



Теоретическая и прикладная ЭКОЛОГИЯ

№ 3

Индекс 82027, 48482



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ

МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ И ПРОГНОЗЫ

МОНИТОРИНГ
АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ
ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ
РИСК
И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ
БЕЗОПАСНОСТЬ

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
АГРОЭКОЛОГИЯ

ПРОМЫШЛЕННАЯ
ЭКОЛОГИЯ

ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ

ХРОНИКА
СОБЫТИЙ
И МЕРОПРИЯТИЙ

ISSN 1995-4301



9 771995 430004

3
2013

ОБЩЕСТВЕННО-НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ВЫПУСК, ПОСВЯЩЕННЫЙ
15-ЛЕТИЮ ГОСУДАРСТВЕННОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ



А. П. Трегуб

Уважаемые коллеги!

Нашему Институту промышленной экологии – 15 лет.

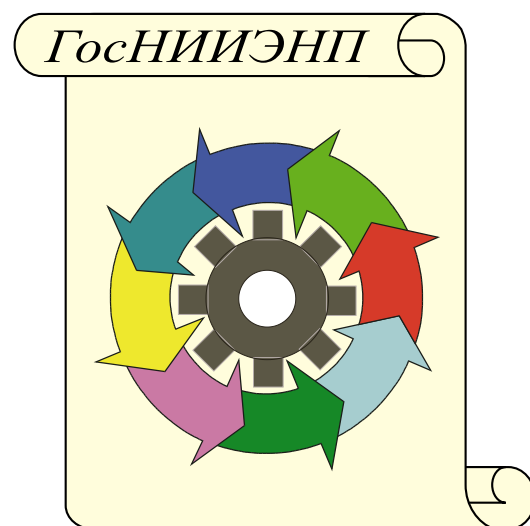
Всё это время мы стоим на страже экологической безопасности России, систематически обеспечивая государственный экологический контроль и мониторинг объектов по уничтожению химического оружия, сопровождая контрольно-надзорную деятельность Росприроднадзора, проводя экологические работы на крупных предприятиях атомной, химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

По основным направлениям деятельности институт тесно взаимодействует с различными научно-исследовательскими и экспертными организациями Росстандарта, Росгидромета, Роспотребнадзора, Ростехнадзора, ОАО ФНТЦ «Инверсия», НПО «Тайфун», ООО «Гипросинтез», институтами Российской академии наук, высшими учебными заведениями Саратова, Кирова, Пензы, Ижевска, Кургана.

Год охраны окружающей среды был отмечен различными экологическими мероприятиями и достижениями.

Поздравляю с юбилеем, желаю Вам новых крупных научных и производственных успехов, здоровья и благополучия!

Директор ФБУ ГосНИИЭНП
А. П. Трегуб



Лаборатории Института промышленной экологии





*Теоретическая
и прикладная*
ЭКОЛОГИЯ
№ 3, 2013

**Журнал включён в Перечень ведущих
рецензируемых научных журналов
и изданий, в которых должны быть
опубликованы основные
научные результаты
диссертаций на соискание
учёных степеней доктора и кандидата наук**

Учредитель журнала
ООО Издательский дом «Камертон»
Генеральный директор ООО ИД «Камертон»
профессор Б.И. Кочуров

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

Т.Я. Ашихмина, д.т.н., профессор,
зав. кафедрой химии Вятского
государственного гуманитарного
университета, зав. лабораторией
биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора

В.В. Гутенёв, д.т.н., профессор,
первый зам. председателя Комитета
Государственной Думы РФ по промыш-
ленности, лауреат Государственной и
Правительственной премий РФ

Зам. главного редактора

С.В. Дёгтева, д.б.н., директор
Института биологии
Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора

И.Г. Широких, д.б.н., зав. лабораторией
биотехнологии растений и микроорганизмов
Зонального научно-исследовательского
института сельского хозяйства
Северо-Востока
им. Н.В. Рудницкого РАСХН

Ответственный секретарь

С.Ю. Огородникова, к.б.н., доцент,
старший научный сотрудник
Института биологии Коми
НЦ УрО РАН

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ РЕДАКЦИОННЫХ СОВЕТОВ

Н.П. Лавёров — председатель межведомственной комиссии
при Совете безопасности РФ, вице-президент
РАН, академик РАН

ПРЕЗИДИУМ РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА:

В.А. Грачёв — д.т.н., профессор, член-корреспондент РАН,
председатель Общественного совета
Федеральной службы по экологическому,
техническому и атомному надзору

В.И. Холстов — д.х.н., директор Департамента реализации
конвенционных обязательств Министерства
промышленности и торговли РФ

В.Г. Ильницкий — д.э.н., директор ОАО «Научно-исследо-
вательский проектно-изыскательский
институт «Кировпроект»

А.П. Трегуб — директор ФБУ «Государственный научно-
исследовательский институт промышленной
экологии»

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА:

В.А. Алексеев — д.т.н., профессор Ижевского государственного
университета

В.А. Антонов — к.т.н., заместитель начальника экологической
безопасности ВС РФ, член-корреспондент
Академии геополитических проблем,
профессор Академии военных наук

С.И. Барановский — д.т.н., профессор, академик РЭА,
заместитель председателя Общественного
Совета «Росатома», председатель
Российского экологического конгресса

Л.И. Домрачева — д.б.н., профессор Вятской государственной
сельскохозяйственной академии

И.Е. Дубовик — д.б.н., профессор Башкирского
государственного университета

Г.П. Дудин — д.б.н., зав. кафедрой биологии растений,
селекции и семеноводства, микробиологии
Вятской государственной
сельскохозяйственной академии

Г.А. Евдокимова — д.б.н., профессор, заместитель директора
Института проблем промышленной экологии
Севера Кольского НЦ РАН

И.А. Жуйкова — к.г.н., доцент Вятского государственного
гуманитарного университета

Г.М. Зенова — д.б.н., профессор Московского
государственного университета
им. М.В. Ломоносова

В.И. Измалков — д.т.н., профессор Военной Академии
Генштаба МО РФ

Г.Я. Кантор — к.т.н., научный сотрудник Института биологии
Коми НЦ УрО РАН

Л.В. Кондакова — д.б.н., зав. кафедрой экологии Вятского
государственного гуманитарного университета

Б.И. Кочуров — д.г.н., профессор, ведущий научный
сотрудник Института географии РАН

Журнал издаётся при поддержке
ФГБОУ ВПО «Вятский государственный
гуманитарный университет»

Издание зарегистрировано
Федеральной службой по надзору в сфере
массовых коммуникаций, связи
и охраны культурного наследия
Свидетельство о регистрации
ПФ № ФС 77-29059

Подписные индексы 82027, 48482
в каталоге Агентства «Роспечать»

Зарубежная подписка оформляется
через фирмы-партнёры
ЗАО «МК-ПЕРИОДИКА» по адресу:
129110, г. Москва,
ул. Гиляровского, 39,
Тел.: (495) 281-91-37, 281-97-63.
Факс (495) 281-37-98
E-mail: info@periodicals.ru.
http://www.periodicals.ru

To effect subscription it is necessary to address to one
of the partners of JSC «MK-Periodica» in your country
or to JSC «MK-Periodica» directly. Address: Russia,
129110, Moscow, 39, Gilyarovsky St.,
JSC «MK-Periodica»

Статьи рецензируются. Перепечатка без
разрешения редакции запрещена, ссылки на
журнал при цитировании обязательны.

Редакция не несёт ответственности
за достоверность информации,
содержащейся в рекламных объявлениях

Подготовлен к печати
в издательстве ООО «О-Краткое»
610000, г. Киров, Динамовский проезд, 4, оф. 3
Тел./факс (8332) 32-28-39. E-mail: okrat@okrat.ru

Оригинал-макет, дизайн – Татьяна Коршунова
Фото на обложке предоставлено
ФБУ ГосНИИЭНП и А. А. Широких
Перевод – Ирина Кондакова
Выпускающий редактор Мария Зелаева
© Оформление. Издательство «О-Краткое»
Директор издательства «О-Краткое»
Евгений Дрогов

Подписано в печать 15.09.2013. Формат 60x84¹/₈.
Печать офс. Бумага офс. Усл.п.л. 12,5.
Тираж 1150 экз. Заказ № 13225.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов
в ООО «Кировская областная типография»
610004, г. Киров, ул. Ленина, 2

-
- В.З. Латыпова** д.х.н., член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина
- Ли Юй** профессор, директор Института микологии Цзилиньского аграрного университета, иностранный член Россельхозакадемии (КНР)
- В.А. Малинников** д.т.н., профессор, проректор Московского государственного университета геодезии и картографии
- А.Г. Назаров** д.б.н., профессор, заместитель председателя Общественного Совета «Росатом», директор экологического центра ИИЕТ РАН
- А.Ф. Радченко** руководитель Аппарата ФГУ Общественная палата (вице-президент ОООР «Экосфера»)
- О.Ю. Растегаев** д.х.н., заместитель директора ФБУ «Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии»
- В.П. Савиных** д.т.н., член-корреспондент РАН, профессор, президент Московского государственного университета геодезии и картографии, лётчик-космонавт, дважды Герой СССР
- В.А. Сысуев** д.т.н., академик Россельхозакадемии, директор Зонального научно-исследовательского института сельского хозяйства Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого РАСХН
- В.И. Теличенко** д.т.н., профессор, академик РААСН, ректор Московского государственного строительного университета
- Т.А. Трифонова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- А.И. Фокин** зам. председателя Комитета Государственной Думы по природным ресурсам, природопользованию и экологии
- В. П. Шапоров** д.т.н., профессор Национального технического университета «Харьковский промышленный институт»
- В.Т. Юнгблюд** д.и.н., профессор, ректор Вятского государственного гуманитарного университета
- О.В. Яковенко** к.ф.н., заместитель начальника отдела экологии Правительства РФ
-

По вопросам размещения рекламы и публикации статей обращаться:
610002, г. Киров, ул. Красноармейская, 26,
тел./факс 8 (8332) 37-02-77.
E-mail: ecolab2@gmail.com; ecolab@vshu.kirov.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Трегуб А. П. Институт промышленной экологии –
15 лет на страже экологической безопасности России 6

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. МОДЕЛИ И ПРОГНОЗЫ

**Растегаев О. Ю., Толоконникова Т. П., Панкова Р. М.,
Черников С. Н.** Определение суммарного содержания
фосфорорганических соединений по общему фосфору
в промышленных отходах фотометрическим методом 8

**Черников С. Н., Растегаев О. Ю., Васильченко Н. И.,
Субботин В. Е., Малишевский А. О.** Экологический
контроль: методика измерений содержания зарина
и зомана в промышленных выбросах
газохроматографическим методом 13

Крылов В. А., Волкова В. В. Высокочувствительное
хромато-масс-спектрометрическое определение эфиров
о-фталевой кислоты в воде различного происхождения 16

Крылов В. А., Мосягин П. В., Савельева О. А.
Концентрирование полициклических ароматических
углеводородов из воздуха с применением
отверждённой воды как коллектора примесей 23

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Ашихмина Т. Я. Создание и оптимизация системы
государственного экологического контроля и мониторинга
объекта «Марадыковский» в Кировской области 29

Анищенко Л. Н., Балясников И. А., Рудакова Т. А. Блок
биомониторинга в экоаналитическом контроле химически
опасных техногенных систем (на примере объекта по
утилизации химического оружия 1204, Брянская область) ... 40

**Шмелёв А. Е., Мартынов В. В., Рязанов С. В.,
Силантьев Д. А., Хубецов А. Ю.** Распределение
техногенных и естественных радионуклидов в почве
зоны наблюдения Балаковской атомной станции 46

**Петров В. Г., Шумилова М. А., Смолина Н. Д.,
Набокова О. С.** Анализ результатов экологического
мониторинга в районе расположения объекта по уничтожению
люизита в г. Камбарка Удмуртской Республики с учётом
моделей поведения загрязняющих веществ в почве 50

Иванов А. И., Скобанева О. В. Мониторинг состояния
лесной растительности в зоне защитных мероприятий
объекта по уничтожению химического оружия
в пос. Леонидовка Пензенской области 57

Коннова Л. В. Комплексная оценка экологического
состояния водотоков вблизи объекта по уничтожению
химического оружия в г. Почеп (Брянская область) 62

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД И ОБЪЕКТОВ

Курсков С. Н., Растегаев О. Ю. Селен в природной воде.
Нахождение оптимальных концентраций 70

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

СОЦИАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЯ

METHODOLOGY AND RESEARCH METHODS. MODELS AND FORECASTS

MONITORING of ANTHROPOGENICALLY INJURED AREAS

СОДЕРЖАНИЕ

Плотникова О. М., Евдокимов А. Н., Григорович М. А.
О возможности использования ферментативных методов
для диагностики влияния метилфосфонатов
и моноэтаноламина на теплокровных животных в районах
расположения объектов уничтожения химического оружия 76

*Демахин А. Г., Акчурин С. В., Растегаев О. Ю.,
Ченцов А. М., Рыжков А. В., Малишевский А. О.*
Физико-химические свойства образцов промышленных
партий «арсенита натрия гидролизного» 81

*Ченцов А. М., Растегаев О. Ю., Малишевский А. О.,
Толоконникова Т. П., Скворцов И. М.* Реагентное
извлечение мышьяка из технологических и сточных вод
с помощью диоксида тиомочевины 86

*Журавлева Л. Л., Холкина Т. В., Севостьянов В. П.,
Никоноров П. Г.* Очистка промышленных сточных вод
от фенола в поле электрогидравлического воздействия 91

Хотько Н. И., Радюшкин Ю. Г. Влияние среды обитания
на здоровье населения и некоторые аспекты диагностики
и экспертизы экологозависимой патологии 95

CONTENTS

Treghub A. P. Institute of Industrial Ecology:
Russia's environmental security guard is 15 years 6

*Rastegaev O. Yu., Tolokonnikova T. P., Pankova R. M.,
Chernikov S. N.* Assessing total content of organophosphorus
compounds by using of total phosphorus
determination in industrial waste with the help
of photometric method 8

*Chernikov S. N., Rastegaev O. Yu., Vasilchenko N. I.,
Subbotin V. E., Maliszewskiy S. A.* Environmental control:
methods of assessing sarin and soman in industrial
emissions by gas-chromo-graphic method 13

Krylov V. V., Volkova V. V. High-sensitive
gas-chromatographic-mass-spectrometric assessment
of o-phthalic acid esters in water of different origin 16

Krylov V. V., Mosyagin P. V., Saveleva O. A.
Preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons
from the air with application of solidified water as
a collector of the impurities 23

Ashikhmina T. Ya. Establishment and optimization
of the system of state environmental control

MONITORING of ANTHROPOGENICALLY INJURED AREAS

and monitoring of the plant «Maradykovsky» in Kirov region 29
Anischenko L. N., Balyasnikov I. A., Rudakova T. A.
Biomonitoring block in ecoanalytics control chemically dangerous technogenic systems (on the example of the object for disposal of chemical weapons 1204, Bryansk region) 40
Shmeliyov A. A., Martynov V. V., Ryazanov S. V., Silant'ev D. A., Hubetsov A. Yu. Distribution of Natural and Man-Made Radionuclides in soil in observation areas in Balakovo NPP 46
Petrov V. G., Shumilova M. A., Smolina N. D., Nabokova O. S. The analysis of results of ecological monitoring around the lewisite destruction plant in the town Kambarka of Udmurt Republic, taking into account models of behaviour of polluting substances in soil 50
Ivanov A. I., Skobaneva O. V. Monitoring of forest vegetation in the area of protective measures of the chemical weapons decommission plant in Leonidovka village in Penza region 57
Konnova L. V. Comprehensive assessment of ecological status of watercourses near the chemical weapons decommission plant in Pochev (Bryansk region) 62

CHEMISTRY of NATURAL ENVIRONMENT and OBJECTS

Kurskov S. N., Rastegaev O. Yu. Selenium in natural water. Finding optimal concentrations 70

ECOTOXICOLOGY

Plotnikova O. M., Evdokimov A. N., Grigorovich M. A.
The possibility of using enzymatic methods for the diagnosis of influence and monoethanolamine and methylphosphonates on warm-blooded animals in the vicinity of chemical weapons decommission plants 76

GREEN PRODUCTION

Demakhin A. G., Akchurin S. V., Rastegaev O. Yu., Chentsov A. M., Ryzhkov A. V., Maliszewskiy S. A.
Physico-chemical properties of the samples of commercial batches of «sodium arsenite hydrolysis» 81
Chentsov A. M., Rastegaev O. Yu., Maliszewskiy S. A., Tolokonnikova T. P., Skvotrsov I. M. Reagent extraction of arsenic from process and waste water by means of thiourea dioxide 86
Zhuravleva L. L., Holkina T. V., Sevostianov V. P., Nikonorov P. G. Treatment of industrial wastewater from phenol in the field of electro-hydraulic impact 91

SOCIAL ECOLOGY

Khot'ko N. I., Radyushkin Yu. G. The influence of environmental state on public health and some aspects of diagnosis and examination ecologically dependent pathology 95

Институт промышленной экологии – 15 лет на страже экологической безопасности России

Экологический контроль и мониторинг, нормирование потенциально экологически опасных предприятий является важным инструментом обеспечения экологической безопасности.

Действующие в настоящее время локальные системы экологического контроля и мониторинга таких потенциально экологически опасных предприятий, как объекты по уничтожению химического оружия на территории Саратовской, Пензенской, Брянской, Кировской, Курганской областей и Удмуртской Республики, Балаковская атомная электростанция (БАЭС), Саратовский нефтеперерабатывающий завод и др., являются основой для построения региональных систем экологического контроля и мониторинга в интересах обеспечения экологической безопасности России.

В течение более десяти лет Институтом промышленной экологии (ФБУ ГосНИИ-ЭМП) создана и действует система государственного экологического контроля и мониторинга в районах расположения объектов по уничтожению химического оружия в Российской Федерации, среди которых одним из первых был объект уничтожения химического оружия (УХО) в пос. Горный Саратовской области. Система обеспечивает проведение химических и биологических измерений, обработку данных о состоянии окружающей среды и представление её в картографическом виде. Получаемые данные передаются в природоохранные органы и региональные правительства. По результатам выполненных работ территориальные органы Росприроднадзора и Росгидромета выдают заключения о выполнении утверждённых программ государственного экологического контроля и мониторинга, а также обязывают руководство объектов УХО строго соблюдать природоохранное законодательство.

В итоге за весь период функционирования системы экологического контроля и мониторинга на объектах УХО не отмечено аварийных и сверхнормативных выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду.

Несмотря на указанные положительные примеры, до настоящего времени отсутствует нормативный документ, регламентирующий порядок создания и функционирования системы экологического контроля и мониторинга потенциально экологически опасных пред-

приятий. Таким документом могло бы стать «Положение о порядке создания и функционирования системы экологического контроля и мониторинга потенциально экологически опасных предприятий». Это дало бы возможность оценивать качество окружающей среды в районах их расположения и соответственно реагировать надзорным органам (Росприроднадзору), принимать меры к её оздоровлению, обязывая собственников использовать лучшие технологии и финансировать природоохранные мероприятия.

Важнейшим направлением работы Института и региональных центров экологического контроля и мониторинга является выполнение заданий Росприроднадзора и его территориальных органов по обследованию источников загрязнения окружающей среды. За период 2012–2013 гг. было выполнено более 28 обследований источников выбросов загрязняющих веществ, проведено более 700 компонентоопределений.

По основным направлениям деятельности Институт тесно взаимодействует с различными научно-исследовательскими и экспертными организациями Росстандарта, Росгидромета, Роспотребнадзора, Ростехнадзора, ОАО ФНТЦ «Инверсия», НПО «Тайфун», ООО «Гипросинтез» и другими.

За всё время работы Института опубликовано 10 монографий, более 500 научных статей, получено 50 патентов, защищено 3 докторских и 15 кандидатских диссертаций, проведено более 300 тыс. компонентоопределений, разработано более 250 различных нормативных документов и проектов для природопользователей.

Институт активно сотрудничает и обменивается научной информацией по различным вопросам экологии с ведущими научными центрами страны: институтами Российской академии наук (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Институт механики УрО РАН, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Институт металлоорганической химии РАН), национальными исследовательскими университетами (Саратовский и Нижегородский государственные университеты), высшими учебными заведениями Саратова, Кирова, Пензы, Ижевска, Кургана, имеющими профильные экологические специальности (Саратовский государственный

технический университет (СГТУ), Поволжская академия госслужбы (ПАГС), Саратовский государственный аграрный университет (СГАУ), Пензенская государственная сельскохозяйственная академия (ПГСХА), Вятский государственный гуманитарный университет (ВятГУ), Курганский госуниверситет).

Президентом РФ В. В. Путиным 2013 г. объявлен Годом охраны окружающей среды. Наш научно-исследовательский институт промышленной экологии, являясь базовым институтом федеральной службы Росприроднадзора, не остался в стороне от данного значимого для страны события.

Важной составляющей работы коллектива ФБУ ГосНИИЭМП являются научные и методические разработки института в области охраны окружающей среды, с применением современных методов и самых совершенных технологий.

Разработаны методические рекомендации по оптимизации сбора, сортировки и переработки отходов на городских мини-комплексах. Научные разработки и система экологического контроля и мониторинга объектов уничтожения химического оружия внедрены на семи объектах РФ и могут быть распространены на другие объекты, поднадзорные Росприроднадзору.

