месец май, представени в табл. 3.

Суспендираното вещество (СВ) в началото на периода бележи високи стойности, което е свързано с интензивното размесване на водите и издигането на придънните суспензии при регистрираното по това време вълнение от

3-4 бала. Невисокият дял на органичната компонента потвърждава източниците на постъпване на суспендиран материал и преобладаващия минерален ха-

Таблица 2. Динамика на месечните стойности на отношението БПК5/ПОк.

| Година | 1995 | | | | | | | | | | 1996 | |
|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Месец | II | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XII | II | IV |
| БПК5/ПОк. | | 1,44 | 1,10 | 0,88 | 0,88 | 1,42 | 1,15 | 3,80 | 6,16 | 0,67 | 1,91 | 1,73 |

Сравнението с резултатите от изследванията на морската вода от района на южната част на плажната ивица на "Албена"-ЕАД показват, че в повечето случаи съдържанието на ОВ, биогени и общо желязо са по-високи, отколкото на тази от северната част. Главна причина за това е близостта до устието на р. Ба-

ракер (фиг. 5). Със затоплянето на морската вода (12 - 16 °С) и настъпването на сравнително тихо време през м. май се създават благоприятни условия за развитие на фитопланктона, което води до нарастване на съотношението Сорг./СВ (М о п с h e v a, 1995).

Аналогично се отбелязват максимуми

Таблица 3. Стойности на химичните параметри във водите от района на плажната ивица на "Албена"-ЕАД.

| РАЙОН НА ИЗСЛЕДВАНЕ | ПОКАЗАТЕЛИ | | | | | | | | |
|---------------------------|----------------|-------------------------|----------------------|------|-----------------|------------------|------------------|----|-------|
| | O ₂ | Насит. с O ₂ | БПК ₅ | ПОк. | N _{NH} | N _{NO2} | N _{NO3} | P | Fe |
| | ml/l | % | mg O ₂ /l | | µg/l | | | | mg/l |
| Северна част | 6.65 | 92.6 | 0.46 | 0.79 | 14 | 11 | 413 | 10 | 0.067 |
| Южна част | 4.59 | 63.7 | 1.27 | 0.96 | 10 | 46 | 789 | 21 | 0.087 |

за Пок. и БПК5 - фиг. 6. През пролетния сезон преобладаваща е органичната суспендирана фракция над минералната, което се обуславя от увеличената продукция на ОВ. Свидетелство за това е и

буди сериозна тревога, тъй като е значително над пределно допустимите концентрации.

Липсата на ефективна градска пречиствателна станция за битови отпадни води в

Таблица 4. Резултати от изследванията, проведени през различните сезони.

| МЕСЕЦ | ПУНК Т | ПОКАЗАТЕЛИ | | | | | | |
|----------|----------|------------|------------------|------------------|--------|-------------------|------|----------------------|
| | | P | N _{NO2} | N _{NO3} | Si | C _{орг.} | СПАВ | Пок. |
| | | µg/l | | | | | | mg O ₂ /l |
| Ноември | Албена | 19.22 | 10.10 | 119.30 | | | 50 | 1.28 |
| | Балчик-1 | 22.05 | 9.50 | 146.20 | | 1742 | 43 | 1.84 |
| | Балчик-2 | 58.28 | 46.50 | 1656.30 | | 2025 | 97 | 2.80 |
| Февруари | Албена | 24.50 | 12.88 | 568.42 | 316.0 | 292 | 23 | 1.83 |
| | Балчик-1 | 27.52 | 10.60 | 560.50 | 368.2 | 628 | 34 | 1.65 |
| | Балчик-2 | 111.90 | 81.62 | 5880.00 | 1932.0 | 2640 | 89 | 2.34 |
| Май | Албена | 9.90 | 11.06 | 413.20 | 47.9 | 710 | 62 | 0.79 |
| | Балчик-1 | 11.16 | 5.80 | 110.60 | 56.8 | 1480 | 51 | 1.16 |
| | Балчик-2 | 23.70 | 32.30 | 2182.00 | 412.0 | 3420 | 110 | 3.00 |

високата наситеност на водите с кислород (фиг. 1 и фиг. 2).

През есента и зимата процентното участие на ОВ (Сорг./СВ) намалява поради увеличаване на приноса на минералната съставляваща, вследствие от активизирането на абразионните процеси.