Сотрудники института ежегодно участвуют в работе ряда конференций экологической, химической и биологической направленности, в том числе во Всероссийских научно-практических конференциях с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов» (г. Саратов), «Проблемы региональной экологии в условиях устойчивого развития» (г. Киров), «Мониторинг природных экосистем в зонах защитных мероприятий объектов по уничтожению химического оружия» (г. Пенза), работе первого и второго съездов аналитиков России, 1-й Международной научно-практической конференции «Экологически чистые технологии – безопасность страны» (г. Н. Новгород), Всероссийском совещании руководителей промышленных организаций по вопросам водоснабжения и водоотведения (пути снижения ущерба водным объектам).

В рамках реализации направлений природоохранной просветительской деятельности коллективом института регулярно проводятся мероприятия, направленные на охрану окружающей среды, в форме семинаров для природопользователей и лекций для студентов вузов профильных экологических специально-

стей (ПАГС, СГАУ, СГТУ, СГУ) на самые актуальные темы: «Использование и охрана водных объектов», «Обращение с отходами производства и потребления», «Комплекс факторов, негативно влияющих на качество окружающей среды» и др.

Не менее важным является практическая деятельность коллектива института, направленная на решение современных экологических проблем регионов России.

Река Волга, протекающая по территории многих регионов России, в том числе и по территории Саратовской области, испытывает в настоящее время большие нагрузки, связанные с превышением темпов загрязнения и потерей природной способности самоочищения не только от сброса сточных вод, но и нарушения природопользования и режима водохозяйственной деятельности в прибрежной и водоохранной зонах. По выявлению нарушений в прибрежной зоне сотрудники института участвуют совместно с инспекторами Росприроднадзора в проводимых рейдах и других природоохранных мероприятиях.

Вклад института в природоохранную деятельность по достоинству оценён различными организациями и ведомствами страны.

По представлению Министерства промышленности и энергетики Саратовской области институт был включён в число номинантов за лидирующие позиции в сфере науки и научно-исследовательской деятельности своего региона. За существенный вклад в социально-экономическое развитие региона институт был отмечен дипломом и включением в Национальный реестр «Ведущие научные организации России».

В апреле 2013 г. в церемонии награждения победителей конкурса «100 лучших организаций России. Экология и экологический менеджмент» институту были вручены золотая медаль и диплом победителя.

Основные направления работы института представлены в статьях в настоящем выпуске журнала «Теоретическая и прикладная экология». Чрезвычайно важно, чтобы Год охраны окружающей среды был отмечен положительными результатами в обеспечении экологической безопасности, благоприятной окружающей средой и сохранением и преумножением природных ресурсов нашей страны.

Директор Государственного научно-исследовательского института промышленной экологии А. П. Трегуб

УДК 546.18:543.422.3

Определение суммарного содержания фосфорорганических соединений по общему фосфору в промышленных отходах фотометрическим методом

© 2013. О. Ю. Растегаев, д.х.н., зам. директора,
Т. П. Толоконникова, н.с., Р. М. Панкова, инженер, С. Н. Черников, с.н.с.,
Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,
e-mail: info@sar-ecoinst.org

Разработана методика измерения содержания общего фосфора в промышленных отходах. Определение проводится в виде молибденовых гетерополикислот с предварительной минерализацией фосфорорганических соединений нитратом калия в серной кислоте. Выбор окислительной системы для минерализации пробы проведён на основании экспериментальных исследований по окислению растворов метилфосфоновой кислоты различными наиболее употребительными окислителями. Методика отработана на модельных смесях реакционных масс, соответствующих по составу и соотношению исходных компонентов, используемых при уничтожении фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ).

For the purposes of ecological control the procedure for measuring the total phosphorus content in industrial waste has been suggested. Assessment is performed in the form of molybdenum researched pre mineralization of organophosphorus compounds by potassium nitrate in sulfuric acid. The choice of oxidative system for mineralization of samples has been made on the basis of experimental research on oxidation of solutions methylphosphonothioic acid by variety of the most common oxidants. The methodology has been tested on model mixtures of reaction mass corresponding to the composition and the ratio of initial components, used in the destruction of organophosphorus toxic substances (FOV).

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, общий фосфор, промышленные отходы, фотометрический метод, экологический контроль

Keywords: organophosphorus compounds, total phosphorus, industrial waste, photometric method, ecological control

Разработка методик анализа химического состава отходов для контроля соблюдения условий технологического процесса, а также при проведении паспортизации отходов является актуальной задачей. В процессе деструкции ФОВ методами, предполагаемыми для использования в Российской Федерации, образуются сложные по составу реакционные массы, содержащие как органические, так и неорганические компоненты [1, 2]. Процедура определения состава указанных отходов по всем присутствующим компонентам мало эффективна, длительна и сложна, требует использования десятка методик, соответствующих стандартных образцов, аппаратного оформления. Гораздо более эффективной и оправданной является схема, при которой проводится анализ нескольких «общих» компонентов, по содержанию которых можно судить о соблюдении технологического процесса или контролировать соответствие состава отхода паспортным данным.

Деструкция ФОВ проводится методом моноэтаноламинирования в случае зарина и зомана и методом алкоголиза в сильно основных

средах в случае вещества типа Vx и «вязкого» зомана. После осуществления процесса компоненты не разделяются [1], следовательно, общее содержание гетероатомов, например, фосфора, азота или серы, должно оставаться неизменным с учётом метрологических характеристик технологии. Поэтому в качестве такого «общего» компонента выбран «общий фосфор», дополнительно можно определять общий азот и общую серу. Настоящая работа посвящена разработке фотометрической методики определения общего фосфора в отходах (в том числе реакционных массах процесса уничтожения ФОВ). В работе изучена окислительная минерализация метилфосфоновой кислоты (МФК) в различных условиях, а также влияние других компонентов, присутствующих в реакционной массе, на ход аналитического определения. Выбор МФК в качестве модельного соединения определялся тем, что её производные являются наиболее химически стойкими из фосфорорганических соединений, используемых в промышленности и имеющих санитарно-гигиенические нормативы.

Анализ технологий уничтожения зарина и зомана моноэтаноламинированием, вещества типа Vx методом алкоголиза бутилатом калия показывает, что в реакционных массах, образующихся после уничтожения ФОВ, основными компонентами являются производные МФК (30–50%), растворители (20–45%), в качестве примесей присутствуют амины, меркаптаны, вода.

Базовой схемой для разработки методики определения выбрана схема окислительной минерализации пробы с последующим определением фосфат-ионов в виде синего молибденового комплекса фотометрическим методом. Конечным продуктом окисления МФК являются фосфаты. Определение фосфатов в составе молибденовых гетерополикислот [3] является наиболее отработанной и высокочувствительной фотометрической методикой, которая используется практически всеми лабораториями при проведении экологического и санитарно-гигиенического контроля [4, 5], что обеспечит быстрое внедрение разработанной методики определения общего фосфора в промышленных отходах.

Подбор оптимальных условий минерализации на модельных смесях реакционных масс (МСРМ) соответствующего состава для зарина, зомана и вещества типа Vx проведён, исходя из расчётных значений содержания основных компонентов в реакционной массе (табл. 1).

В качестве окислителей исследованы стандартные смеси: перекись водорода в щелочной среде, перманганат калия в кислой среде, персульфат аммония в кислой и щелочной средах, смеси азотной и серной кислот (табл. 2). При использовании перекиси водорода, перманганата калия окисление МФК не происхо-

дит или протекает медленно и не полностью, применение персульфата даёт неполное окисление. Наилучшие результаты получены при использовании смеси азотной и серной кислот. Однако такая минерализация сопровождается значительным выделением газов и приводит к сильноокислотной среде, что требует нейтрализации перед проведением аналитической реакции. Использование нитрата калия вместо азотной кислоты позволяет устранить отмеченные недостатки. Окислительная система нитрат калия – серная кислота показала высокую эффективность, минерализация протекает за 30–45 мин. Фотометрическую реакцию фосфат-ионов проводят на основе их взаимодействия в кислой среде с молибдатом аммония с образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора сурьмяно-виннокислого калия с образованием окрашенного в синий цвет соединения. Максимум светопоглощения соответствует длине волны 700 нм. Предел обнаружения в растворе МФК составляет 0,001 мг/кг общего фосфора.

Обнаружено, что дополнительные к производным МФК компоненты (алифатические спирты, аминомеркаптаны, моноэтаноламин), которые могут присутствовать в реакционной массе, окисляются до оксидов серы, азота, углерода и не оказывают существенного влияния на ход аналитического определения.

В найденных оптимальных условиях изучено мешающее влияние мышьяка и кремния, которые также участвуют в образовании молибденовых гетерополисоединений. Мешающее влияние изучали путём введения в раствор с известной концентрацией МФК различных концентраций соединений мышьяка и кремния.

Таблица 1

Состав модельных смесей реакционных масс (МСРМ), использованных для подбора оптимального режима минерализации

МСРМ зарина		МСРМ зомана		МСРМ вещества типа Vx	
Компонент	Содержание, мг/кг	Компонент	Содержание, мг/кг	Компонент	Содержание, мг/кг
Метилфосфоновая кислота	$3,20 \cdot 10^5$	Метилфосфоновая кислота	$2,40 \cdot 10^5$	Метилфосфоновая кислота	$1,40 \cdot 10^5$
Моноэтаноламин	$4,30 \cdot 10^5$	Моноэтаноламин	$4,00 \cdot 10^5$	N-метилпирролидон	$2,94 \cdot 10^5$
Изопропиловый спирт	$1,50 \cdot 10^5$	Пинаколиновый спирт	$1,00 \cdot 10^4$	Изобутиловый спирт	$1,35 \cdot 10^5$
Вода	Остальное	Вода	Остальное	Гидрохлорид диэтиламиномеркаптана	2,14
				Вода	Остальное

Таблица 2

Минерализация модельного раствора МФК ($V = 50$ мл) с содержанием общего фосфора $0,02$ мг/л

Состав смеси для минерализации	Аналитический эффект	Содержание общего фосфора после окисления (в пересчете с содержания МФК), мг/л	Степень превращения МФК, %
15 мл 2 М КОН + 2 мл H_2O_2	В присутствии смешанного реактива окраска развивается медленно и слабо. Окисление МФК происходит медленно и не полностью.	0,0021	11
15 мл 2 М КОН + 15 мл 10% $(NH_4)_2S_2O_8$	Окраска раствора в присутствии смешанного реактива не развивается. Окисление МФК не происходит.	0,0006	3
5 мл раствора 1 г-экв/л $KMnO_4$ + 5 мл H_2SO_4	Окисление МФК в результате минерализации не происходит. Обесцвечивания раствора не происходит.	–	–
1,5 г (4 г) $(NH_4)_2S_2O_8$ + 2 мл H_2SO_4	Даже в присутствии 4 г персульфата аммония полное окисление МФК не происходит.	0,0082	41
3 мл HNO_3 + 1 мл H_2SO_4	Наблюдается существенное газовыделение. В сильнокислой среде окисление происходит довольно эффективно, однако для проведения аналитической реакции требуется нейтральная среда. Такой подход неудобен из-за высокой кислотности раствора.	0,0195	98
1 г KNO_3 + 2 мл H_2SO_4	Оптические плотности исследуемого раствора МФК и контрольного раствора PO_4^{3-} совпадают. Существенного газовыделения не наблюдается. Минерализация протекает в течение 30–45 мин.	0,0198	99

Обнаружено, что мышьяк мешает определению фосфора при их совместном присутствии с фактором избирательности $< 0,5$, что объясняется образованием в данных условиях мышьякмолибденовой сини. В то же время обнаружено, что кремний не мешает определению фосфора (фактор избирательности ≥ 20), т. к. в данных условиях большинство форм SiO_2 мало реакционноспособны и не образуют молибденовых гетерополисоединений.

Построение градуировочных графиков.

Для проведения фотометрической реакции на фосфат-ионы готовили смешанный реактив. В коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 мл последовательно вводят 50 мл 14%-ного раствора серной кислоты, 20 мл 3%-ного раствора молибдата аммония, 20 мл 2,16%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл 0,07%-ного раствора сурьмяновиннокислого калия и перемешивали. Раствор готовили в день проведения анализа.

Для построения градуировочного графика при определении общего фосфора в отходах в термостойкие стаканы, вместимостью 250 мл, вносили 0,01–0,50 мг стандартного раствора фосфат-ионов, добавляли нитрат калия и серную кислоту, выпаривали досуха. После охлаждения сухой остаток растворяли при нагревании. Далее для устранения мешающего влияния нитрит-ионов, образующихся при минерализации, добавляли сульфаниловую кислоту. Полученный раствор нейтрализовали 32 % щелочью до pH 4–6 и переносили в мерные колбы на 50 мл, добавляли 2 мл раствора аскорбиновой кислоты и 5 мл раствора смешанного реактива и разбавляли до метки. Через 15 мин измеряли оптическую плотность растворов при 700 нм в кюветах с расстоянием рабочих граней $l = 5$ см для растворов с концентрацией фосфат-ионов 0,01–0,05 мг и $l = 2$ см для растворов с концентрацией фосфат-ионов 0,05–0,50 мг. В тех же условиях проводили холостой опыт с добавлением реактивов, что и для испытуемых проб. Оптическую плотность холостой пробы вычитали из оптической плотности испытуемой пробы.

Градуировочные графики линейны для диапазонов концентраций

$$0,01-0,05 \text{ мг } (y = 7,1x);$$

$$0,05-0,5 \text{ мг } (y = 1,45x + 0,1).$$

Подготовка и анализ отобранной пробы.

Отбор точечных проб отходов реакционных масс должен производиться в соответствии с ПНДФ 12.4.2.1–99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения». Ото-

бранные пробы смешивали в чистой и сухой стеклянной банке и герметично закрывали пробкой. Объём пробы – не менее 200 мл. Перед взятием навески реакционную массу необходимо тщательно перемешать.

Навеску пробы около 0,2 г растворяли в 25 мл воды, добавляли 3 мл концентрированной H_2SO_4 и 1 г KNO_3 , нагревали на плитке до кипения, выпаривали досуха (до исчезновения паров SO_2). Если при выделении густых паров SO_2 масса в колбе остаётся тёмного цвета, добавляли по 0,05 г KNO_3 до исчезновения тёмной окраски. Сухой остаток растворяли при небольшом нагревании. После охлаждения раствор переносили в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводили до метки водой и перемешивали.

В зависимости от предполагаемого содержания общего фосфора в пробе отбирали аликвоту полученного раствора в объёме 1–10 мл, помещали в мерную колбу на 50 мл, прибавляли 20 мл воды. Для устранения мешающего влияния нитрит-ионов, образующихся при минерализации, вносили 10 мл 1% раствора сульфаниловой кислоты и выдерживали 5 минут. Далее раствор нейтрализовали раствором щелочи до pH 4–6. Избыток окислителей восстанавливали 2 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, затем добавляли 5 мл смешанного реактива, доводили раствор до метки водой и перемешивали. Через 15 минут измеряли оптическую плотность при длине волны 700 нм в кювете с толщиной окрашенного слоя 50 мм или 20 мм в зависимости от интенсивности окраски относительно воды. Параллельно в тех же условиях ставили холостой опыт на воде с теми же реактивами, что и для испытуемой пробы.

Правильность разработанной методики оценивали методом «введено – найдено». В таблице 3 приведены расчётные значения содержания общего фосфора в реакционных массах от уничтожения ФОВ. При проведении количественной оценки правильности предлагаемой методики содержание МФК в МСРМ задавали с учётом суммарного содержания общего фосфора производных МФК и диапазонов концентраций.

Результаты оценки достоверности определения содержания общего фосфора в отходах МСРМ зарина, зомана и вещества типа Vx приведены в таблицах 4–6.

На основе МСРМ с различным содержанием общего фосфора рассчитаны нормативы контроля измерения содержания общего фосфора в отходах. Ориентировочный диапазон концентраций разработанной методики

Таблица 3

Суммарное содержание общего фосфора в производных МФК

Компонент	Реакционная масса от уничтожения зарина	Реакционная масса от уничтожения зомана	Реакционная масса от уничтожения вещества типа Vx
Суммарное содержание общего фосфора в производных МФК, мг/кг	$1,04 \cdot 10^5$	$7,60 \cdot 10^4$	$4,50 \cdot 10^4$

Таблица 4

Анализ МСРМ зарина с различным содержанием общего фосфора ($n = 5, P = 0,95$)

Содержание МФК в МСРМ, мг/кг	Содержание общего фосфора в МСРМ, мг/кг		s_r
	рассчитано, мг/кг	найдено, мг/кг	
$0,12 \cdot 10^5$	$0,40 \cdot 10^4$	$(0,39 \pm 0,09) \cdot 10^4$	0,19
$0,92 \cdot 10^5$	$5,50 \cdot 10^4$	$(5,50 \pm 1,1) \cdot 10^4$	0,16
$1,70 \cdot 10^5$	$1,04 \cdot 10^5$	$(1,05 \pm 0,25) \cdot 10^5$	0,19

Таблица 5

Анализ МСРМ зомана с различным содержанием общего фосфора ($n = 5, P = 0,95$)

Содержание МФК в МСРМ, мг/кг	Содержание общего фосфора в МСРМ, мг/кг		s_r
	рассчитано, мг/кг	найдено, мг/кг	
$0,12 \cdot 10^5$	$0,50 \cdot 10^4$	$(0,38 \pm 0,09) \cdot 10^4$	0,21
$0,92 \cdot 10^5$	$4,00 \cdot 10^4$	$(4,00 \pm 0,80) \cdot 10^4$	0,17
$1,70 \cdot 10^5$	$7,60 \cdot 10^4$	$(7,80 \pm 1,10) \cdot 10^4$	0,17

Таблица 6

Анализ МСРМ вещества типа Vx с различным содержанием общего фосфора ($n = 5, P = 0,95$)

Содержание МФК в МСРМ, мг/кг	Содержание общего фосфора в МСРМ, мг/кг		s_r
	рассчитано, мг/кг	найдено, мг/кг	
$0,12 \cdot 10^5$	$0,40 \cdot 10^4$	$(0,42 \pm 0,1) \cdot 10^4$	0,19
$0,92 \cdot 10^5$	$3,00 \cdot 10^4$	$(3,00 \pm 0,6) \cdot 10^4$	0,16
$1,70 \cdot 10^5$	$4,50 \cdot 10^4$	$(4,50 \pm 0,9) \cdot 10^4$	0,16

определения суммарного содержания фосфора в отходах выбран с учётом содержания общего фосфора в реакционных массах уничтожения ФОВ и составляет $(0,4-11) \cdot 10^4$ мг/кг. Границы относительной погрешности измерений содержания общего фосфора в промышленных отходах с доверительной вероятностью $P = 0,95$ составляют $\delta = \pm 24\%$, предел повторяемости (сходимости) для двух результатов параллельных определений $d = 6\%$, предел промежуточной прецизионности для двух результатов анализа $D = 16\%$.

Разработанная методика внедрена в экоаналитических лабораториях региональной системы экологического контроля объектов хранения и уничтожения химического оружия.

Литература

1. Савельева Е.И., Зенкевич И.Г., Радилов А.С. // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 2. С. 135.
2. Уткин А.Ю., Либерман А.Ю., Кондратьев В.Б., Капашин В.П., Холстов В.И. // РХЖ (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. Т. LI. № 2. С. 12.
3. Аналитическая химия фосфора / Под ред. Ю. С. Ляликова. М.: Наука, 1976. 222 с.
4. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Шпигун О.А. Хроматографическое определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот с предварительным концентрированием // ЖАХ. 2002. Т. 57. № 1. С. 24.
5. Современные методы анализа и оборудование в санитарно-гигиенических исследованиях. М.: ФГУП «Интерсэн», 1999. 413 с.

Экологический контроль: методика измерений содержания зарина и зомана в промышленных выбросах газохроматографическим методом

© 2013. С. Н. Черников, с.н.с., О. Ю. Растегаев, д.х.н., зам. директора, Н. И. Васильченко, к.х.н., в.н.с., В. Е. Субботин, к.х.н., с.н.с., А. О. Малишевский, зав. лабораторией, Государственный научно исследовательский институт промышленной экологии, e-mail: Info@sar-ecoinst.org

Для расширения методической базы экоаналитического контроля технологических процессов уничтожения химического оружия разработана методика газохроматографического определения микроколичеств зарина и зомана в промышленных выбросах на уровне $1,0 \cdot 10^{-6}$ мг/м³. Методика апробирована на реальных объектах экологического контроля.

To expand the methodological framework of eco-analytical control of technological processes of chemical weapons decommission there was developed the technique of gas chromatographic assasment of trace amounts of sarin and soman in industrial emissions at the level of $1,0 \cdot 10^{-6}$ mg/m³. The method was tested on real objects of environmental control.

Ключевые слова: зарин, зоман, промышленные выбросы, экологический контроль, методика измерений, газовая хроматография

Keywords: sarin, soman, industrial emissions, environmental control, measurement techniques, gas chromatography

Необходимым условием эффективного контроля экологических нормативов при осуществлении воздухоохранной деятельности предприятия является наличие методик анализа промышленных выбросов. Ранее были известны методики определения зарина и зомана лишь в природных средах, методики измерения данных веществ в промышленных выбросах отсутствовали [1, 2]. В связи с этим возникла необходимость разработки методик определения названных отравляющих веществ в промышленных выбросах для установления соответствия экологическим и санитарно-гигиеническим нормативам при проведении экологического контроля и мониторинга на объектах по уничтожению химического оружия (УХО).

Основным методом определения зарина и зомана в природных средах является газовая хроматография с пламенно-фотометрическим детектированием [1 – 6]. Ранее пробоотбор атмосферного воздуха осуществлялся с использованием жидкого поглотителя, что не обеспечивало больших скоростей аспирирования, а в качестве детектора применялся пламенно-фотометрический детектор (ПФД) [7, 8]. Следует отметить, что для детектирования зарина и зомана пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД) до последнего времени не использовался.

Целью настоящей работы является разработка методики определения зарина, зомана в промышленных выбросах с использованием высокоселективного ППФД и модифицированного способа пробоподготовки и пробоотбора, обеспечивающего высокие скорости аспирирования.

Экспериментальная часть

Реагенты. Государственные стандартные образцы: ГСО 8246-2003 состава зарина (О-изопропилметилфторфосфонат) с массовой долей основного вещества (91,0–95,0)% с погрешностью аттестованного значения $\pm 1,0\%$, при $P=0,95$, ГСО 8247-2003 состава зомана (О-пинаколилметилфторфосфонат) с массовой долей основного вещества (91,0–95,0)% с погрешностью аттестованного значения $\pm 1,0\%$, при $P=0,95$. Растворители: н-гексан квалификации ч.д.а., спирт этиловый ректифицированный ГОСТ 18300-87. Сорбентом служил «Tenax TA» с зернением 60/80 меш.

Аппаратура. В качестве средства измерений использовали газовый хроматограф фирмы «Varian» (США), модель СР – 3800, оборудованный пульсирующим пламенно-фотометрическим детектором (ППФД) с пределом детектирования по фосфору $1 \cdot 10^{-13}$ г/с и кварцевой капиллярной колонкой VF – 5ms

длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с химически привитой фазой (5% дифенилполисилоксан и 95% диметилполисилоксан) толщиной 1,0 мкм, микрошприцы фирмы «Hamelton» (США) вместимостью 10 и 50 мкл, трубчатая печь лабораторного изготовления, обеспечивающая нагрев до температуры 200 °С, пробоотборный патрон лабораторного изготовления.

Условия хроматографирования.

Режим работы инжектора:

- температура (250 ± 1) °С при определении зомана и (220 ± 1) °С при определении зарина;
- без деления потока газа-носителя (гелия) его скорость через колонку постоянно составляла 2,0 см³/мин;
- пульсирующее давление при вводе пробы (30,0) psi;
- время пульсации (0,5) мин.

Режим работы термостата колонок:

- программирование температуры от 50 °С, выдержка 1 мин, до 185 °С при скорости повышения температуры 10 °С/мин, и от 185 °С до 250 °С при повышении температуры со скоростью 25 °С/мин.

Режим работы детектора:

- температура (280 ± 1) °С при определении зомана и (300 ± 1) °С при определении зарина;
- расход воздуха 1 (17,0) см³/мин;
- расход воздуха 2 (10,0) см³/мин;
- расход водорода (14,0) см³/мин;
- задержка интегрирования (4,0) мсек;
- ширина окна интегрирования (10,0) мсек;
- уровень синхронизации (100) мВ.

Отбор проб и подготовка пробы к анализу.

Отбор газовоздушных проб проводился на пробоотборные фторопластовые патроны специальной конструкции, позволяющей разместить патроны в печи для термодесорбции, и заполненные 8 см³ сорбента «Тепак ТА» с зернением 60/80 меш, что обеспечивает объёмную скорость отбора до 30 дм³/мин, в отличие от используемых ранее сорбционных трубок или поглотителей Рихтера, заполняемых жидким поглотителем, обеспечивающих максимальную скорость аспирирования до 10 дм³/мин.

Процедура модифицированного варианта пробоподготовки при определении зарина и зомана в газовоздушных средах заключалась в замене жидкостной десорбции на газо-жидкостную десорбцию при экстракции зарина и зомана из пробоотборного патрона. После пробоотбора в пробоотборный патрон

шприцем добавляли небольшое количество (1÷2 см³) гексана, помещали патрон в трубчатую печь, нагретую до температуры 200 °С и подавали инертный газ-носитель (азот или аргон) с объёмной скоростью 100 см³/мин. Газоотводящую трубку, присоединённую к выходу патрона, помещали в коническую пробирку под слой того же растворителя в объёме 2 см³ и проводили десорбцию в течение 30 мин. Образующаяся в патроне газопаровая смесь растворителя и газа-носителя более полно десорбирует вещество. Данный способ нами назван газо-жидкостная термодесорбция. Ориентировочное время термодесорбции 30 минут. Затем отсоединяли трубку, подводющую инертный газ к патрону, и приливали в патрон 1 см³ перегнанного гексана и снова пропускали инертный газ до упаривания раствора в градуированной пробирке до объёма 0,1 см³. Патрон вынимали из трубчатой печи и охлаждали до комнатной температуры в потоке газа (азота). Содержимое пробирки с помощью дозатора переносили в коническую вialsу. Анализ подготовленной пробы выполняли газохроматографическим методом в автоматическом режиме. Указанную процедуру также проводили и при кондиционировании пробоотборных патронов.

Результаты и их обсуждение

Разработан новый вариант термодесорбции микроколичеств зарина и зомана – газо-жидкостная термодесорбция. Газо-жидкостная термодесорбция микроколичеств зарина и зомана была нами исследована методом «введено-найдено». Рассчитаны коэффициенты экстракции для жидкостной десорбции и газо-жидкостной термодесорбции, которые составили 65 и 82% соответственно. На основании полученных результатов был сделан вывод, что газо-жидкостная термодесорбция зарина и зомана имеет количественные преимущества перед жидкостной десорбцией. Кроме того, газо-жидкостная термодесорбция обладает технологическими преимуществами перед жидкостной десорбцией: исключение стадий извлечения и заполнения сорбентом патрона, промывки, сушки сорбента, что повышает технологичность и производительность методики.

Преимуществами предложенного метода пробоподготовки являются: более низкая температура проведения процесса по сравнению со стандартным вариантом термодесорбции в потоке газа-носителя, меньшее число стадий при проведении процесса и как следствие – меньшее время проведения пробопод-

Результаты статистических исследований с учётом коэффициента потерь
(для зарина – 0,6; для зомана – 0,75; $n = 30$, $p = 0,95$)

Зарин			
№ п/п	введено, мг/м ³	найдено, мг/м ³	относительное стандартное отклонение (s_r)
1	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	0,081
2	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	0,077
3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	0,075
Зоман			
1	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$	0,079
2	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-4}$	0,074
3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	0,072

готовки и последующей подготовки пробоотборного патрона.

Обоснование диапазона определяемых концентраций зарина и зомана в промышленных выбросах. При определении диапазонов концентраций для промышленных выбросов предприятий, к которым применены нормы специального проектирования (в т. ч. объекты УХО), учитываются дополнительные требования, а именно: концентрация загрязняющих веществ на источниках выбросов не должна превышать 1 ПДКр.з. Учитывая то обстоятельство, что методики необходимо использовать при расчёте эффективности газоочистных установок (ГОУ), то концентрации на входе в ГОУ и на выходе должны отличаться приблизительно в 100 раз при эффективности очистки 99%, в 20 раз – 95%, 10 раз – 90%, а при значении соответствующего показателя менее 7 раз эффективность очистки составляет уже менее 85%, что для большинства производств является низким показателем и требует применения более совершенных технологий очистки. Кроме того, необходимо измерять опасный уровень концентраций, например, 10 ПДКр.з. Таким образом, нижний диапазон концентраций, определяемых по методике, должен составлять $0,01 \div 0,1$ ПДКр.з., а верхний – $10 \div 50$ ПДКр.з. [9].

Градуировочный график прямолинеен в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ до $3 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ и описывается уравнением $y = 9,6115e + 005x$ с коэффициентом корреляции 0,99998 для зарина, а для значений от $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ до $1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ для зомана описывается уравнением $y = 1,0266e + 006x$ с коэффициентом корреляции 0,99995.

Правильность методики с применением газо-жидкостной термодесорбции микроколичеств зарина и зомана была нами исследована методом «введено – найдено» [10]. Экс-

перимент заключался в том, что в пробоотборный патрон микрошприцем вводили заданное количество зарина, затем прокачивали одинаковый объём чистого воздуха для равномерного распределения зарина в патроне, после чего осуществляли газо-жидкостную термодесорбцию. Данную методологию использовали при определении коэффициентов потерь и набора статистических данных для метрологической аттестации методик (80 опытов). Усреднённые результаты статистических исследований различных концентраций зарина и зомана представлены в таблице.

Таким образом, разработана методика газохроматографического определения микроколичеств зарина и зомана в промышленных выбросах, включающая концентрирование целевого анализата на сорбенте «Тенах ТА», газо-жидкостную термодесорбцию и газохроматографическое определение с использованием капиллярной колонки VF – 5ms и пульсирующего пламенно-фотометрического детектора.

Данная методика апробирована на источниках вентиляционных выбросов объектов по уничтожению УХО и может быть рекомендована для применения в программах экологического контроля.

Литература

1. Рыбальченко И.В. Идентификация токсичных химикатов // РХЖ. 2002. Т. 46. № 4. С. 64–70.
2. Фосфорорганические отравляющие вещества. Свойства и методы определения / О. Ю. Растегаев и др. Саратов: изд-во ООО «Фиеста-2000», 2009. 219 с.
3. Popiel S., Sankowska M. Determination of chemical warfare agents and related compounds in samples by solid-phase microextraction with gas chromatography environmental // Journal of Chromatography. 2011. № 1218. P. 8457–8479.

4. Terzic O., Swahn I., Cretu G., Palit M., Mallard G. Gas chromatography-full scan mass spectrometry determination of traces of warfare agents and their impurities in air samples by inlet based thermal desorption of sorbent tubes // Journal of Chromatography A. 2012.

5. Новиков С.В. Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия // РХЖ. 2007. Т. LI. №2. С. 109–118.

6. Станьков И.Н., Сергеева А.А., Деревягина И.Д., Коновалов К.В. Газохроматографическое определение микроколичеств зарина, зомана и О-изобутилового-S-2-(N,N-диэтиламино)-этилового эфира метилтиофосфоновой кислоты (вещества типа Vх) в воде // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 2. С. 182–186.

7. Уткин А.Ю., Ситников В.Б., Станьков В.Б., Сергеева А.А., Ярова В.А., Самофалова Н.Н., Деревягина

на И.Д., Морозова О.Т., Мылова С.Н., Поташова И.В. МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населённых мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-133-05.

8. Уткин А.Ю., Ситников В.Б., Сергеева А.А., Ярова В.А., Самофалова Н.Н., Деревягина И.Д., Морозова О.Т., Мылова С.Н., Поташова И.В. МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населённых мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-133-05.

9. Растегаев О.Ю. Общие принципы обоснования диапазонов измерений аналитических методик для использования в экологической сфере // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2011. № 4. Т. 77. С. 73–76.

10. РМГ 61-2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

УДК 543.05

Высокочувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение эфиров *o*-фталевой кислоты в воде различного происхождения

© 2013. В. А. Крылов, д.х.н., зав. кафедрой, В. В. Волкова, аспирант, Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, e-mail: k658995@mail.ru, ragy100@yandex.ru

Проведён анализ водных образцов различного происхождения на содержание диалкилфталатов с использованием разработанного авторами впервые в России высокочувствительного хромато-масс-спектрометрического определения с жидкофазным микроэкстракционным концентрированием с ультразвуком. Проведено сравнение эффективности разработанного метода с другими методами. Авторами достигнуты пределы обнаружения пяти *o*-фталатов на уровне 10^{-5} – 10^{-6} мг/л.

The analysis of water samples of different origin on the content of dialkylphthalates was carried out with use of high-sensitive gas-chromatographic-mass-spectrometric assessing with liquid-phase microextraction preconcentration with ultrasound that has been developed by the authors for the first time in Russia. The capabilities of the method were compared with other methods, described in the literature. The limits of detection at the level 10^{-5} – 10^{-6} mg·l⁻¹ were reached by the author.

Ключевые слова: анализ воды, хромато-масс-спектрометрия, жидкостная микроэкстракция, эфиры *o*-фталевой кислоты

Keywords: analysis of water, gas-chromatography-mass-spectrometry, liquid-phase microextraction, *o*-phthalic acid esters

Введение

Диалкилфталаты – это наиболее распространённые пластификаторы для полимеров, в воду они обычно попадают из материала упаковочной тары. Попадая из воды в организм человека, эти соединения способны вызывать ряд серьёзных заболеваний, в том числе онкологических.

Эфиры *o*-фталевой кислоты (диалкилфталаты) опасны для здоровья человека в низких концентрациях, поэтому для определения диалкилфталатов в воде наиболее часто используют хромато-масс-спектрометрию, так как этот метод позволяет добиться наибольшей чувствительности анализа (пределы обнаружения на уровне 10^{-3} – 10^{-4} мг/л). Ещё больше повысить чувствительность (до 10^{-5} –

10^{-6} мг/л) позволяет предварительное концентрирование примесей. В настоящее время наиболее эффективным и часто используемым методом концентрирования является жидкофазное микроэкстракционное концентрирование, так как по сравнению с жидкофазной макроэкстракцией этот метод не требует использования больших объёмов дорогостоящих и токсичных растворителей-экстрагентов, более прост, экспрессен и эффективен. Преимущество жидкофазной микроэкстракции над твёрдофазной – это отсутствие дорогостоящего недолговечного сорбента и возможность экстракции высокомолекулярных и нестабильных соединений.

Разработано несколько разновидностей микроэкстракционного метода. Первоначально использовалась капельная микроэкстракция [1]. Особенностью капельной микроэкстракции является неустойчивость капли экстрагента на кончике иглы. Для повышения стабильности процесса микроконцентрирования предложена мембранная микроэкстракция. Оба метода микроэкстракции имеют существенный недостаток, связанный с небольшой площадью контакта экстрагента и воды. Это приводит к неравновесным коэффициентам концентрирования или к весьма продолжительному эксперименту, достигающему 12 часов [2]. Прорыв в микроэкстракции произошёл в 2006 г., когда Резаи с соавторами [3] предложили концентрирование с диспергированием экстрагента. В основе концентрирования лежит получение эмульсии экстрагента в фазе анализируемого раствора с образованием частиц субмикронного размера. Это резко увеличивает поверхность массообмена, равновесие в системе устанавливается не более чем за минуту [4]. Недостатком предложенного метода является то, что экстрагент вводят в водную фазу с помощью третьего компонента – диспергента, который хорошо растворяется в экстрагенте и воде. Присутствие в системе третьего компонента – диспергента может увеличивать растворимость примесей в водной фазе и, следовательно, уменьшать коэффициент концентрирования примесей. Возникают также проблемы, связанные с чистотой диспергента. В 2008 г. Регуэро с соавторами применили для диспергирования экстрагента ультразвуковое излучение [5], что позволило отказаться от вещества-диспергента. С этого момента ультразвуковой метод диспергирования стал активно развиваться, и в первую очередь за рубежом. В 2010 г. Yiantzi предложил заменить ультразвуковое диспергирование на вих-

ревое [6]. Данный метод устраняет тот аспект, что при использовании ультразвука трудно добиться его однородности для всех образцов и анализов. В случае вихревого диспергирования авторы приводят улучшенные коэффициенты концентрирования по сравнению с ультразвуком [7], но достигнутые значения превышают теоретически возможные коэффициенты, рассчитанные из соотношения объёмов водного образца и экстрагента, что делает эти результаты сомнительными.

В настоящей работе для концентрирования эфиров *o*-фталевой кислоты исследован метод микроэкстракции с диспергированием «лёгкого» экстрагента при помощи ультразвукового воздействия и капиллярным сбором экстракта. Разработанный метод использован для анализа различных водных образцов.

Экспериментальная часть

Реактивы. Для исследований использовали диметилфталат (ДМФ) ч. (ГОСТ 9657-61), диэтилфталат (ДЭФ) ч. (ТУ 6-09-3663-74), дибутилфталат (ДБФ) ч. (ГОСТ 2102-78), бис-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ) ч. (ГОСТ 8728-88), динонилфталат (ДНФ) ч. д. а. (ТУ 6-09-2800-75). В качестве экстрагента применяли *n*-октан х. ч. (МРТУ 6-09-3748-74), очищенный рэлеевской дистилляцией [8]. В качестве высаливающей добавки использовали хлорид натрия (ГОСТ 4233-77). Водные растворы с заданной концентрацией эфира фталевого кислоты $3 \cdot 10^{-8}$ – 10^{-5} % масс. готовили на основе бидистиллированной воды методом последовательного разбавления со взвешиванием. Так как фталаты труднорастворимы в воде, растворы готовили с использованием этилового спирта, очищенного ректификацией [9]. Для проведения микроэкстракции с диспергированием третьим компонентом в качестве вещества-диспергатора использовали тот же этиловый спирт.

Объём экстрагента. Объём экстрагента составлял 10 мкл. Меньшие объёмы затрудняют 3–5-разовый отбор аликвоты экстракта на анализ. Увеличение объёма приводит к уменьшению коэффициентов концентрирования примесей.

Микроэкстракция с диспергированием ультразвуком. Концентрирование проводили в центрифужной пробирке, к верхней части которой был припаян калиброванный капилляр диаметром $1,40 \pm 0,05$ мм. Капилляр предназначен для сбора микроэкстракта, впервые применён в работах [10, 11]. Схема про-

ведения концентрирования представлена на рисунке 1. В центрифужную пробирку помещали 3 мл анализируемого водного раствора. Микрошприцем Hamilton 701N вносили в неё 10 мкл экстрагента – *n*-октана, одновременно воздействуя на водный раствор ультразвуковым излучением (рис. 1А). Облучение проводили в ультразвуковой ванне модели GY 3560. Частота ультразвуковых колебаний составляла 42 кГц, мощность излучения – 60 Вт. Частота 42 кГц согласно [12] входит в интервал частот, наиболее подходящих для проведения эмульгирования, при этой частоте не происходят химические превращения примесей и экстрагента, нежелательные для микроэкстракции. В результате образовывалась эмульсия органического экстрагента в водном растворе (рис. 1Б). Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу осуществляли центрифугированием. Для этого использовали центрифугу ЦЛН-2 (МРТУ 42-1742-63 № 2509). С целью предотвращения испарения экстрагента капилляр центрифужной пробирки закупоривали трубчатой полиэтиленовой заглушкой. После центрифугирования экстракт скапливался в капилляре в виде столбика жидкости (рис. 1В), из которого микрошприцем отбирали аликвоту экстракта объёмом 1 мкл (рис. 1Г) и вводили её в хроматограф. Температура, при которой проводили концентрирование, составляла 25 ± 1 °С.

Расчёт коэффициента концентрирования примесей осуществляли по формуле (1):

$$K = \frac{C_o}{C_e}, \quad (1)$$

где C_o – концентрация примеси в экстракте, C_e – концентрация примеси в исходном водном растворе, проводили анализ экстракта при соотношении объёмов воды и экстрагента 1:1. В этом случае воду и экстрагент помещали в стеклянный бюкс объёмом 5 мл.

Микроэкстракция с диспергированием третьим компонентом. В центрифужную пробирку вводили 3 мл исследуемого раствора, затем 0,25 мл этанола, содержащего 10 мкл экстрагента. Образовавшуюся эмульсию центрифугировали в течение 3 мин при скорости 6000 об./мин. Центрифугирование эмульсии приводило к выделению экстракта в верхней части пробирки в калиброванном капилляре. Пробу концентрата объёмом 1 мкл отбирали микрошприцем и вводили в испаритель хромато-масс-спектрометра.

Анализ экстрактов. Определение примесей проводили с помощью хромато-масс-спектрометра Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Детектирование проводили в режиме селективного ионно-

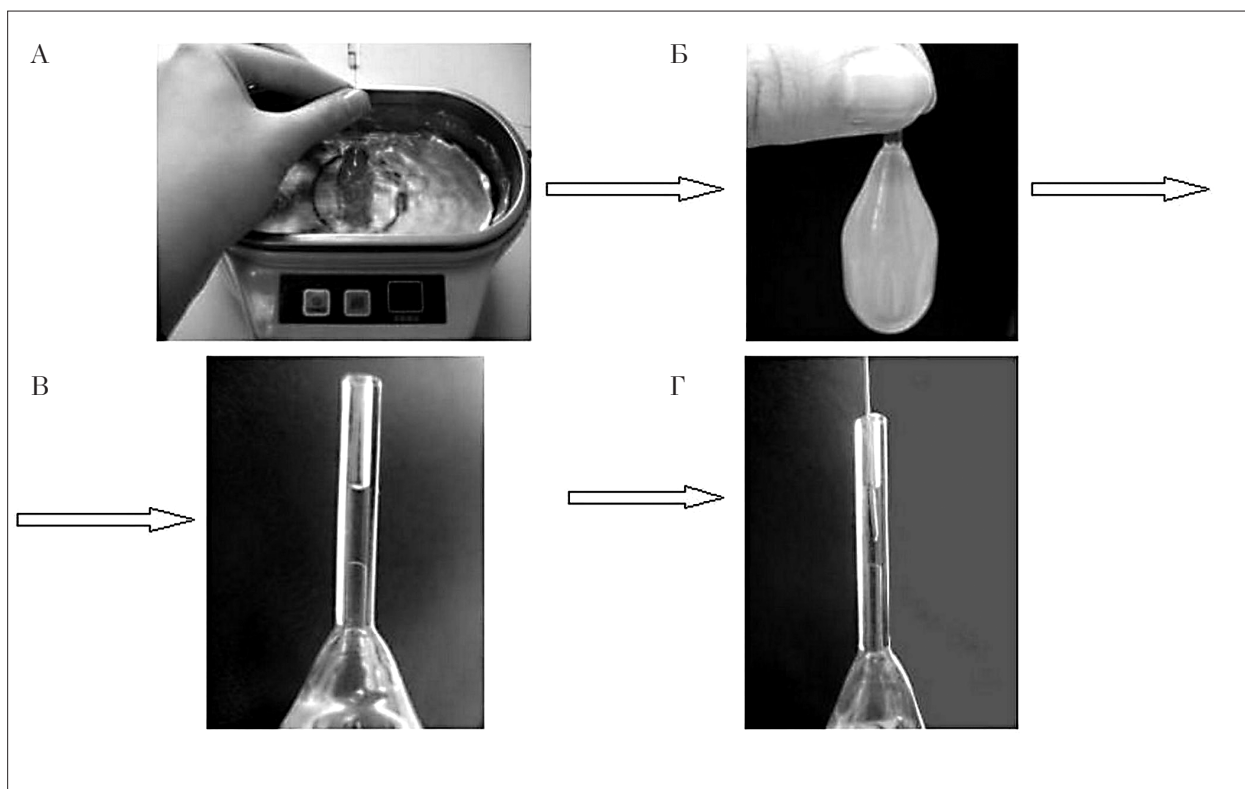


Рис. 1. Схема проведения концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента

Таблица 1

Содержание эфиров фталевой кислоты в *n*-октане до и после очистки рэлеевской дистилляцией ($n=3, P=0,95$)

n-Октан	Содержание эфира фталевой кислоты, мг/л				
	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДНФ
Исходный	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$
После очистки	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$

го сканирования, по линиям масс-спектра, которые характеризовались максимальным соотношением сигнал/шум. Сканируемые ионы: m/z 163 – для диметилфталата, m/z 149 – для ди(*n*-бутил)фталата, динонилфталата и бис-(2-этилгексилфталата). Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевую капиллярную колонку RESTEC 800-356-1688 с химически привитой неподвижной фазой RTx-5 (30 м x 0,25 мм x 0,1 мкм). В качестве газа-носителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Газохроматографическое разделение осуществляли в режиме программирования температуры: начальную температуру 50 °С поддерживали в течение 1 мин, далее температуру колонки увеличивали со скоростью 40 °С/мин до $T = 120$ °С, затем со скоростью 10 °С/мин до 280 °С, эту температуру поддерживали в течение 10 мин. Температура испарителя составляла 170 °С, интерфейса хроматограф-масс-спектрометр – 300 °С. Поток газа-носителя через колонку составлял 1 мл/мин. Деление потока в первую минуту после дозирования не проводилось, а в дальнейшем составляло 1:10. Количественное определение примесей в экстракте проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили при помощи образцов сравнения, которые готовили на основе *n*-октана в ампулах из стекла с притёртыми пробками. Погрешность взвешивания исходных веществ и растворов составляла 0,0001 г (весы Shimadzu aux 220). Диапазон концентраций растворов сравнения составлял $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % масс.