Паралелните изследвания на морската вода от пристанищния район на гр. Балчик (ст. Балчик-2) категорично ги определя като силно повлияни от антропогенното въздействие. Съпоставката с останалите два района от залива показва, че концентрациите на биогенните елементи са много по-високи (P и Si - 3 до 5 пъти, NNO₂ - 6 до 7 пъти, NNO₃ - 10 до 12 пъти). Суспендираният Сорг., Пок. и повърхностно активните вещества (СПАВ) пресвищават около 2 до 3 пъти (табл. 4). Същевременно химичните показатели на пунктове "Албена"-ЕАД и Балчик-1 са твърде близки и не се отклоняват от нормите според изискванията на Наредба № 8 (ДВ бр. 2/1987).

Високото съдържание на азот и фосфор

гр. Балчик е предпоставка за наблюдаваните негативни изменения в макар и все още ограничен район от близките крайбрежни морски води. Наред с решаването на този проблем настоящото им състояние изисква осъществяването на системен контрол върху техните хидрохимични показатели.

Тъй като дъното се явява краен приемник на постъпващите в залива вещества и промените в качеството на морските води неминуемо се отразяват на неговото състояние, през м. октомври 1995 г. бяха изследвани утайки взети на две станции, намиращи се източно от гр. Балчик (дълбочинни съответно 8 и 12 m). Гранулометричният анализ показва преобладаваща фина фракция (< 0.063 mm), възлизаща на 77.0-78.5 %. Общият фосфор в утайките е в границите 0.030-0.038 %, като по-значително е съдържанието на неговата минерална форма (0.020-0.028 %). Във връзка с особеностите на зърнометричния състав и вида на утайките е и високото съдържание на Сорг. - 0.91-1.79 %.

Измерените концентрации на метали (табл. 5), са във фоновите граници, което свидетелства за отсъствие на трайни изменения под влияние на антропогенните фактори. По величина на съдържанието си металите се подреждат в следния ред, съответстващ на естествения: $Mn > Zn > Pb >$

фактори. В обособената рискова зона в района на гр. Балчик пряко повлияна от бреговия вток (Балчик-2) измененията в химизма са под въздействието на антропогенните фактори. Няколкократно по-високите концентрации на биогени и органични замърсители са обусловени от директното

Таблица 5. Диапазон на изменение съдържанието на метали в утайките.

| М Е Т А Л | Mn | Pb | Cu | Zn | As |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Граници, $\cdot 10^4$ % | 286.0-301.3 | 20.1-20.7 | 10.1-13.3 | 30.6-32.1 | 2.0-2.3 |

$Cu > As$.

В заключение можем да обобщим, че динамиката на химичните параметри във водите на Балчишки залив през годината се обуславя присмуцествено от естествените

заустване на отпадни води.

Влиянието на р. Батова се свежда до ограничена част от крайбрежните води, намиращи се в непосредствена близост до нейното устие.

ЛИТЕРАТУРА

Андреєв, Г. А. 1984. Антропогенни изменения в химизма на българската черноморска акватория и някои крайбрежни езера. Дис. труд. Методи гидрохимических исследований морских вод. 1978, М., Наука, 269 с. Методи исследования органического вещества океана. 1980, М., Наука, 343 с. Р о ж д с т - в е н с к и й, А. В. 1986. Хидрохимия на българския сектор на Черно море. С., БАН, 189 с. Р о ж д с т - в е н с к и й, А. В. 1992. Гидрохимическая характеристика бол-

гарской черноморской акватории за период 1986 - 1990 гг. - Тр. ИО, т. 1, 42-47. Наредба № 8 за качеството на крайбрежните морски води. ДВ бр. 2/1987. Стоянов, А. С. 1995. Хидрохимични процеси в западната част на Черно море при влияние на естествени и антропогенни фактори. Дисерт. труд (БАН). М о н с h e v a, S. P., V. D o n c h e v a, G. P. S h t e r e v a 1995. Phytoplankton in the particulate matter flux in Varna Bay. Rapp. Comm. Int. Mer. Medit. 34, 123.

STATUS OF THE BALCHIK BAY BY MEAN CHEMICAL PARAMETERS FOR THE PERIOD 1995 - 1996

Galina P. Shtereva and Iliya A. Shterev
Institute of Oceanology - Varna

(SUMMARY)

The study was based on monthly monitoring at two stations on Balchik Bay of the following parameters: dissolved oxygen, nutrients, organic, carbon, surface active substances and heavy metals. The seasonal dynamic of the main parameters in the different regions were compared. The impact of anthropogenic

factors on the hydrochemistry of Balchik Bay was established. The influence of Batova river on the hydrochemical regime of the South part of the area was estimated.

The phosphorus, carbon and metals in the surface sediments were investigated.

Постъпила на 26.05.96 г.