Результаты и их обсуждение

Чистота экстрагента. В таблице 1 приведено содержание фталатов в исходном *n*-октане и *n*-октане после очистки рэлеевской дистилляцией со скоростью испарения $6 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻²·с⁻¹. После очистки фталаты не обнаружены.

Время облучения ультразвуком. Исследовали влияние времени облучения системы ультразвуком на концентрирование в интервале от 10 сек до 8 мин. Зависимость коэффи-

циента концентрирования от времени облучения представлена на рисунке 2.

С увеличением времени облучения коэффициенты концентрирования фталатов возрастали, достигая к 3–4 мин некоторого предельного равновесного значения. Полученные результаты согласуются с литературными данными, приведёнными в работах по определению фталатов в бутилированной воде [13]. Как отмечено выше, при диспергировании третьим компонентом равновесие устанавливается не более чем за минуту. Различие, скорее всего, связано с тем, что образование частиц эмульсии при диспергировании ультразвуком идёт через дробление крупных частиц экстрагента на мелкие, а в случае диспергирующего агента – путём укрупнения частиц молекулярных размеров до субмикронных. Эффективная поверхность массообмена в последнем случае больше, а время достижения равновесия – меньше.

Скорость центрифугирования. Исследовали влияние скорости вращения ротора центрифуги на процесс концентрирования в интервале 3000–9000 об./мин. Изучение показало, что при скоростях вращения более 6000 об./мин происходит растрескивание центрифужных пробирок и частое отламывание тонкого стеклянного капилляра. По этой причине в качестве оптимальной была выбрана скорость вращения равная 6000 об./мин.

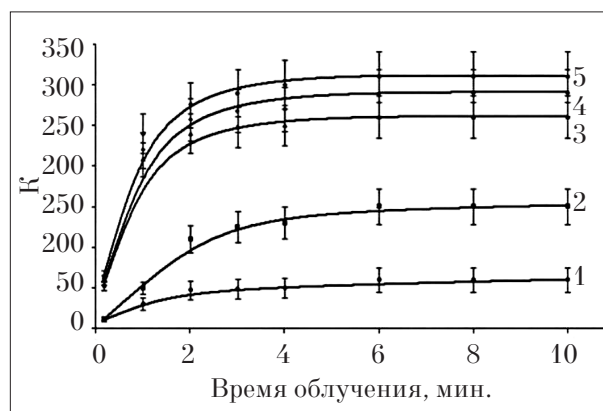


Рис. 2. График зависимости коэффициентов концентрирования эфиров фталевой кислоты из воды от времени ультразвукового облучения: 1 – ДМФ; 2 – ДЭФ; 3 – ДБФ; 4 – ДЭГФ; 5 – ДНФ

Время центрифугирования. Время центрифугирования варьировали от 1 до 10 мин. За время 1–2 мин ротор центрифуги не успевал набрать необходимое число оборотов, из-за чего в капилляре выделялось около 50% полученного экстракта, а раствор сохранял опалесценцию. При времени центрифугирования более 3 мин не происходило статистически значимого изменения объёма выделяющегося экстракта, поэтому время 3 мин было выбрано как оптимальное.

Влияние солесодержания в образцах. Влияние солесодержания на коэффициент концентрирования исследовали на образцах речной, водопроводной и бутилированной питьевой воды, а также на искусственных смесях, приготовленных на основе бидистиллированной воды.

Как видно из рисунка 3, содержание солей в водном образце не более 1% (как в бутилированной питьевой, водопроводной и речной воде) не влияет на коэффициенты концентрирования. Начиная с концентрации NaCl в водном образце 1% масс. и более, происходит снижение коэффициентов концентрирования по всем эфирам фталевой кислоты. Вероятно, уменьшение эффективности концентрирования связано с тем, что добавление солевой примеси приводит к образованию в растворе малоподвижных гидратированных ионов, которые снижают скорость диффузии определяемых примесей в органический экстрагент. Подобные результаты получены авторами других работ [14, 15].

В дальнейших исследованиях от высаливающей добавки отказались.

Материальный баланс экстрагента в экстракционной системе. Потери экстрагента приводят к возникновению систематической

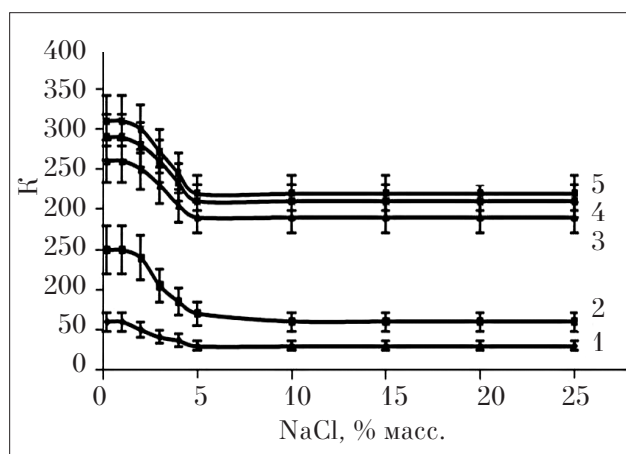


Рис. 3. Зависимости коэффициентов концентрирования эфиров фталевой кислоты от процентного содержания солевой добавки: 1 – ДМФ; 2 – ДЭФ; 3 – ДБФ; 4 – ДЭГФ; 5 – ДН

погрешности анализа, поэтому необходимо выполнять контроль этих потерь. В большинстве работ по микроэкстракции, к сожалению, не проверяют материальный баланс экстрагента в экстракционной системе. По приведённым в публикациях сведениям и цифрам видно, что при анализах нередко происходят потери растворителей-экстрагентов, которые нельзя объяснить их растворимостью в воде [16, 7].

В настоящей работе нами проведён контроль возможных потерь экстрагента за счёт его растворения в воде и испарения. Для этого при помощи штангенциркуля измеряли высоту столбика экстракта в капилляре после центрифугирования и рассчитывали объём выделившегося экстракта. Высота столбика экстракта составила величину $6,35 \pm 0,05$ мм. Это соответствует объёму экстракта $9,8 \pm 1,4$ мкл. Исходное количество экстрагента, введённого в центрифужную пробирку, составляло $10 \pm 0,1$ мкл. Эти результаты свидетельствуют о статистической незначимости потерь экстрагента за счёт его растворения и испарения в ходе микроэкстракции. Выводы эксперимента согласуются с малой растворимостью *n*-октана в воде ($0,66$ мг/л) [17] и его невысокой летучестью ($T_{кип} = 125,7$ °С).

Аналитические характеристики методики. Полученные коэффициенты концентрирования примесей и пределы обнаружения представлены в таблице 2. Предел обнаружения для макроэкстракции ($C_{мин(1:1)}$) находили по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта. Стандартное отклонение рассчитывали по площади, ограничивающей уровень флуктуаций сигнала детектора, относящегося ко времени выхода определяемой примеси при анализе очищенного *n*-октана, контактировавшего с бидистиллированной водой. Предел обнаружения для микроэкстракции $C_{мин, дисп}$ находили с учётом коэффициента концентрирования:

$$C_{мин, дисп} = C_{мин(1:1)} / K \quad (2).$$

Согласно данным, приведённым в таблице 2, и литературным источникам [18, 19] метод диспергирования ультразвуком более эффективен, чем метод диспергирования с помощью вещества-диспергатора и метод капельной микроэкстракции.

Пределы обнаружения, полученные нами с ультразвуковым диспергированием экстрагента, на несколько порядков ниже ПДК. Это делает возможным установление источников загрязнения и осуществление прогнозирования

Таблица 2

Коэффициенты концентрирования (К); $C_{\text{мин}}(1:1)$, $C_{\text{мин, дисп}}$; ПДК, исследованных примесей (n=3, P=0,95) при диспергировании ультразвуком и диспергировании третьим компонентом – диспергатором (этанолом)

Примесь	К		$C_{\text{мин}}(1:1)$, мг/л	$C_{\text{мин, дисп}}$, мг/л		ПДК, мг/л, [4]
	Ультразвук	Диспергатор-этанол		Ультразвук	Диспергатор-этанол	
ДМФ	60 ± 5	40 ± 5	2·10 ⁻³	3·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	3·10 ⁻¹ 5·10 ⁻¹
ДЭФ	150 ± 10	70 ± 6	1·10 ⁻³	6·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	3
ДБФ	260 ± 20	150 ± 12	4·10 ⁻³	2·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵	2·10 ⁻¹
ДЭГФ	290 ± 20	220 ± 18	4·10 ⁻³	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	8·10 ⁻³ 6·10 ⁻³
ДНФ	310 ± 30	240 ± 20	2·10 ⁻³	6·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	–

Примечание: «–» – нет данных.

Таблица 3

Результаты определения о-фталатов в воде, (n=3, P=0,95).

Водный образец	Содержание о-фталатов, мг/л·10 ³				
	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДНФ
¹ Водопроводная, отбор сразу после открытия крана	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	5±1	2,0±0,3	3,0±0,6
¹ Водопроводная, через 30 мин после открытия крана	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	<2·10 ⁻²	<1·10 ⁻²	<6·10 ⁻³
¹ Бидистиллят	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	<2·10 ⁻²	<1·10 ⁻²	<6·10 ⁻³
^{1,4} «Святой источник»	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	<2·10 ⁻²	<1·10 ⁻²	<6·10 ⁻³
^{1,4} «Сарова»	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	<2·10 ⁻²	<1·10 ⁻²	<6·10 ⁻³
⁴ «Я»	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	0,08 ± 0,01	2,1 ± 0,2	<6·10 ⁻³
^{1,4} «Шишкин лес»	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	0,40 ± 0,04	1,8 ± 0,3	<6·10 ⁻³
^{1,4} «Архыз»	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	0,10 ± 0,01	1,5 ± 0,2	<6·10 ⁻³
^{1,4} «VALON» (Германия)	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	<2·10 ⁻²	<1·10 ⁻²	<6·10 ⁻³
^{1,4} «Re:newal premium spring water» (США)	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	<2·10 ⁻²	<1·10 ⁻²	<6·10 ⁻³
^{1,4} «Novelle» (Финляндия)	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	<2·10 ⁻²	<1·10 ⁻²	<6·10 ⁻³
^{1,4} «Aquador» (Дания)	<3·10 ⁻²	<6·10 ⁻³	<2·10 ⁻²	<1·10 ⁻²	<6·10 ⁻³
^{2,4} минеральная	<1·10 ⁻²	(5 – 12)·10 ⁻²	(8 – 51)·10 ⁻²	(36 – 65)·10 ⁻²	–
^{3,4} питьевая	–	–	11,3	–	9,1

Примечание: ¹ – данные, получены в ходе анализа авторами, ² – по данным литературы [14], ³ – по данным литературы [7], ⁴ – бутилированная негазированная вода.

ния развития экологической ситуации задолго до критической. Достигнутые пределы обнаружения ниже [20, 21] или находятся на уровне лучших мировых результатов [22, 23].

Анализ реальных образцов. Разработанный в настоящей работе метод применён нами для анализа различных образцов воды (табл. 3). о-Фталаты были обнаружены нами в следующих образцах: бутилированная вода «Я», «Шишкин лес», «Архыз» и водопроводная вода, отобранная сразу после открытия водопроводного крана. Возможным источником поступления диалкилфталатов в водопроводную воду могут быть пластифицированные кранбуксы или гибкие соединительные водопроводные шланги. Устранить накопив-

шиеся в воде о-фталаты возможно спусканием первых порций воды, содержащей эти соединения, что подтверждают результаты анализа водопроводной воды через 30 мин после открытия крана.

Эфиры о-фталевой кислоты были обнаружены нами в бутилированной воде «Я», «Шишкин лес» и «Архыз». В зарубежных работах также есть данные, свидетельствующие об обнаружении фталатов в бутилированной воде. Наиболее вероятным источником поступления эфиров фталевой кислоты в бутилированную воду являются пластифицированные прокладки для крышек. Это подтверждают патентные документы [23, 24], согласно которым вставки для крышек изготавливаются из

различных полимеров: ПВХ, ПВА, полистирола, поликарбоната, полиэфиров и т. д., пластифицированных эфирами *o*-фталевой кислоты. К примеру, ПВХ-материал для вставок содержит 35% бис-(2-этилгексил)фталата. Наши исследования с использованием тетрахлоформетана в качестве экстрагента для проведения экстракции из полимерных вставок для бутылок также показали, что в их состав входит более 10% бис-(2-этилгексил)фталата и дибутилфталата.

Следует отметить, что в ряде работ других исследователей приведены результаты анализа морской, речной или сточной воды, которые превышают по величине значение растворимостей диалкилфталатов [24, 25]. К этим результатам следует относиться с осторожностью, так как неясно, в какой форме *o*-фталаты присутствуют в воде в приведённых случаях. Недостатком многих зарубежных и отечественных работ является некорректная запись результатов определения, заключающаяся в отсутствии погрешностей.

Заключение

Согласно проведённым практическим и теоретическим исследованиям жидкостное микроэкстракционное концентрирование является наиболее эффективным методом подготовки пробы воды для последующего хромато-масс-спектрометрического определения диалкилфталатов. В работе достигнуты равновесные коэффициенты концентрирования диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексил)фталата и динонилфталата в интервале 60–310 и хромато-масс-спектрометрические пределы обнаружения – 10^{-5} – 10^{-6} мг/л. Показано присутствие *o*-фталатов в образцах питьевой бутилированной и водопроводной воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-00524-а «Разработка высокоэффективного жидкофазного микроэкстракционного концентрирования примесей нанодиспергированным экстрагентом».

Литература

1. Jeannot M.A., Cantwell F.F. Solvent microextraction into a single drop // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. № 13. P. 2236–2240.
2. Garcia-Lopez M., Rodriguez I., Cela R. Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 625. № 2. P. 145–153.

3. Rezaee M., Assadi Y., Milani M. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction // *Journ. of Chromatogr. A.* V. 1116. № 1-2. P. 1–9.

4. Birjandi A. P. Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection // *Journ. of Chromatogr. A.* 2008. V. 1193. № 1-2. P. 19–25.

5. Regueiro J., Llompart M., Garcia-Jares C., Garcia-Monteagudo J. C., Cela R. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters // *Journ. of Chromatogr. A.* 2008. V. 1190. P. 27–38.

6. Yantzi E., Psillakis E., Tyrovola K., Kalogerakis N. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A // *Talanta* 80. 2010. P. 2057–2062.

7. Zhang Y., Lee H. K. Low-density solvent-based vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry for the fast determination of phthalate esters in bottled water // *Journ. of Chromatogr. A.* 2013. V. 1274. P. 28–35.

8. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974. 15 с.

9. Девярых Г.Г., Мурский Л.Г., Логинов А.В. и др. Очистка этилового спирта ректификацией в режиме эмульгирования // *Высокочистые вещества.* 1988. № 6. С. 129–131.

10. Крылов А.В., Крылов В.А., Бочкарева Л.В., Мосягин П. В., Маткивская Ю. О. Микроэкстракционное концентрирование примесей с диспергированием экстрагента и капиллярным сбором экстракта // *ЖАХ.* 2012. Т. 67. № 3. С. 245–252.

11. «Ультразвук»: Энциклопедия / Под ред. И.П. Голяминой. М.: Советская энциклопедия, 1979. 400 с.

12. Yan H., Liu B., Du J., Ho Row K. Simultaneous determination of four phthalate esters in bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID detection // *Analyst.* 2010. V. 135. P. 2585–2590.

13. Su Y., Jen J. Determination of organophosphorous pesticides in water using in-syringe ultrasound-assisted emulsification and gas chromatography with electron-capture detection // *Journ. of Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. № 31. P. 5043–5049.

14. Zhang J., Gao H., Peng B., Li Y., Li S., Zhou Z. Simultaneous determination of four synthesized metabolites of mequindox in urine samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography // *Talanta.* 2012. V. 88. № 15. P. 330–337.

15. Fontana A. R., Altamirano J. C. Sensitive determination of 2,4,6-trichloroanisole in water samples by ultrasound assisted emulsification microextraction prior to gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis // *Talanta.* 2010. V. 81. P. 1536–1541.

16. Справочник химика: в 6 т. 2-е изд. / Гл. ред. Б. П. Никольский. М.-Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 2. 1168 с.

17. Liang P., Xu J., Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 609. № 1. P. 53–58.

18. Xu J., Liang P., Zhang T. Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 597. № 1. P. 4–5.

19. Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjal R. M. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples // *Journ. of Chromatogr. A.* 2007. V. 1172. № 2. P. 105–112.

20. Psillakis E., Kalogerakis N. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water // *Journ. of Chromatogr. A.* 2003. V. 999. № 1–2. P. 145–153.

21. Пат. 2179563 РФ. Вспененные прокладки, получа-

емые из гомогенных олефиновых полимеров / Маркович Р.П., Веетен А.Р.; заявлено 21.02.1997; опубл. 20.02.2002.

22. Пат. 2230089 РФ. Полимерная олефиновая композиция для крышек для бутылок (варианты), крышка, изготовленная из неё, способ получения такой крышки, бутылка, закрываемая такой крышкой / Сильвио П., Райнер Ш., Антонелла А.; заявлено 10.08.2002; опубл. 10.06.2004.

23. Усков Т.Н. Содержание фталатов в воде Новосибирского водохранилища в разные гидрологические периоды // *Вода: химия и экология.* 2013. № 3. С. 100–105.

24. Brossa L., Marce R.M., Borrull F., Pocurull E. Determination of endocrine-disrupting compounds in water samples by on-line solid-phase extraction-programmed-temperature vaporisation-gas chromatography-mass spectrometry // *Journ. of Chrom. A.* 2003. V. 998. P. 41–50.

25. Cortazar E., Zuloaga O., Sanz J., Raposo J. C., Etxebarria N., Fernandez L. A. MultiSimplex optimization of the solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric determination of polysyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples // *Journ. of Chrom. A.* 2002. V. 978. P. 165–175.

УДК 543.27.05.

Концентрирование полициклических ароматических углеводородов из воздуха с применением отверждённой воды как коллектора примесей

© 2013. В. А. Крылов^{1,2}, д.х.н., зав. кафедрой, зав. лабораторией, П. В. Мосягин¹, к.х.н., ст. преподаватель, О. А. Савельева¹, магистрант,

¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

²Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых,

e-mail: k658995@mail.ru, mospv@mail.ru, ola_saveleva@mail.ru

Разработан новый метод концентрирования полициклических ароматических углеводородов из воздуха, основанный на использовании отверждённой атмосферной влаги в качестве коллектора примесей. Извлечение из водного конденсата проводилось микроэкстракцией. Интегральный коэффициент концентрирования полициклических ароматических углеводородов из воздуха в экстракт составил $6,8 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^5$, достигнуты пределы обнаружения $(2-5) \cdot 10^{-5}$ мкг/м³. Анализ экстракта проводился методом хромато-масс-спектрометрии.

The new method of preconcentration of PAH from the air, which based on the use of solidification atmospheric moisture as a collector of the impurities was developed in this work. The recovery from the water condensed phase was executed by the microextraction. The integrated enrichment factor of PAH from the air to the extract was at the level $6,8 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^5$, the reached limits of detection were at the level $(2-5) \cdot 10^{-5}$ µg/m³. The analysis of the extract was carried out using gas-chromatography-mass-spectrometry.

Ключевые слова: анализ воздуха, конденсационное концентрирование, полициклические ароматические углеводороды, жидкостная микроэкстракция, хромато-масс-спектрометрия

Keywords: analysis of air, preconcentration by condensation, polycyclic aromatic hydrocarbons, liquid microextraction, gas-chromatography-mass-spectrometry

Использование атмосферной влаги в качестве естественного коллектора примесей,

содержащихся в атмосферном воздухе, находит всё большее применение в оценке эко-

гического состояния атмосферы. В литературе описаны исследования сорбции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) атмосферной влагой, находящейся в виде дождя [1], тумана [2], снега [1, 3 – 5]. В работе [5] устанавливали динамику загрязнённости атмосферы ПАУ с помощью исследования ледников. Авторы [6] проводили корреляцию между количеством ПАУ в снежном покрове г. Новосибирска и уровнем автомобильных выбросов в атмосферу.

Развитие подобных подходов обусловлено рядом преимуществ по сравнению с использованием традиционных методов анализа воздуха: высокие коэффициенты концентрирования для труднолетучих примесей, отказ от дорогостоящих искусственных сорбентов, решение проблемы фона сорбента, отсутствие операций десорбции, осушения и т. д. [7]. Однако определение примесного состава воздуха с помощью сконденсированной атмосферной влаги имеет ряд принципиальных недостатков. Во-первых, отсутствует однозначный приём пересчёта содержания загрязнений в атмосферной влаге к концентрации в воздухе. Во-вторых, применение этого метода лимитировано географическими и сезонными факторами.

Для решения обозначенных проблем авторами статьи впервые разработан метод количественного анализа воздуха, использующий отверждённую воду в качестве коллектора примесей из воздуха.

Материалы и методы

Реагенты. В качестве экстрагента для извлечения ПАУ из водного конденсата использован четырёххлористый углерод марки ос.ч. 18-4 (ТУ 6-09-3219-84), дополнительно очищенный высокоэффективной ректификацией [8]. Диспергирующим агентом выступал этиловый спирт (ос.ч. 20-5), также дополнительно очищенный ректификацией.

В качестве индивидуальных примесных веществ использовали стандартную смесь ПАУ в ацетонитриле РАН-16 Supelco # 4-7940-U.

Оборудование. Для определения примесей использовали хромато-масс-спектрометр ThermoFinnigan Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором, программное обеспечение управления хромато-масс-спектрометра и обработки данных XCalibur 1.4, библиотеку масс-спектров NIST-2005.

Разделение примесей проводили с помощью капиллярных колонок с неподвижной фазой

FFAP (50м x 0,32 мм x 0,5 мкм), DB-5ms (30м x 0,25 мм x 0,25 мкм) и Rtx-5 (30 м x 0,25 мм x 0,1 мкм). В качестве газа-носителя использовали гелий марки «60».

Отбор анализируемого воздуха проводили портативным аспиратором ПУ-2Э со встроенным термометром и барометром. Для определения влажности использовался гигрометр Center 310. При приготовлении образцов сравнения взвешивание веществ проводили на электронных весах Shimadzu AW-220 первого класса точности. Разрушение эмульсии после проведения микроэкстракции проводили с помощью центрифуги ОПН-8.

Конденсационное извлечение ароматических углеводородов из воздуха в структуру льда.

Конструкция концентратора. Концентрирование примесей из воздуха проводилось с помощью проточного концентратора (рис.), который представляет собой U-образную трубку, имеющую длину колена 500 мм, а расстояние между коленами концентратора 100 мм. Диаметр трубки 7,5 мм определён в качестве оптимального, т. к. использование меньшего диаметра приводит к забивке просвета трубки образующимся инеем, а применение большего диаметра трубки увеличивает вероятность «проскока» примесей. Трубка концентратора изготавливалась из молибденового стекла. На внутренней поверхности трубки криоконцентратора сделаны выступы. Они способствовали увеличению скорости массопереноса примесей к стенкам концентратора благодаря турбулизации потока, а также увеличивали площадь контакта между аспирируемым воздухом и поверхностью трубки концентратора, что позволяло повысить эффективность теплопередачи.

Для повышения экспрессности методики конденсационный концентратор изготавливали из четырёх трубок, через которые проводилось аспирирование параллельных потоков воздуха. Собранный концентратор погружался в сосуд Дьюара таким образом, чтобы нижняя часть концентратора находилась над жидким азотом. Сосуд Дьюара с концентратором закрывался крышкой из пенополиуретана, которая выполняла роль термоизолятора сосуда и фиксатора трубок.

Температура концентрирования. Конденсация атмосферной влаги в виде инея происходила во входном колене концентратора. Температура зоны конденсации составляла от -40 °С (верхняя часть) до -70 °С (нижняя часть).

Температуру криоконцентратора определяли с помощью хромель-медных и копель-

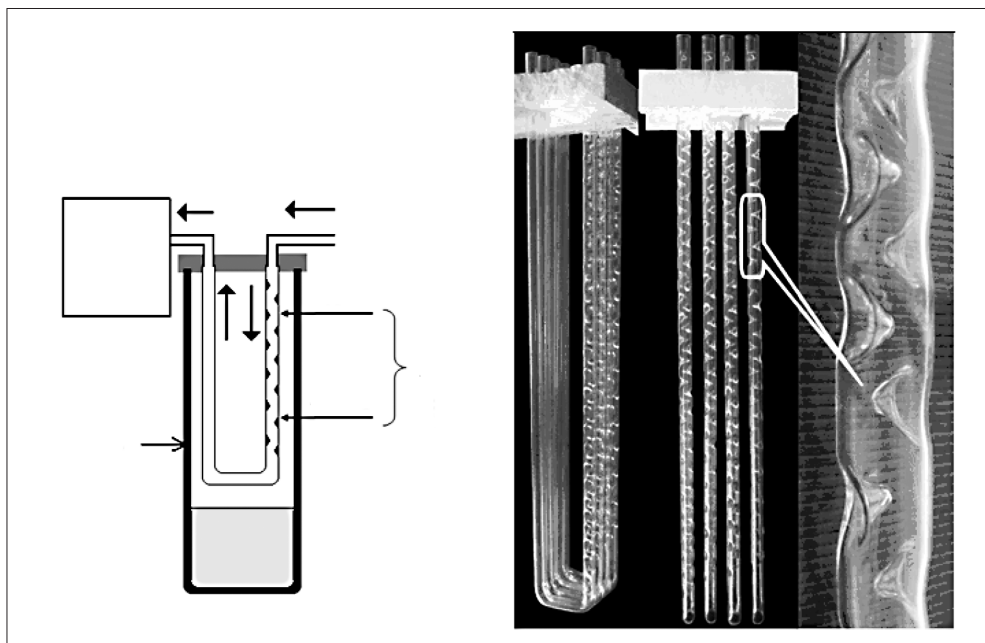


Рисунок. Схема работы и внешний вид проточного конденсатора

медных термопар, зафиксированных на трубке концентратора. Регулирование температурного режима осуществлялось путём перемещения трубок в сосуде Дьюара в вертикальной плоскости. Температурный градиент в зоне конденсации составлял $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и поддерживался постоянным в течение всего времени аспирирования благодаря обеспечению стабильности температуры и потоков воздуха.

Температура анализируемого воздуха изменялась от 0 до $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Объём пробы воздуха. Аспирирование анализируемого воздуха через концентратор проводилось в течение $1\text{--}2$ часов. Величина отбираемого объёма зависит от влажности воздуха. Для получения необходимого объёма водного конденсата (не менее 5 мл) необходимо аспирирование $250\text{--}500\text{ л}$ воздуха. Увеличение объёма отбираемого воздуха свыше 500 л ведёт к заполнению трубок выделяющимся инеем, что затрудняет дальнейшее аспирирование.

После проведения аспирирования воздуха концентратор вынимали из сосуда Дьюара, частично оттаивали лёд в концентраторе и извлекали талую воду со льдом в центрифужную пробирку. Пробирку герметизировали фторопластовой крышкой и проводили дальнейшее плавление льда.

Экстракция ароматических углеводородов из водного конденсата. Для извлечения примесей из водного конденсата (талой воды) использована микроэкстракция с диспергированием экстрагента [9]. Для этого в во-

ду одномиллилитровым шприцем вводился раствор экстрагента (четырёххлористого углерода высокой степени чистоты) в диспергирующем агенте (этиловом спирте). Соотношение объёмов спиртового раствора и анализируемой воды составляло $1:6$. Концентрация четырёххлористого углерода в спирте – $1,5\%$ (об.). Образовавшаяся эмульсия тетрахлорметана в воде разрушалась в центрифуге в течение 3 мин при скорости вращения ротора 6000 об./мин . Осевший в кончике центрифужной пробирки экстрагент отбирали микрошприцем МШ-10 (ТУ 2.833.106) и вводили в испаритель хроматографа.

Анализ экстракта. Хромато-масс-спектрометрический анализ четырёххлористого углерода проводили в следующих условиях: энергия ионизирующих электронов 70 эВ , напряжение на электронном умножителе 1244 В , температура источников ионов $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура интерфейса хроматограф–масс-спектрометр $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Примеси в четырёххлористом углероде идентифицировали по временам удерживания. Детектирование проводилось в режиме селективного ионного детектирования (SIM) по пику молекулярного иона. Во время выхода основного компонента – четырёххлористого углерода, питание катода, линз и ускоряющего напряжения отключали для предотвращения выхода из строя вышеперечисленных элементов детектора.

Газохроматографическое разделение примесей проводили в следующих условиях: начальную температуру колонки $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ поддер-

живали в течение 1 мин, далее температуру колонки увеличивали со скоростью 40 °С·мин⁻¹ до 120 °С, затем производился нагрев со скоростью 10 °С·мин⁻¹ до 280 °С и выдерживали эту температуру в течение 15 мин. Линейная скорость газа-носителя в колонке составляла 27–37 см·сек⁻¹. Объём пробы, вводимой в колонку, составлял 1 мкл. Температура испарителя 300 °С. Дозирование проб осуществляли микрошприцем МШ-10 (ТУ 2.833.106).

Определение степени извлечения веществ из воздуха. Степень извлечения воды из воздуха определялась как отношение массы сконденсированной воды в криоконцентрате к массе воды, содержащейся в воздухе, пропущенном через криоконцентратор. Масса сконденсированной воды устанавливалась путём взвешивания трубки криоконцентратора до и после проведения криоконденсации. Масса воды, содержащейся в воздухе, рассчитывалась исходя из влажности воздуха, которая определялась гигрометром.

Степень извлечения ПАУ из воздуха в конденсат $R_{возд \rightarrow конд}^{np}$ определяли из соотношения массы примеси в полученном водном конденсате к массе примеси в модельной газовой смеси, прошедшей через криоконцентратор.

Введение ПАУ в поток модельного аспирируемого газа (азот ВЧ, ГОСТ 9293–74, с изм. 1, 2, 3) осуществляли пропусканием потока газа через стеклянный фильтр, установленный на входе в криоконцентратор и заполненный стекловатой, на которую нанесено известное количество

ПАУ. Азот ВЧ, содержащий не более 0,0005% об. кислорода, использовался вместо воздуха во избежание окисления ПАУ при нагреве. С помощью электрического нагревательного элемента поддерживалась температура фильтра 300–350 °С. Нагрев необходим для испарения высококипящих ПАУ и их уноса потоком газа. Для создания модельной газовой смеси, приближенной по содержанию влаги к воздуху, поток азота насыщали парами воды барботированием через бидистиллированную воду. Относительная влажность азота контролировалась с помощью гигрометра и составляла 97,0±2,5%.

Результаты и их обсуждение

Степень извлечения. В таблице представлены величины степени извлечения ПАУ ($R_{возд \rightarrow конд}^{np}$) из воздуха в водный конденсат. Они составили от 90±20% для «лёгких» ПАУ и до 100±20% для пятичленных ПАУ. Таким образом, результаты определения степени извлечения ароматических углеводородов и воды из воздуха свидетельствуют о незначимости проскока примесных компонентов при аспирировании тока воздуха через криогенный концентратор. Для практики важна не только степень извлечения примесей из воздуха в воду, но и степень извлечения воды из трубки концентратора. Установлено, что степень извлечения ароматических углеводородов из концентратора ($R_{из конц}^{np}$) находилась в диапазоне от 80 до 90%.

Таблица

Характеристики конденсационного концентрирования.

Вещество	$R_{возд \rightarrow конд}^{np}$, %	$R_{из конц}^{np}$, %	$R_{возд \rightarrow конд}^{np}$	$K_{шт}^{np} \times 10^{-3}$	C_{min} , мкг/м ³
Нафталин	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	68 ± 15	3·10 ⁻⁵
Аценафтилен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	77 ± 16	3·10 ⁻⁵
Аценафтен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	88 ± 18	3·10 ⁻⁵
Флуорен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	68 ± 15	3·10 ⁻⁵
Фенантрен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	68 ± 15	3·10 ⁻⁵
Антрацен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	98 ± 21	5·10 ⁻⁵
Флуорантен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	78 ± 17	5·10 ⁻⁵
Пирен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	78 ± 17	5·10 ⁻⁵
Бенз[a]антрацен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	84 ± 18	2·10 ⁻⁵
Хризен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	84 ± 18	2·10 ⁻⁵
Бенз[b]флуорантен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 ⁻⁵
Бенз[k]флуорантен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 ⁻⁵
Бенз[a]пирен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 ⁻⁵
Дибенз[a,h]антрацен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 ⁻⁵
Бенз[g,h,i]перилен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 ⁻⁵
Индено[1,2,3-c,d]пирен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 ⁻⁵

Коэффициент концентрирования. Определён коэффициент концентрирования ароматических углеводородов из воздуха в водный конденсат $K_{возд \rightarrow конд}^{np}$ (табл.). Под этой величиной понималось отношение концентрации примеси $C_{конд}^{np}$ (в масс. %) в водном конденсате к концентрации примеси $C_{возд}^{np}$ (в масс. %) в воздухе:

$$K_{возд \rightarrow конд}^{np} = \frac{C_{конд}^{np}}{C_{возд}^{np}} \quad (1)$$

Для увеличения предельных возможностей методики примеси из водного конденсата в экстракт концентрировали с помощью жидкофазной микроэкстракции с диспергированием экстрагента. В этом случае показателем эффективности концентрирования служит *интегральный коэффициент концентрирования примеси* $K_{инт}^{np}$, который представляет собой отношение концентрации примеси $C_{экстр}^{np}$ (в масс. %) в экстракте к концентрации примеси $C_{возд}^{np}$ (в масс. %) в воздухе:

$$K_{инт}^{np} = \frac{C_{экстр}^{np}}{C_{возд}^{np}} = K_{возд \rightarrow конд}^{np} \cdot K_{конд \rightarrow экстр}^{np}, \quad (2)$$

где $K_{конд \rightarrow экстр}^{np}$ – коэффициент концентрирования примесей из водного конденсата в экстракт при проведении микроэкстракции. Эта величина составляла от 520 для нафталина до 1020 для пятичленных ПАУ.

Как видно из таблицы, значения интегрального коэффициента концентрирования достигают величин 10^4 – 10^5 , что находится на уровне лучших результатов, получаемых при использовании традиционных сорбционных методов.

Предел обнаружения. Предел обнаружения методики (в масс. %) рассчитывался путём деления прямого предела обнаружения ароматических углеводородов на интегральный коэффициент концентрирования:

$$C_{мин}(масс. \%) = \frac{C_{мин}^{прям}}{K_{инт}^{np}} \quad (3)$$

Предел обнаружения (в г/м³) рассчитывали по формуле:

$$C_{мин}(г/м^3) = C_{мин}(масс. \%) \cdot \rho_{возд}, \quad (4)$$

где $\rho_{возд}$ – плотность воздуха, г/м³.

Разработанный метод позволил решить проблему эффективности пробоподготовки образцов воздуха. При использовании традиционных методов определения ПАУ необходимо производить аспирирование значительных объёмов

воздуха, что приводит к существенному снижению экспрессности пробоотбора и необходимости в использовании высокопроизводительных аспираторов. Так, в работе [10] проводили отбор 50832 м³ воздуха в течение 24 часов, при этом пределы обнаружения ПАУ были на уровне значений, полученных в настоящей работе. Это связано с тем, что только незначительная доля ПАУ в пересчёте на весь отобранный воздух попадает в аналитический прибор. Доля пробы, поступающей в прибор при использовании традиционных методов, составляет от 1/100 до 1/10000, в то время как метод, описанный в настоящей статье, позволяет вводить 1/5 пробы в пересчёте на весь отобранный воздух.

Только использование прямой десорбции в инжекторе позволяет реализовывать более низкие пределы обнаружения (при равных объёмах аспирируемого воздуха), чем полученные авторами настоящей статьи. Однако прямая десорбция в инжекторе редко используется, вследствие затруднённости термодесорбции высококипящих ПАУ.

Выводы

Разработан новый эффективный метод концентрирования полициклических ароматических углеводородов из воздуха, основанный на использовании отверждённой воды. Метод может быть использован для мониторинга загрязнённости атмосферы. Сочетание концентрирования ПАУ отверждённой атмосферной влагой и жидкостной микроэкстракции позволило реализовать высокие коэффициенты концентрирования, не уступающие значениям при использовании традиционных методов пробоподготовки, а также решить проблемы, связанные с фоном сорбента. Реализованные пределы обнаружения ПАУ на 2–5 порядков меньше ПДК для воздуха населённых мест, что позволяет проводить мониторинг состояния атмосферы задолго до наступления критической ситуации.

Литература

1. Lei Y. D., Wania F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? // Atmospheric Environ. 2004. V. 38. № 22. P. 3557–3571.
2. Valsaraj K.T Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons at the air-water interface and its role in atmospheric deposition by fog droplets // Environ. Toxicology and Chemistry. 2004. V. 23. № 10. P. 2318–2323.
3. Domine F., Cincinelli A., Bonnaud E., Martellini T., Picaud S. Adsorption of Phenanthrene on Natural Snow // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. № 1. P. 6033–6038.

4. Wania F., Mackay D., Hoff J.T. The Importance of Snow Scavenging of Polychlorinated Biphenyl and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Vapors // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. № 1. P. 195–197.

5. Herbert B.M.J., Halsall C.J., Fitzpatrick L., Villa S., Jones K.C., Thomas G.O. Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds (SVOCs) // Chemosphere. 2004. V. 56. № 3. P. 227–237.

6. Рапута В.Ф., Коковкин В.В., Девятова А.Ю. Сравнительная оценка состояния длительного загрязнения атмосферы и снежного покрова г. Новосибирска на сети стационарных постов гидрометеослужбы // Оптика атмосферы и океана. 2010. Т. 23. № 6. С. 499–504.

7. Крылов В.А., Мосягин П.В., Михирев Д.А., Еремин С.А., Крылов А.В. Методы определения органиче-

ских веществ в воздухе. Обзор // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 587–600.

8. Мурский Г.Л., Логинов А.В., Родченков В.И., Сорочкин А.М. Глубокая очистка четыреххлористого углерода // Высокочистые вещества. 1988. № 3. С. 78–80.

9. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О., Бочкарева Л.В. Сравнение возможностей микроэкстракции с диспергированием и микроэкстракции в отдельную каплю при концентрировании ароматических и хлорорганических соединений из воды // Вода: химия и экология. 2010. № 7. С. 29–35.

10. Karthikeyan S., Balasubramanian R., See S. W. Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter // Talanta. 2006. V. 69. № 1. P. 79–86.

**Создание и оптимизация системы
государственного экологического контроля и мониторинга
объекта «Марадыковский» в Кировской области**

© 2013. Т. Я. Ашихмина, д.т.н, зав. лабораторией, научный руководитель,
Региональный центр государственного экологического контроля
и мониторинга по Кировской области,
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
Вятский государственный гуманитарный университет,
e-mail: ecolab2@gmail.com

В статье представлен материал по созданию и совершенствованию системы государственного экологического контроля и мониторинга на объекте уничтожения химического оружия в Кировской области. Особое внимание обращается, в связи с отсутствием утверждённых методик, на оптимизацию и научно-методическое обеспечение биологического мониторинга – важнейшей составляющей системы государственного экологического мониторинга.

The article presents the material on establishing and improving the system of state environmental control and monitoring of chemical weapons decommission facility in Kirov region. Particular attention is paid to lack of approved methodologies to optimize scientific and methodological support of biological monitoring, the most important component of the state environmental monitoring.

Ключевые слова: государственный экологический контроль и мониторинг, мониторинг почв, водных объектов, атмосферного воздуха, биотестирование, биоиндикация, картографирование, ранжирование

Keywords: state environmental control and monitoring, monitoring of soil and water bodies, and air, biological testing, bioindication, mapping, ranking

С 1998 г. лабораторией биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и Вятского государственного гуманитарного университета (ВятГГУ) в рамках научного сопровождения работ по строительству объекта хранения и уничтожения химического оружия «Марадыковский» в Кировской области проводилось экологическое обследование территории Оричевского района с целью определения площадки размещения проектируемого объекта.

Проектом строительства объекта рассматривалось три альтернативных участка для его строительства: рядом с объектом, в районе д. Денисьенки и около д. Пищалье. В ходе полевых и лабораторных исследований выполнено комплексное обследование всех трёх участков, проведены расчёты возможных рисков и вероятного ущерба, нанесённого окружающей среде и проживающему населению по всем трём альтернативным участкам. Сделано описание состояния растительности и животного мира, водных и почвенных биоценозов, определены фоновые участки мониторинга [1, 2].

Полученные результаты исследований использованы при выборе участка строительства объекта уничтожения химического оружия, при разработке проекта оценки воздействия на окружающую среду (ОВОС), обосновании размера площади зоны защитных мероприятий объекта хранения и объекта уничтожения химического оружия, разработке программы биологического мониторинга природных сред и объектов на территории санитарно-защитной зоны и зоны защитных мероприятий объекта «Марадыковский» [1 – 3].

Для строительства объекта «Марадыковский» был принят первый вариант, выбрана площадка рядом с арсеналом хранения химического оружия. Основной причиной отклонения двух других альтернативных вариантов явилась транспортировка боеприпасов через железнодорожную магистраль федерального значения и наибольший риск аварийных ситуаций населению, окружающей среде при перевозках боеприпасов от объекта хранения к объекту уничтожения [2].

18 января 2005 г. на выбранной площадке рядом с территорией объекта по хранению химического оружия «Марадыковский» Оричевского района Кировской области была заложена памятная капсула в фундамент будущего объекта по уничтожению химического оружия (ОУХО). С этого момента началось строительство объекта, и в течение 20 месяцев в ходе интенсивного строительства на выбранной площадке был построен высокотехнологичный комплекс по уничтожению химического оружия с мощной инфраструктурой.

В рамках реализации федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в РФ» во всех шести регионах под руководством головной организации ГосНИИЭНП (г. Саратов) начали создаваться Региональные центры государственного экологического контроля и мониторинга (РЦГЭКиМ) объектов хранения и уничтожения химического оружия. В Кировской области первым подразделением РЦГЭКиМ стала созданная в 2004 г. на базе Вятского государственного гуманитарного университета (ВятГУ) хорошо оборудованная приборами и укомплектованная специалистами-биологами лаборатория биотестирования и биоиндикации, которая уже в мае 2005 г. была аккредитована на техническую компетентность и независимость на проведение экотоксикологического анализа природных сред по 11 аттестованным методикам [4].

С целью научно-методического обеспечения проведения исследований по программе биологического мониторинга коллективом лаборатории биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ было разработано «Научно-методическое руководство по организации биологического мониторинга природных сред и объектов в рамках государственного экологического контроля и мониторинга объектов хранения и уничтожения химического оружия». Данная научно-методическая разработка руководством ГосНИИЭНП (г. Саратов) была принята за основу и рекомендована к использованию при создании систем биологического мониторинга в рамках государственного экологического контроля и мониторинга РЦГЭКиМ всех шести регионов.

Учёными лаборатории биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ совместно со специалистами лаборатории биотестирования и биоиндикации РЦГЭКиМ по Кировской области при поддержке и непосредственном участии специалистов ГосНИ-

ИЭНП (г. Саратов) был проведён обучающий научно-методический семинар сотрудников всех РЦГЭКиМ других регионов, где также шла активная подготовка к проведению работ в рамках государственного экологического контроля и мониторинга объектов хранения и уничтожения ХО. Отрабатывались технологии проектирования сети мониторинга на территориях СЗЗ и ЗЗМ ОУХО, методики определения наиболее информативных биоиндикаторов лесных, луговых и водных экосистем, а также почвенной флоры и фауны с использованием методов альгоиндикации, лишеноиндикации, бриоиндикации, палиноиндикации, биоиндикации по гидробионтам и микробиоте почв. В полевых условиях проведено обучение по отбору проб, описанию фито- и зооценозов. В лабораторных условиях проводилось обучение по проведению камеральной обработки проб, выполнялись модельные испытания, анализировались полученные результаты с построением карт-схем и диаграмм по результатам исследований.

В течение двух лет (2004–2005 гг.) сотрудниками РЦГЭКиМ по Кировской области, учёными ВятГУ совместно со специалистами ГосНИИЭНП (г. Саратов) были проведены полевые работы на территориях санитарно-защитной зоны и зоны защитных мероприятий ОУХО «Марадыковский» по привязке и закреплению на местности сети пробоотбора – неотъемлемой части системы экологического мониторинга. В ходе работ было выбрано и зафиксировано на территории СЗЗ и ЗЗМ расположение 155 постоянных пунктов пробоотбора почвы, воды, донных отложений, атмосферного воздуха и мониторинга биоты. Кроме того, для контроля и мониторинга природных вод было определено местоположение 11 наблюдательных скважин, 7 колодцев, 4 водных постов, 14 эксплуатационных скважин. Все участки закреплены на местности путём установки опознавательных знаков, определены их географические координаты. Параллельно с проектированием сети мониторинга на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта хранения химического оружия проведено фоновое обследование. На каждом участке мониторинга были выполнены геоботанические описания, отобраны для химического и токсикологического анализа пробы воздуха, почвы, воды, донных отложений. В лабораторных условиях проведена камеральная обработка проб. Химические анализы выполнены в химико-аналитических лабораториях Кировского областного природоохранно-

го центра и в сетевой лаборатории анализа и мониторинга Ростехнадзора. Токсикологический анализ проб проведён научными сотрудниками лаборатории биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГГУ совместно с сотрудниками РЦГЭКиМ по Кировской области. По материалам исследований и химико-биологических анализов составлены экологические паспорта на 155 участков мониторинга, из них на 32 водных участка [2, 4, 5].

Одновременно в 2005–2006 гг. на базе РЦГЭКиМ по Кировской области создавалась центральная экоаналитическая лаборатория контроля и мониторинга. В рамках ФЦП «Уничтожение химического оружия в РФ» для создания данных лабораторий на базе Региональных центров государственного экологического контроля и мониторинга были приобретены оборудование, приборы, программное обеспечение, реактивы, необходимые комплекты методик для осуществления измерений физических, химических, биологических и других показателей, характеризующих качество окружающей среды в СЗЗ и ЗЗМ по программе государственного экологического мониторинга ОХУХО.

В короткий срок экоаналитическая лаборатория РЦГЭКиМ по Кировской области получила от головной организации ГосНИИЭНП (г. Саратов) современные приборы: газовые хроматографы СР-3800 GC -Varian, «Кристалл»-2000М; газоанализаторы: С-310А, Р-310А, К-100; концентратомер КН-2; аппарат рентгеновский для спектрального анализа спектроскан МАКС-GF2E, спектрофотометр UNICO-1200; фотометр фотоэлектрический КФК-3-01, анализатор вольтамперометрический ТА-4, необходимое испытательное и вспомогательное оборудование, реактивы, методики выполнения измерений содержания специфических и общепромышленных загрязняющих веществ в объектах окружающей среды. К началу функционирования объекта уничтожения химического оружия центральная экоаналитическая лаборатория контроля и мониторинга прошла аккредитацию в ОАО ФНТЦ «Инверсия» и получила подтверждение соответствия её деятельности критериям системы СААЛ Ростехрегулирования на техническую компетентность в проведении 202 методик КХА объектов, входящих в заявленную область аккредитации.

С первых дней деятельности РЦГЭКиМ по Кировской области на его базе был создан информационно-аналитический центр информационного взаимодействия и обмена для опе-

ративного и компетентного анализа получаемой информации, обработки, учёта, хранения информации о соблюдении объектом экологических нормативов, информационного обеспечения федеральных, региональных органов исполнительной власти, органов местного самоуправления и общественности [6 – 11].

В 2006 г. были проведены работы по созданию зашифрованного канала передачи данных между РЦГЭКиМ по Кировской области и ФГУ ГосНИИЭНП на базе аппаратно-программного комплекса шифрования данных «Континент». Установлен выделенный сервер баз данных, обеспечен доступ к глобальной сети Internet с помощью выделенной линии типа sHDSL, получены «белые» (статические, прямые) IP-адреса. Создана сеть терминалов для обеспечения информационного обмена с заинтересованными ведомствами (Росгидромет по Кировской области, Ростехнадзор по Кировской области, управление конвенционных проблем правительства Кировской области). Сотрудниками Федерального информационного центра совместно со специалистами ГосНИИЭНП (г. Саратов) и на их базе был разработан и запущен в эксплуатацию программно-информационный комплекс «Форпост» [7].

Программно-информационный комплекс «Форпост» был создан в рамках выполнения Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации», согласно требованиям, представленным в «Положении об информационном обмене Федерального информационного центра по проблемам обеспечения экологической безопасности, государственного экологического контроля и мониторинга окружающей среды при хранении, перевозке и уничтожении ХО с Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору и Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды». Данный комплекс «Форпост» установлен на базе РЦГЭКиМ всех шести регионов. Он предназначен для передачи аналитической информации по состоянию окружающей среды в ЗЗМ ОХУХО от региональных центров (далее – РЦ) системы государственного экологического контроля и мониторинга (далее – СГЭКМ) на терминалы СГЭКМ в контролирующие организации и ведомства в соответствии с руководящими документами, а именно «Положением об информационном обмене» [7, 8].

С помощью данного комплекса проводится обработка поступающих результатов

химико-аналитических исследований, строятся ситуационные и аналитические карты-схемы распространения загрязняющих веществ, а также обеспечивается оперативное оповещение пользователей об экологической обстановке на объектах хранения и уничтожения ХО [6 – 11].

Кроме того, сотрудниками информационно-аналитического центра РЦГЭКиМ по Кировской области совместно со специалистами группы по работе и связям с общественностью войсковой части 21228 активно проводилась разъяснительная информационная работа с населением (а это около 50 тысяч жителей Оричевского и Котельничского районов, проживающих в 196 населённых пунктах ЗЗМ объекта «Марадыковский») и общественностью о решаемых проблемах и принимаемых мерах по уничтожению химического оружия в Российской Федерации. На базе ИАЦ РЦГЭКиМ начала работу общественная приёмная, проводятся встречи с населением, стали издаваться информационные бюллетени, брошюры, установлены постоянные связи с 12 печатными изданиями. Сотрудники РЦГЭКиМ по материалам исследований активно участвуют в теле- и радиосюжетах, посвящённых вопросам экологической безопасности, повседневной деятельности войсковой части, проблемам хранения и уничтожения химического оружия и социальным вопросам [10, 11].

Таким образом, к началу эксплуатации объекта уничтожения химического оружия «Марадыковский» в Кировской области (8 сентября 2006 г.) здесь была уже создана необходимая база для функционирования системы государственного экологического мониторинга объекта хранения и уничтожения химического оружия.

С начала пуска объекта уничтожения химического оружия в Кировской области прошло более 7 лет. В настоящее время на объекте уничтожено более 98 % ОВ, при этом зарин, ипритно-люизитные смеси уничтожены полностью, завершаются работы по уничтожению зомана и ОВ типа V-икс. Ведётся строительство корпуса по уничтожению боеприпасов (изделий) сложной конструкции. В 2015 г. планируется обеспечить завершение работ по уничтожению всех запасов ХО на объекте «Марадыковский». 7 лет деятельности объекта свидетельствуют о слаженной, скоординированной работе всех систем и служб, обеспечивающих процесс безопасного уничтожения отравляющих веществ на объекте.

На объекте создана и оперативно действует система производственного экологического контроля и мониторинга [9, 12, 13].

Государственный экологический контроль за деятельностью ОХУХО и экологический мониторинг окружающей природной среды осуществляются в соответствии с Программой государственного экологического контроля источников загрязнения и мониторинга окружающей среды в санитарно-защитной зоне и в зоне защитных мероприятий и Планом оказания услуг, согласованными с территориальными органами Росприроднадзора, Ростехнадзора, Росгидромета [14, 15].

Программа проведения государственного экологического контроля за ОХУХО «Марадыковский» включает порядок контроля:

- за промышленными выбросами в атмосферный воздух;
- эффективности работы очистных сооружений и газоочистных установок;
- за содержанием ЗВ в атмосферном воздухе на границе СЗЗ и ЗЗМ объекта;
- за сбросом сточных вод в окружающую среду;
- за размещением реакционных масс, специфических и общепромышленных отходов, их влиянием на окружающую среду;
- поверхностных ливневых сточных вод перед локальными очистными сооружениями;
- подземных вод наблюдательных скважин на промплощадке объекта;
- почвы на промплощадке, границе СЗЗ и ЗЗМ объекта;
- атмосферных осадков (снежного покрова) на границе СЗЗ и ЗЗМ объекта.

Контроль за соблюдением нормативов выбросов загрязняющих веществ (зарин, зоман, вещество типа V-икс, эфиры метилфосфоновой кислоты, изопрпиловый и изобутиловый спирты, фтористый водород, моноэтаноламин, пирофосфат натрия и др.) в атмосферу осуществляется посредством прямых измерений (аналитических исследований) характеристик газовой воздушной смеси. При контроле за соблюдением нормативов предельно допустимых выбросов обеспечивается одновременность замеров параметров газовой воздушной смеси и концентраций в ней ЗВ. Все измерения (скорость, температура, давление, концентрация ЗВ) проводятся в установившемся потоке газа. На основании выполненных измерений параметров пылегазовых потоков определяются объёмы газовых потоков ($\text{м}^3/\text{с}$) и количество загрязняющих веществ, выбрасываемых

мых в атмосферу (г/сек). Полученные величины выбросов (ПВВ) сравниваются с установленными нормативами предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ (ПДВ ЗВ) в атмосферный воздух.

Экоаналитической лабораторией РЦГЭ-КиМ ежеквартально проводятся измерения содержания загрязняющих веществ по 3 физическим, 13 химическим показателям и по показателю острой токсичности в хозяйственно-бытовых сточных водах очистных сооружений, с учётом контрольных створов на р. Погиблицы, расположенных на расстоянии 500 метров выше и ниже сброса, и по 12 показателям проводится анализ ливневых сточных вод. Мониторинг поверхностных вод обеспечивается по 19 показателям, воды наблюдательных скважин по 18, воды эксплуатационных скважин по 17, атмосферных осадков (снег) по 17, почвы по 9, донных отложений по 8 показателям.

За период после пуска объекта и до настоящего времени сотрудниками РЦГЭКиМ по Кировской области выполнен большой объём работ, отобрано более 7 тыс. проб атмосферного воздуха, промышленных выбросов, почв, природных, сточных и ливневых вод, донных отложений, снежного покрова, проведено около 46 тыс. компонентоопределений.

Одновременно с проведением работ в рамках государственного экологического контроля и мониторинга РЦГЭКиМ по Кировской области совместно с учёными лаборатории био-

мониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГГУ на постоянной основе осуществляется деятельность, направленная на развитие и совершенствование научно-методического сопровождения Программы (Порядка) государственного экологического контроля и мониторинга. В течение ряда лет ведутся исследования, направленные на создание новых методов биологического мониторинга и на выявление наиболее информативных биоиндикаторов лесных, луговых, и водных экосистем, а также почвенной флоры и фауны. В лабораторных условиях проводится отработка методик биотестирования природных сред и атмосферного воздуха на техногенное загрязнение. Разрабатываются методы и подходы всесторонней оценки, анализа и прогнозирования влияния производственной деятельности объекта на окружающую среду.

В оценке состояния атмосферного воздуха хорошо зарекомендовали себя следующие биоиндикаторы: *сосна обыкновенная (Pinus sylvestris L.)*; *пыльца ряда древесных растений*, таких как *сосна обыкновенная, берёза бородавчатая, липа, сирень обыкновенная; лишайнофлора* по обилию, проективному покрытию, видовому составу; *снеговой покров* по токсичности, накопитель большинства загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух [16].

Сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris L.*) широко распространена на территории Киров-

Таблица 1

Содержание общего фосфора в хвое сосны на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский»

Номер площадки мониторинга	Удаление от ОУХО, км	Содержания общего фосфора в хвое сосны, $\times 10^2$, мкг/г			
		2008 г.	% от контрольного значения	2009 г.	% от контрольного значения
8	1,63	4,25 ± 0,85	324	4,39 ± 0,75	305
16	1,53	4,94 ± 0,99	377	4,55 ± 0,95	316
19	1,49	4,71 ± 0,94	360	4,58 ± 0,76	318
25	0,96	4,51 ± 0,9	344	4,25 ± 0,92	295
28	1,09	4,76 ± 0,95	363	4,84 ± 0,68	336
30	1,36	4,55 ± 0,91	347	–	–
34	3,12	3,22 ± 0,64	246	3,49 ± 0,78	242
45	2,62	3,78 ± 0,76	289	3,72 ± 0,81	284
46	2,71	3,96 ± 0,79	302	3,52 ± 0,83	244
47	2,16	3,87 ± 0,77	295	3,77 ± 0,54	262
48	2,64	3,93 ± 0,79	300	–	–
57	4,0	2,92 ± 0,58	223	2,75 ± 0,74	191
63	4,0	2,86 ± 0,57	218	–	–
65	3,86	2,77 ± 0,55	211	1,71 ± 0,78	119
112 (фон)	9,63	1,31 ± 0,26	100	1,44 ± 0,56	100

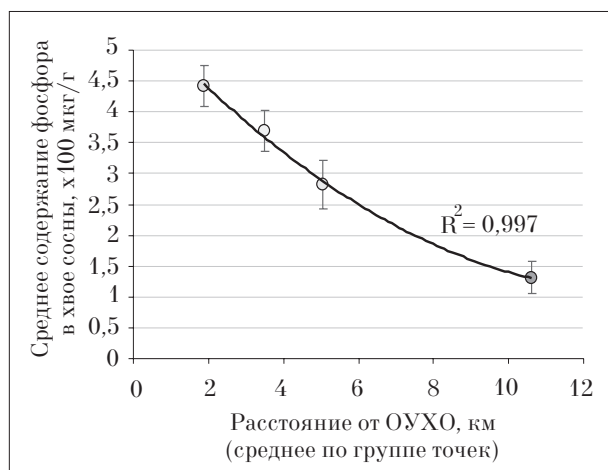


Рис. 1. Корреляция содержания фосфора в хвое сосны с расстоянием от ОУХО

ской области. Реакции сосны на наличие загрязняющих веществ в воздухе, а также в почве неспецифичны и отражают общий уровень загрязнения среды веществами различной природы. Для оценки химической нагрузки на этот фитоиндикатор используются разные признаки: годовой прирост основного побега, длина хвои, размеры генеративных органов [17, 18], изменение окраски и преждевременное усыхание хвои, наличие хлорозных и некротических пятен, морфологические и анатомические характеристики хвои, а также содержание фосфора в хвое сосны.

В таблице 1 и на рисунке 1 приведены данные по изучению содержания фосфора в хвое сосны в 2008 и 2009 гг., в период, когда на объекте уничтожались фосфоротравляющие вещества. Исследования проводились в 2008 г. на 15 площадках мониторинга, а в 2009 г. – на 11.

Анализ полученных данных (табл. 1, рис. 1) свидетельствует о том, что и в 2008 г., и в 2009 г. проявляется чёткая тенденция повышенного содержания общего фосфора в хвое сосны по мере приближения исследуемого участка к объекту [19].

Для анализа корреляции содержания фосфора в лишайниках с расстоянием от объекта «Марадыковский» (первого круга на расстоянии 1,8 км, второго – 3,5 км, третьего – 5 км, контрольного (фонового) участка на расстоянии 11 км от объекта «Марадыковский») были рассчитаны средние результаты для всех участков, проанализированных в круге. В первом круге анализировали хвою из шести точек, во втором из пяти, в третьем – из трех. По полученным данным был построен график представленный на рисунке 1.

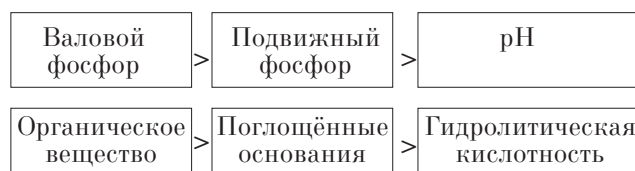
Анализ корреляции содержания фосфора в хвое сосны с расстоянием от ОУХО (сред-

ним по группе точек в круге) (рис. 1) показывает достоверное увеличение содержания этого элемента по мере приближения к источнику загрязнения. Данная тенденция отмечена как в 2008 г., так и в 2009 г.

По индикаторным видам биологического мониторинга (лишайники, хвойные) удаётся выявить тенденцию накопления общего фосфора по мере приближения к объекту ХУХО.

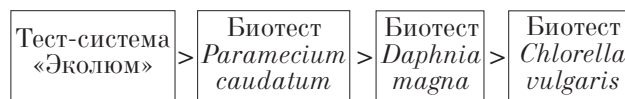
В целях оптимизации государственного экологического мониторинга и реализации принципа комплексного подхода в оценке состояния почв в районе действующего объекта уничтожения химического оружия проведены исследования по изучению устойчивости почв, выявлению информативных показателей мониторинга, включающих химические, экотоксикологические и биоиндикационные показатели [20].

В ходе исследований отмечено, что среди отслеживаемых химико-аналитических показателей загрязнения почв наиболее информативными являются следующие:



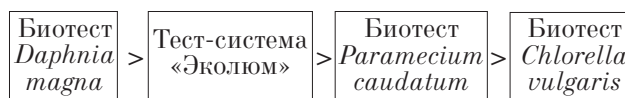
Информативность показателей экотоксикологического блока представлена двумя рядами, так как тест-объекты проявляют разную чувствительность по отношению к минеральным и органическим токсикантам.

1. Для минерального загрязнения почв соблюдается следующий порядок:



В оценке минерального загрязнения почв к наиболее информативным показателям следует отнести тест-систему «Эколюм» и биотест *Paramecium caudatum*. Наименее информативным в оценке минерального загрязнения проявляет себя биотест *Chlorella vulgaris*.

2. Для выявления органического загрязнения в почвах нами установлен следующий ряд биотестов:



3. Среди большого количества используемых в экологическом мониторинге биоиндикационных показателей проведено исследование по изучению их информативности для оценки состояния почв. Установлен ряд информативности по следующим биоиндикаторам:

Видовое разнообразие почвенных фототрофов	Активность каталазы почвы
Активность уреазы почвы	Целлюлозо-разлагающая активность и активность инвертазы почвы

Проведено изучение пространственного анализа распространённости различных почв в санитарно-защитной зоне ОУХО «Марадыковский» с использованием программных средств геоинформационной системы (ГИС) MapInfo 7.5, данных полевых исследований, картографических материалов и космического фотоснимка изучаемой территории с сервера Google Earth, имеющего пространственное разрешение 2 м (дата съёмки 2 июня 2007 г.).

В результате анализа комплекса имеющихся материалов составлена векторная карта-схема почвенного покрова СЗЗ объекта ХУХО «Марадыковский» в формате ГИС MapInfo. Выявлено, что в районе исследования большая часть территории СЗЗ объекта «Марадыковский» занята слабо- и среднеподзолистыми песчаными почвами и дерново-слабоподзолистыми супесчаными почвами, относящимися к неустойчивым и малоустойчивым, площади таких почв достигают 67% [20].

В оценке состояния почвы весьма эффективным является комплексный альго-микологический (водорослево-грибной) анализ. Отклонения от нормального функционирования микроскопических водорослей и грибов в загрязнённых почвах проявляются в снижении видового разнообразия водорослей, преобладании численности грибной биомассы над водорослевой, нарастании доли грибов с тёмно-окрашенным мицелием, появлением фитопатогенных комплексов, вызывающих угнетение роста и развития высших растений [21 – 25].

Для оценки состояния техногенных территорий отработывался метод микологического анализа почвенных образцов, основанный на анализе структуры грибных популяций. К настоящему времени аттестована в УНИИМ

(г. Екатеринбург) методика определения токсичности проб почв методом биоиндикации по соотношению микромицетов с окрашенным и бесцветным мицелием (Свидетельство № 224.03.13.048/2009 от 07.07.2009) Разработчиком данной методики является профессор, д.б.н ВГСХА Л. И. Домрачева.

В качестве экспрессного метода оценки токсичности почвы использован биотест на жизнеспособность семян высших растений, произрастающих на контролируемой почве. Жизнеспособность семян злаковых (пшеница), крестоцветных (горчица) в почвенной вытяжке, а также на почвенных образцах, обработанных модельными токсикантами [21, 26], оценивалась по окрашиванию их раствором 2, 3, 5-трифенил тетразолий хлорида. Модификация данной методики впервые использована для определения уровня токсичности сред с помощью цианобактерий [26].

Отрабатывается метод альгоиндикации для выявления групп водорослей, наиболее чувствительных к загрязнению почв. К ним относятся представители отдела жёлтозелёных (*Xanthophyta*): *Eustigmatos magna*, *P. pyrenoidesa*, *Botrydiopsis eriensis*, *Polyedriella helvetice*, *Ellipsoidion oocystoides*, *Monodus chodatii*. Изучен отклик почвенной микрофлоры на загрязнение соединениями мышьяка. Накопление мышьяка в почве вызывает резкие изменения в структуре, видовом составе и количественных характеристиках фототрофных микробных сообществ. Одноклеточные зелёные водоросли являются наиболее стабильным компонентом фототрофных микробных сообществ на всех стадиях развития почвенных микробсообществ и при любых концентрациях мышьяка [21, 27].

Для биотестирования структурных изменений микробсообществ при химическом загрязнении почвы [27] использован метод стеклообращения. Данный метод показал высокую чувствительность фототрофных микроорганизмов к загрязнению почвы мышьяком. В почве с повышенной концентрацией мышьяка размножаются безгетероцистные цианобактерии, которые образуют комплексы с мицелием грибов, формируя лишайниково-подобную псевдоткань. Способность данной группы цианобактерий выживать и размножаться в почве, содержащей повышенные количества соединений мышьяка, делает их перспективными объектами для разработки биопрепаратов, предназначенных для биоремедиации загрязнённых почв.

Выявлены организмы, являющиеся конечным звеном в трансформации метилфосфоновой кислоты в почве. К ним относятся

цианобактерии, которые нуждаются в фосфоре для своего питания. Данные организмы поглощают метилфосфоновую кислоту и переводят её в другие формы [21, 28].

Оценка состояния водных систем на территории зоны защитных мероприятий объекта «Марадыковский» проводится по гидробионтам с использованием биоиндикационных методов, основанных на регистрации видового состава сообществ и обилия водорослей, позволяющих дать интегральную оценку всех природных и антропогенных процессов, протекающих в водном объекте с использованием биотического индекса Вудивисса, олигохетного индекса, индекса Балушкиной, индекса видового разнообразия Шеннона и др. [21, 29].

В оценке состояния растительности всё большее значение за последние годы приобретают методы картографирования и зонирования растительного покрова. Крупномасштабные универсальные и оценочные карты растительности занимают важное место в системе управления природными ресурсами и качеством окружающей среды. Вместе с другими картами природных компонентов они являются важной частью систем экологического мониторинга. Эффективным методом управления системой мониторинга является структуризация информации и зонирование территории с помощью ГИС-технологий.

На территории санитарно-защитной зоны объекта ХУХО «Марадыковский» было проведено картирование устойчивости лесного покрова к атмосферному загрязнению при помощи программных средств геоинформационной системы (ГИС) MapInfo 7.5 с использованием данных полевых исследований, картографических материалов и космического фотоснимка изучаемой территории со спутника QuickBird, имеющего пространственное разрешение 0,63 м (дата съёмки 2 июня 2007 г.).

В зависимости от соотношения хвойных и лиственных пород на исследуемых участках мониторинга СЗЗ проведено ранжирование лесного покрова по степени устойчивости к атмосферному загрязнению (табл. 2) и составлена карта-схема устойчивости лесов (рис. 2). Легенда к карте-схеме устойчивости лесного покрова СЗЗ приведена в таблице 3 [30, 31].

Из таблицы 3 следует, что более 23% лесов на территории СЗЗ можно отнести к неустойчивым или малоустойчивым к регулярно атмосферному загрязнению.

При изучении влияния токсикантов на фотосинтетический комплекс растений выявлено, что под действием загрязнителей снижается содержание фотосинтетических пигментов, что приводит к снижению продуктивности фитоценозов.

Выявлены ответные реакции на воздействие поллютантов фосфорорганической природы. Установлены летальные концентрации метилфосфоновой кислоты (0,1 моль/л для растений на первых этапах онтогенеза и сублетальные концентрации ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) для последующих этапов) [32]. Проводится изучение влияния растворов малых и сверхмалых концентраций ряда солей на выживаемость тест-объектов [33].

Использование новых современных биологических методов экологической оценки природных сред и объектов с данными химического анализа позволяет комплексно оценить экологическое состояние в районах хранения и уничтожения химического оружия.

Год от года обеспечивается постоянное совершенствование действующей системы государственного экологического контроля и мониторинга на ОХУХО. Определение содержания специфических загрязняющих веществ (ОВ и продуктов их деструкции) в малых дозах в различных компонентах природной среды до-

Таблица 2

Устойчивость лесов в зависимости от процентного содержания хвойных пород

Содержание хвойных пород, %	Устойчивость, балл
90–100	1
80–89	2
70–79	3
60–69	4
50–59	5
40–49	6
30–39	7
20–29	8
10–19	9
0–9	10

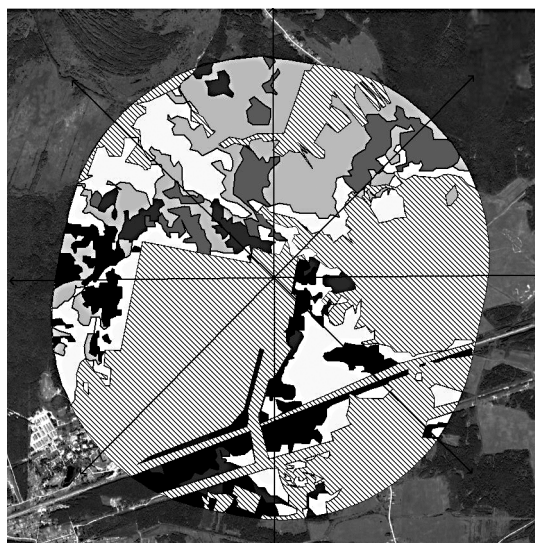


Рис. 2. Карта-схема устойчивости лесного покрова СЗЗ объекта ХУХО «Марадыковский» к атмосферному загрязнению, М 1:70000.

Таблица 3

Легенда к карте-схеме устойчивости лесного покрова СЗЗ объекта ХУХО «Марадыковский»

Раскраска	Категория устойчивости	Баллы устойчивости	Площадь	
			Всего, км ²	% от общей площади лесов СЗЗ
	Высоко устойчивые	9–10	3,153	36,52
	Относительно устойчивые	7–8	2,526	29,27
	Средней устойчивости	5–6	0,888	10,28
	Малоустойчивые	3–4	0,635	7,35
	Неустойчивые	1–2	1,431	16,58

Примечание: территория без лесного покрова и объекта ХУХО обозначена на карте-схеме штрихом.

вольно сложная задача в экспериментальном исполнении. Из литературных источников [34 – 36] известно, что при попадании в окружающую среду ОВ и продукты их деструкции подвергаются различным гидролитическим реакциям с образованием новых устойчивых и малоустойчивых компонентов. Поэтому одной из составляющих сопровождения работ по ликвидации ХО является химико-аналитический контроль, обеспечивающий количественное определение ОВ и продуктов их деструкции в окружающей и техногенной средах [37]. Разработкой и корректировкой методик количественного определения специфических ЗВ в воздухе рабочей зоны, в смывах с поверхностей оборудования, помещений и определением содержания отравляющих веществ и продуктов их деструкции в природных средах для всех объектов хранения и уничтожения химического оружия занимаются специализированные лаборатории ГосНИИОХТ (г. Москва), ОАО ФНТЦ «Инверсия», НИИГПТ (г. Волгоград), Саратовского военного института РХБ защиты, ООО «Проманалитика», ГосНИИЭНП (г. Саратов). К настоящему времени разработаны и имеют-

ся аттестованные методики выполнения измерений количественного содержания всех ОВ и большинства продуктов их деструкции в природных и техногенных средах, используемые в системе химико-аналитического контроля при проведении работ по ликвидации химического оружия [37].

По материалам исследований природного комплекса в районе объекта «Марадыковский» научными сотрудниками лаборатории биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГГУ подготовлено и издано 4 монографии: «Марадыково на Вятке» (2005, 164 с.); «Комплексный экологический мониторинг объектов хранения и уничтожения химического оружия» (2002, 540 с.); «Биоиндикаторы и биотестсистемы в оценке окружающей среды техногенных территорий» (2008, 336 с.); «Биологический мониторинг природно-техногенных систем» (2011, 388 с.). Защищено шесть кандидатских диссертаций и одна докторская диссертация. В журнале «Теоретическая и прикладная экология», включённом в перечень журналов ВАК и издаваемом на базе лаборатории биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГГУ

на постоянной основе публикуются научные статьи сотрудников всех шести Региональных центров государственного экологического контроля и мониторинга. Ежегодно при поддержке Департамента конвенционных проблем Министерства промышленности и торговли, Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, ГосНИИ-ЭМП (г. Саратов) издаётся тематический спецвыпуск журнала «Теоретическая и прикладная экология», посвящённый проблемам безопасного уничтожения химического оружия на территории Российской Федерации.

Создание и реализация системы государственного экологического контроля и мониторинга позволили обеспечить научное сотрудничество специалистов региональных центров государственного экологического контроля и мониторинга по вопросам разработки и корректировки методик анализа, программных продуктов, подготовки кадров, проведения научных семинаров и конференций.

С 1996 г. в нашей стране реализуется Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в РФ». За этот период сложилось тесное сотрудничество органов власти, природоохранных служб, общественности, органов и управлений в лице военных, обеспечивающих безопасное уничтожение всех запасов ХО, из которых сформировалась команда единомышленников-профессионалов, учёных, нацеленных на успешное завершение процесса химического разоружения. И результат осязаемый – к 2013 г. уничтожено более 76% всех российских запасов отравляющих веществ. Процесс уничтожения химического оружия в нашей стране выходит на финишную прямую, реализуется 4-ый завершающий этап федеральной целевой программы.

Литература

1. Корольков Ю.Б., Трегубов В.М., Канзюба В.Н. Технично-экономическое обоснование строительства объекта уничтожения химического оружия (ОУХО) на территории Оричевского района Кировской области: Отчёт Т. 1–41. М.: «СОЮЗПРОМНИИПРОЕКТ», 1999.
2. Ашихмина Т.Я., Сюткин В.М., Кантор Г.Я. и др. Инженерно-экологические изыскания для проектирования ОУХО по программе уничтожения химического оружия в Кировской области: Отчёт о НИР, Т.1-12. Киров.: ВГПУ, 1999. Деп. ВНИИЦ, инв № 02.20.0005316, 02.20.0005317, 02.20.0005318, № гос.рег. 01.20.0000044, 274 с.
3. Ашихмина Т.Я. Комплексный экологический мониторинг объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2002. 544 с.

4. Ашихмина Т.Я. Научно-методологические основы комплексного экологического мониторинга окружающей среды в районе объектов хранения и уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 2. С. 23–34.

5. Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я., Дабах Е.В. Организация экологического мониторинга окружающей природной среды в районе объекта уничтожения химического оружия в Кировской области // Вестник Института биологии, Сыктывкар. 2008. № 6 (128). С. 6–12.

6. Чупис В.Н. Экологический мониторинг объектов уничтожения химического оружия – опыт создания и перспективы развития // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 2. С. 35–41.

7. Чупис В.Н., Мартынов В.И., Быстренина В.И., Шляпин В.В., Бардина Т.В. Единая система сбора, обработки и анализа информации в интересах государственного и производственного экологического мониторинга объектов по хранению, перевозке и уничтожению химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 4. С. 16–23.

8. Капашин В.П., Кутын Н.Г., Мартынов В.В., Фережанова М.В., Чупис В.Н. Экологический мониторинг опасных производственных объектов: опыт создания и перспективы развития / Под ред. В.Н. Чуписа. М.: Научная книга, 2010. 526 с.

9. Холстов В.И. О состоянии работ по уничтожению химического оружия в Российской Федерации в 2008 году // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 4. С. 5–10.

10. Новикова Е.А., Ашихмина Т.Я. Аксиологический подход как основа информационного сопровождения экологического мониторинга окружающей среды вблизи объектов хранения и уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2009. № 3. С. 27–31.

11. Новикова Е.А., Лосева А.В., Филёв П.А., Ашихмина Т.Я. Динамика информационного спроса населения Кировской области по проблемам уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 1. С. 96–99.

12. Толстых А.В. Опыт создания систем экологической безопасности объектов уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 2. С. 42–49.

13. Новойдарский Ю.В. Реализация системы производственного экологического контроля и мониторинга на объекте по хранению и уничтожению химического оружия п. Марадьковский Кировской области // Теоретическая и прикладная экология. 2012. № 3. С. 68–75.

14. Ашихмина Т.Я., Менялин С.А., Мамаева Ю.И., Новикова Е.А., Кантор Г.Я. Экологический контроль и мониторинг окружающей природной среды в районе объекта уничтожения химического оружия «Марадьковский» Кировской области // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 1. С. 57–64.

15. Капашин В.П. Экологическая безопасность уничтожения химического оружия – основа государственной политики по защите населения и окружающей среды. // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 4. С. 11–15.
16. Мониторинг природных сред и объектов / Под ред. Т.Я. Ашихминой. Киров: Старая Вятка, 2006. 252 с.
17. Захаров В.М. и др. Здоровье среды: методика оценки // Оценка состояния природных популяций по стабильности развития: методическое руководство для заповедников. М.: 2000. 28 с.
18. Селянкина К.П., Шкарлет О.Д., Мамаев С.А. Загрязнение атмосферного воздуха предприятиями черной и цветной металлургии и меры по его защите. Челябинск. 1972. С. 23–28.
19. Отчёт по теме «Обеспечение проведения мониторинга растительного и животного мира (биологического мониторинга) на территории санитарно-защитной зоны и зоны защитных мероприятий 1205 объекта по хранению и уничтожению химического оружия в Кировской области (составная часть работы «Обеспечение проведения государственного экологического контроля и мониторинга окружающей среды при уничтожении химического оружия». Киров, 2009. 153 с.
20. Олькова А.С. Дабах Е.В. Оценка устойчивости почв и прогноз их состояния в районе уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 1. С. 73–80.
21. Ашихмина Т.Я., Домрачева Л.И., Кондакова Л.В., Огородникова С.Ю., Кочурова Т.И., Кантор Г.Я. Биоиндикация и биотестирование природных сред как основа экологического контроля на территории зоны защитных мероприятий объекта по уничтожению химического оружия // РХЖ. 2007. Т. LI. № 2. С. 59–63.
22. Домрачева Л.И. Использование цианобактерий в биоиндикации состояния почв. Кн. Биологический мониторинг природно-техногенных систем / Под общ. ред. Т.Я. Ашихминой, Н.М. Алалыкиной. Сыктывкар. 2011. С. 105–113.
23. Домрачева Л.И., Кондакова Л.В., Дабах Е.В., Плетнёва А.Ю. Принципы диагностики состояния почвы с использованием количественных характеристик альго-микологических комплексов // Вестник Института биологии. 2008. № 6 (128). С. 12–15.
24. Домрачева Л.И., Кондакова Л.В., Фокина А.И., Огородникова С.Ю., Кантор Г.Я. Кн. Биомониторинг и биотестирование почв. Биоиндикаторы и биотест-системы в оценке окружающей среды техногенных территорий / Под общ. ред. Т.Я. Ашихминой, Н.М. Алалыкиной. Киров: О-Краткое, 2008. С. 68–105.
25. Кондакова Л.В., Домрачева Л.И. Относительное обилие альго- и микофлоры в почвах луговых фитоденозов // Теоретическая и прикладная экология. 2009. № 3. С. 89–93.
26. Домрачева Л.И., Кондакова Л.В., Огородникова С.Ю., Олькова А.С., Фокина А.И. Применение тетразолюно-топографического метода определения дегидрогеназной активности цианобактерий в загрязнённых средах // Биологический мониторинг природно-техногенных систем / Под общ. ред. Т.Я. Ашихминой, Н.М. Алалыкиной. Сыктывкар. 2011. С. 113–120.
27. Домрачева Л.И. «Цветение» почвы и закономерности его развития. Сыктывкар. 2005. 336 с.
28. Огородникова С.Ю., Головки Т.К., Ашихмина Т.Я. Реакции растений на фосфорорганический ксенобиотик – метилфосфовую кислоту. Сыктывкар. 2004. 24 с. (Научные доклады. Коми научный центр УрО РАН. Вып. 464).
29. Кочурова Т.И. Бентофауна реки Вятки и её притоков в зоне защитных мероприятий комплекса объектов хранения и уничтожения химического оружия «Марядыковский» // Вестник Института биологии. Сыктывкар. 2008. № 6 (128). С. 18–23.
30. Новикова Е.А., Ашихмина Т.Я. Геоэкологическая оценка влияния строительства объекта уничтожения химического оружия на природный комплекс в районе его расположения // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 4. С. 26–31.
31. Новикова Е.А., Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я. Оценка состояния лесов санитарно-защитной зоны объекта хранения и уничтожения химического оружия по данным спутниковых наблюдений // Известия высших учебных заведений. Сер. Геодезия и аэрофотосъёмка. 2010. № 2. С. 36–41.
32. Огородникова С.Ю., Головки Т.К., Влияние метилфосфоновой кислоты на растения пелюшки // Агротехника. 2005. № 4. С. 37–41.
33. Захаров С.М., Иванов Д.Е., Емельянова Н.В., Ларин И.Н., Чупис В.Н., Губина Т.И. Особенности влияния растворов малых и сверхмалых концентраций солей меди и свинца на выживаемость дафний (*Daphnia magna*) // Теоретическая и прикладная экология. 2009. № 3. С. 43–47.
34. Франке З. Химия отравляющих веществ. Т. 1-2. М.: Химия, 1973.
35. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1990. 268 с.
36. Woolson E.A. Arsenical pesticides. Wash. (D.C.): Amer. Chem. Soc., 1975. P. 97–107.
37. Новиков С.В. Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия // РХЖ. Т. LI. № 2. 2007. С. 109–118.

УДК 574.2 (574.3)

Блок биомониторинга в экоаналитическом контроле химически опасных техногенных систем (на примере объекта по утилизации химического оружия 1204, Брянская область)

© 2013. Л. Н. Анищенко¹, д. с.-х.н., доцент,
И. А. Балясников², д. с.-х.н., директор, Т. А. Рудакова², зав. лабораторией,
¹Брянский государственный университет им. акад. И. Г. Петровского,
²Региональный центр государственного экологического контроля
и мониторинга по Брянской области,
e-mail: eco_egf@mail.ru, rcegekim32@gmail.com

Результаты четырёхлетнего биомониторинга в системе экологического контроля на объекте по утилизации химического оружия в Брянской области показали относительно благоприятное экологическое состояние компонентов природной среды, соответствующее фоновому (условной норме). Установлены взаимосвязи между основными показателями, характеризующими эколого-биологическое, химическое состояние объектов экомониторинга, и ведущими стрессорными факторами. Предложен региональный биоиндикатор общего состояния почв – индекс ветвления *Hylocomium splendens*. Обосновано применение мохообразных в фоновом мониторинге и дальнейшей фиторемедиации по отношению к Sr, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn.

The results of the four-year biomonitoring in the system of environmental control at the facility for the disposal of chemical weapons in the Bryansk region has shown relatively favourable ecological state of environment components, the appropriate background (conditional norm). Interrelationships were found between the main indicators of the ecological-biological, chemical state of the objects of ecological monitoring and leading stress factors. The index of branching *Hylocomium splendens* was offered as a regional biological indicator of the general state of the soil. The use of bryophytes in the background, monitoring and further phytoremediation in relation to Sr, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn was justified.

Ключевые слова: биомониторинг, биоиндикаторы, импактный мониторинг, объект по утилизации химического оружия, Брянская область

Keywords: biomonitoring, bioindicators, monitoring of technogenic pollution, a plant for the disposal of chemical weapons, Bryansk region

Комплексный мониторинг объектов по хранению (ОХХО) и уничтожению химического оружия (ОУХО) – основное условие сохранения качества и прогноза состояния среды и здоровья человека на территории химически опасных техногенных объектов [1, 2]. Многоуровневая система экомониторинга включает и блок биомониторинга, который предоставляет данные о состоянии и динамике природных сред в различных территориальных зонах этих экосистем. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожении ратифицирована Российской Федерацией в 1997 г. [3], в рамках которой был создан объект по хранению химического оружия и объект по уничтожению химического оружия в Почепском районе Брянской области. В местах расположения объектов по хранению и уничтожению химического оружия в Кировской, Курганской, Пензенской, Саратовской областях, Удмуртской Республике налажен фоновый и текущий мониторинг за со-

стоянием экосистем в целях обеспечения экологической безопасности [1, 4 – 7].

В основу биомониторинга опасного техногенного объекта в Почепском районе положен комплексный системный подход, ориентированный на поиск надёжных биоиндикаторов и информативных показателей, удобных для обработки, анализа и представления, выявление ведущих и сопутствующих экологических факторов в зоне влияния ОУХО, диагностику состояния биоты и в целом природных комплексов, определение биологических критериев качества окружающей среды в районе влияния объекта, разработку реабилитационных мероприятий и биологических показателей её эффективности [8, 9]. Так как государственную аттестацию имеют лишь 10 методик биотестирования, приоритетная и актуальная задача биомониторинга непосредственно в Брянской области – отработка методик и методических приёмов в первую очередь биоиндикации, их научная разработка и утверждение на региональной основе. За пе-

риод функционирования ОУХО в Брянской области методами экоаналитического мониторинга в компонентах окружающей среды специфические загрязнители не выявлены. Результаты биомониторинга за четырёхлетний период в 123 реперных точках ОУХО позволяют оценить состояние биоты в условиях антропогенного воздействия в отсутствие сильных хронических воздействий высокотоксичными веществами.

Цель работы – представить результаты биоиндикации в блоке биомониторинговых работ импактного мониторинга почв, атмосферы и биоты на ОУХО в Брянской области.

При раскрытии цели исследования были использованы флористические, геоботанические, лабораторно-химические и статистические методы. Исследования велись маршрутным методом, вычислялись синтетические индексы полеотолерантности (ИП) и индексы атмосферной чистоты (ИЧА, ИАЧ) по формуле Х. Х. Трасса (1968) и DeSloover, LeBlanc (1968, 1970) для эпифитных синузид мохообразных и лишайников [10 – 12]. Индикаторная информативность лишайников и мохообразных изучена ранее методом непрямой линейной ординации, применённым для оценки коэффициентов полеотолерантности лишайников [13, 14]. Особенности почвенной альгофлоры в естественных условиях изучались с использованием стёкол обрастания (чашечных культур). Видовой состав водорослей определяли почвенно-альгологическим методом (прямого учёта) на стёклах обрастания [15, 16]. Вычисляли коэффициент эколого-ценотической значимости вида как комплексную количественную оценку положения вида в альгогруппировке [17]. Анализ экологической структуры альгогруппировок описали на примере структуры экоморф (жизненных форм) [17]. Для оценки способов ветвления для *Hylocomium splendens* на каждой пробной площадке площадью 1 м² собирали по 100 гаметофитов (побегов) описывали их морфологическое строение [18] и устанавливали возраст. Определение валовой концентрации тяжёлых металлов проводилось в пробах растений и пробах грунта по «Методике выполнения измерения массовой доли металлов и оксидов металлов в порошкообразных пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. М049-П/04» с использованием прибора «Спектроскан Макс». Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) элементов группы тяжёлых металлов в грунте определялись по ГН 2.1.7.2041-06,

ГН 2.1.2042-06. Рассчитаны коэффициенты накопления (К_н) как отношение концентрации элемента в бриофитах к концентрации элемента в грунте и коэффициенты перехода элементов (К_п) как отношение концентрации элемента в грунте к концентрации элемента в мохообразных [19, 20].

Общее состояние атмосферы определяли по хвойным видам [21]. Диагностировалось состояние популяций редких видов флоры в лесных экосистемах на основе жизненности и онтогенетического спектра [22]. Названия сосудистых растений приведены по С. К. Черепанову (1995) [23].

Наиболее распространёнными (фоновыми) видами лишайников из 82, зарегистрированных в биотопах пробных площадок (ПП) исследуемой территории, являются *Xanthoria parietina*, *Parmeliopsis ambigua*, *Physcia stellaris*, *Lecanora allophana*, *Hypogymnia physodes*, спорадически встречаются – *Cladonia fimbriata*, *Evernia mesomorpha*, *Physcia aipolia*, *P. stellaris*, *P. acetabulum*, *Parmelia sulcata*, *Imshaugia aleurites*.

Результаты анализа проективного покрытия различных жизненных форм лишайников-эпифитов на ПП показали преобладание листоватой жизненной формы, наименьшее проективное покрытие – у кустистых и накипных форм. Рассчитанный индекс ОЧА по значению проективного покрытия всех типов жизненных форм лишайнобиоты достаточно высокий: от 0,53 на участке 68 до 0,68 на участке 6. Эти данные отражают благоприятное состояние атмосферы.

Из 90 описанных видов бриофлоры фоновые виды – в основном эпигейные мхи. Различий в видовом составе лишайников и мохообразных реперных участков в санитарно-защитной зоне (СЗЗ) и зоне защитных мероприятий (ЗЗМ) достоверно не наблюдается. Однако видовой состав лишайников и мохообразных, а также спектр их экологических групп определяется экологическими условиями, создаваемыми внутри ценоза на ключевом участке ОУХО. Биоразнообразие лишайно- и бриофлоры на ПП реперных участков на этапах исследования 2009–2013 гг. считали фоновым.

Расчёт ИП и ИАЧ для эпифитных мохообразных и лишайников показал, что состояние атмосферы на обследованных ПП реперных участков ОУХО благоприятное. Значения ИП изменялось от 2,09 ± 0,17 до 4,22 ± 0,32, что соответствует нормальной и смешанной зоне по состоянию атмосферы. Наибольшее значение

ИП наблюдалось на участке 121 (зона борьбы), которая расположена в окрестностях г. Почеп. Показатели ИАЧ изменяются от 10 до 15 единиц, это соответствует нормальной зоне по общему состоянию атмосферы. Значения ИП и ИАЧ показали отсутствие изменений в общем состоянии атмосферы. Наиболее перспективен для диагностики состояния атмосферы и выделения экологических зон – ИП.

Установлено, что зелёные мхи могут служить биоиндикаторами на популяционно-видовом уровне, отвечая изменением скорости роста и накопления органического вещества на сезонные колебания влажности и температуры, отражая микроэкологическую гетерогенность условий их произрастания в объёме малых временных рядов, а также и других стрессовых факторов антропогенного происхождения. Предложен биоиндикатор общего состояния почв – гилокомиум блестящий по морфологическим показателям [8]. Для четырёхлетнего периода наблюдений характерно преобладание нормального ветвления побегов *Hylocomium splendens*, с незначительной встречаемостью (в %) пропуска годичных приростов и наличием побегов только 1 и 2 года. В сезон 2010 г. с преобладанием высоких положительных температур и недостаточным увлажнением были зарегистрированы аномалии ветвления побегов мха: в большей части случаев – это пропуски годичных приростов, а также наличие побегов только 1 и 2 года. Пластичность *Hylocomium splendens* по отношению к внешним стрессовым факторам выражается в появлении у особей отклонений в ветвлении. Следовательно, морфологические особенности прироста у гилокомиума блестящего зависят от климатических факторов, а также могут стимулироваться химическим и физическим загрязнением среды обитания. Поэтому выявленные особенности морфологии ветвления у *Hylocomium splendens* в мониторинге состояния лесных экосистем показали величину пластичности морфотипа растения. Наличие указанных отклонений от нормального морфотипа может быть связано как с генотипической, так и модификационной изменчивостью.

Накопительные и поглотительные возможности мохового покрова в экосистемах реперных точек ОУХО – информативный признак общего состояния почвы и атмосферы в связи с поступлением поллютантов из различных источников. Валовое накопление элементов группы тяжёлых металлов исследовано на реперных участках для *Atrichum undulatum*, *Polytrichum commune*, *Sphagnum squarrosum*,

а также для смешанных образцов мохообразных: *Dicranum scoparium*, *Hylocomium splendens*, *Climacium dendroides*.

Наибольшее валовое содержание Sr, Pb, As, Ni, Cu зафиксировано в побегах *Sphagnum squarrosum*. Практически не содержится Cu в образцах *Atrichum undulatum*. Наибольшая валовая концентрация Zn зафиксирована в побегах *Atrichum undulatum*. Содержание Sr, Pb, Ni, Cu, Zn в наименьших концентрациях обнаружено в пробах *Polytrichum commune*. В побегах этого же мха концентрация Cr самая высокая. Превышение ОДК для As, Ni, Cu зафиксировано в побегах *Sphagnum squarrosum*, Zn – *Sphagnum squarrosum* и *Atrichum undulatum*. При удалении от ОУХО валовая концентрация элементов группы тяжёлых металлов в пробах мхов уменьшается. Исключение – концентрация Zn для *Polytrichum commune* (участок 88), Mn – для *Sphagnum squarrosum* (участки 27, 68). Ни в одном образце мохообразных Co, Ti и V не определено.

В смешанных образцах мохообразных валовая концентрация химических элементов уменьшается по мере удаления реперных участков от ОУХО. Валовое содержание Pb, Zn превышает ОДК для проб участков 1, 5. Валовая концентрация остальных элементов группы тяжёлых металлов в смешанных пробах мохообразных не превышает ОДК для всех лесных ценозов реперных участков. Для смешанных образцов, отобранных на участке 121, зафиксировано повышение валовой концентрации элементов группы тяжёлых металлов по сравнению с другими участками внешнего круга. Вероятно, это связано с местонахождением точки непосредственно около г. Почеп. Такие элементы, как Co, Ti и V, ни в одном образце не определены. При сравнительной характеристике валового содержания 12 элементов группы тяжёлых металлов в смешанных пробах и образцах зелёного и сфагнового мха выяснено, что выше концентрации всех тяжёлых металлов в образцах сфагнума оттопыренного и атрихума волнистого на участках 68, 27, в смешанных образцах – больше на участках 19 и 88, чем для зелёного и сфагнового мха.

Различия в концентрациях по As, Cu, Zn статистически достоверны ($t_{\text{факт}} > t_{\text{табл}}$) для сфагнума оттопыренного и смешанных образцов мхов, отобранных на участке 68, для остальных элементов – недостоверны. Различия в валовом содержании Sr, Cu статистически достоверны на участке 19 для атрихума волнистого и смешанных образцов мхов, также на участке 19 для сфагнума оттопыренного и смешанных

образцов, для остальных элементов группы тяжёлых металлов – не достоверны ($t_{\text{практ.}} < t_{\text{табл.}}$). На участке 88 статистически достоверны различия в валовых концентрациях Sr, Zn, Cu, Ni в побегах атрихума волнистого и смешанных проб мохообразных. Для остальных элементов в пробах мохообразных различия статистически недостоверны. В смешанных пробах мохообразных и образцах атрихума волнистого для участка 74 достоверны различия в концентрации Sr, Zn, Cu, для других элементов – различия недостоверны ($t_{\text{практ.}} < t_{\text{табл.}}$). Валовые концентрации Sr, As, Cu, Ni, Fe в побегах сфагнума оттопыренного достоверно различаются с концентрациями в смешанных образцах мохообразных для участка 27.

Итак, смешанные образцы мохообразных информативны как индикаторы содержания Pb, Mn, Cr, *Atrichum undulatum*– Zn, *Sphagnum squarrosum*– Sr, As, Cu, Ni, Zn.

По итогам почвенно-альгологических исследований на ПП реперных участков различных зон ОУХО установлено, что выявленный видовой состав водорослей отражает фоновое состояние среды, а также полностью определяется естественными факторами биотопа растительных сообществ, почвы которых изымались на анализ. Численный видовой состав альгосинузий всех изученных реперных участков различается статистически недостоверно. Доминируют виды отделов *Cyanophyta*, *Chlorophyta*. Виды отдела *Xantophyta* рекомендованы как индикаторы малонарушенных лесных экосистем, а также естественных факторов биотопа экосистем. Доминантными и субдоминантными видами в почвенных образцах зарегистрированы *Pleurococcus vulgaris* (X-форма), субдоминантный – *Scenedesmus caudata* (X-форма), *Phormidium autumnale* (P-форма), *Pleurococcus vulgaris* и *Navicula mutica* (B-форма), *Chlorococcum* sp. (Ch-форма). На последних стадиях культивирования доминантными видами диагностировались виды рода *Nostoc*, *Cylindrospermum*.

Альгоиндикационная формула жизненных форм – показатель степени стрессового фактора нарушения экосистем, связанных прежде всего с механическими преобразованиями верхнего слоя почвы. Cl-формы и многочисленные X-формы неустойчивы против засухи, предпочитают теневые условия. Формы Ch характеризуют виды-убиквисты, которые первыми начинают заселять субстраты. Доминанты – виды C-формы, образуют обильную слизь, слизистые чехлы, обладают значительной водоудерживающей способно-

стью, препятствуют проникновению токсиантов. B-формы часто живут в выделяемой слизи других водорослей, P-формы – ксерофиты, заселяют голые участки почвы. Судя по видовому составу водорослей, биохимические процессы проходят интенсивно в местах с нарушенным почвенным покровом и могут диагностироваться как восстановительные.

Коэффициенты эколого-ценотической значимости, позволяющие выявить доминантные и субдоминантные виды, рекомендованы для количественной характеристики экологической роли видов альгофлоры. Как альготесты предлагается использовать доминанты и субдоминанты: *Cylindrospermum muscicola*, виды рода *Nostoc*, *Tribonema angustissimum*, *Pleurococcus vulgaris*, *Characiopsis minutissima*.

Анализ соотношения бесцветного и пигментированного мицелия почвенных грибов (микобиоты) на стёклах обрастания показал, что преобладает по длине (и общему процентному соотношению) бесцветный непигментированный мицелий. Преобладание бесцветного мицелия (98,5–99%) отмечено в пробах почв с участков 68, 32, 74, 29, 1–6. Преобладание бесцветного мицелия говорит об общем благополучии почв. В пробах почвы с 19 участка отмечено максимальное процентное содержание (2,6%) пигментированного мицелия. Различие в длине пигментированного и непигментированного мицелия статистически достоверно, что свидетельствует об отсутствии изменения общих свойств почв, диагностируемых микоиндикацией.

Длина хвои ели европейской соответствует норме в природных сообществах у всех проб листьев деревьев, изъятых для анализа. Длина листьев изменяется от $13,21 \pm 0,9$ до $15,76 \pm 1,2$ мм. Различия в длине модельных листьев ели из различных реперных точек статистически недостоверны.

Длина хвои ели европейской изменяется от $2,31 \pm 0,2$ мм до $3,98 \pm 0,4$. Так как для Южного Нечерноземья России приводятся данные массы хвоинок в эталонных экосистемах в интервале от 2,75 до 3,1 г, следовательно, весовые характеристики хвои на реперных точках соответствуют условной норме. Диагностировано увеличение массы хвоинок до 3,99 г, оно наблюдается на участке 6, непосредственно прилегающем к зоне ОУХО.

На листьях ели зарегистрированы все виды точечных некрозов, преобладает верхушечный и срединный некроз. Этот тип некрозов свидетельствует об аэрозольном виде загрязнителей атмосферы, их непостоянном

поступлении на растительные объекты, а также о преобладании в составе поллютантов оксида серы (IV) и озона.

Число листьев с некрозами и их процентное отношение невелико: от 3,6% до 11% (на участке 6). Так как число некрозов не превышает 15% от общего числа исследованных листьев, состояние атмосферы благоприятное на всех участках.

Оценка состояния редких видов флоры на территории ОУХО – основа мониторинга общего антропогенного влияния на биосистемы в ходе строительства и эксплуатации опасного техногенного объекта. Диагностика популяции редких видов (региональная Красная книга) приведена на примере флоры. Дрок германский – *Genista germanica* L. Статус 3 R. Отмечено 1 местонахождение в сосняке горчичниковом на участке 30 в санитарно-защитной зоне (СЗЗ). Обнаружено 3 растения в генеративном состоянии.

Лилия саранка – *Lilium martagon* L. Статус 3 R. Спорадически встречается на территории реперных участков 29, 30 в СЗЗ ОУХО. В разнотравных дубравах *Lilium martagon* встречается в травяном покрове с общим проективным покрытием (ОПП) до 5%. На пробной площадке (ПП) в 4 м² в среднем зарегистрировано 3 вегетирующих растения и 7 – генеративных.

Венечник ветвистый – *Anthericum ramosum* L. – редкий вид без охранного статуса [24]. Растения создают аспект в сосняке разнотравном и осиннике разнотравном на участке 68. Сообщества сосняка с общей сомкнутостью 0,5 и подростом из *Frangula alnus* Mill., *Sorbus aucuparia* L. (сомкнутость – 0,3), в травяном ярусе доминирует *Vaccinium myrtillus* L. На ПП 2 м² зарегистрировано 44 особи. Соотношение особей венечника (в %) различных возрастных групп: im : v : g) составляет 5 : 20 : 45. В осиннике разнотравном сомкнутость крон древесного яруса – 0,6, подрост в основном сложен из *Swida sanguinea* (L.) Opiz и *Sorbus aucuparia* (сомкнутость – 0,3), в травяном ярусе преобладает *Chaerophyllum aromaticum* L. Соотношение особей венечника (в %) различных возрастных групп: im : v : g) составляет 3 : 25 : 30. На общей площади в 10 м обнаружено 97 особей вида.

Шпажник черепитчатый – *Gladiolus imbricatus* L. Статус 2 R. 18 особей зарегистрированы на опушке разнотравной термофильной дубравы в реперной точке 6. Абсолютное соотношение возрастных групп (im : v : g) – 4 : 6 : 8. Растения произрастают в сообществе с

Phragmites australis (Cav.) Trin.exSteud., *Poa palustris* L., *Myosoton aquaticum* (L.) Moench, *Vera trumlobelianum* Bernh.и *Cirsium heterophyllum* (L.) Hill. Пыльцеголовник длиннолистный – *Cephalanthera longifolia* (L.) Fritsch Статус 1 R. Обнаружено 1 растение в генеративном состоянии в 100 м (юго-запад) от реперной точки 6 в дубраве разнотравной.

Гвоздика пышная – *Dianthus superbus* L. Статус 3 R. Отмечены 2 куртины растений на окраине разнотравного сосняка в реперной точке 29 на территории СЗЗ. Общая площадь распространения – 4,5 м², ОПП – 35%. Большая часть растений находится в генеративном возрастном состоянии.

Солнцецвет монетолистный – *Helianthemum nummularium* (L.) Mill. Статус 3 R. Обнаружен на участке 29 на территории СЗЗ в болотномятликовом сообществе. На площади в 2 м² солнцецвет доминирует во втором ярусе лугового ценоза, 50% растений находятся в генеративном состоянии.

Серпуха красильная – *Serratula tinctoria* L. – редкий вид без охранного статуса [24]. Встречается в травяном покрове сосняков горчичниковых и разнотравных дубрав с общим проективным покрытием до 1 балла (реперные точки 30, 29 территории СЗЗ). На площади в 1 м² соотношение особей (в %) различных возрастных групп: j : im : v : g) составляет 2 : 2 : 10 : 50.

Итак, согласно установленным данным экологическое состояние компонентов природной среды на ОУХО относительно благоприятное и соответствует фоновому (условной норме). Установлены взаимосвязи между основными показателями, характеризующими эколого-биологическое, химическое состояние объектов экомониторинга и ведущими стрессорными факторами. Фоновое и текущее состояние природных экосистем (за четырёхлетний период), их компонентов по всем исследуемым параметрам, в целом характеризуется положительно, без изменений.

Выбор региональных объектов и критериев комплексного мониторинга, сравнительная характеристика показателей с фоновыми позволит осуществить достоверные исследования состояния природной среды и разработать систему принятия своевременных правильных решений по стабилизации и реабилитации компонентов сред обитания.

В качестве практических рекомендаций предлагаем:

1. Рекомендовать мохообразные к применению в фоновом мониторинге района ОУХО по отношению к Sr, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn. Эле-

менты мохового покрова лесных экосистем использовать для фиторемедиации почв при возможных значительных загрязнениях отдельными видами трансграничных токсикантов.

2. Морфологические особенности ветвления *Hylocomium splendens* применять как информативный биоиндикационный признак для выявления стрессовых воздействий смешанного происхождения в районе опасных техногенных объектов.

3. Продолжить наблюдения за изменением индексов чистоты атмосферы и индексов полеотолерантности для лишенобиоты, диагностику состояния популяций редких видов.

Литература

1. Ашихмина Т.Я. Комплексный экологический мониторинг объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2002. 544 с.

2. Ашихмина Т.Я., Домрачева Л.И., Домнина Е.А., Кантор Г.Я., Кочурова Т.И., Кондакова Л.В., Огородникова С.Ю., Олькова А.С., Панфилова И.В. Система биологического мониторинга компонентов природной среды в районе объекта хранения и уничтожения химического оружия «Марадыковский» Кировской области и др. // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 4. С. 32–38.

3. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. М.: ОЗХО, 1996.

4. Вьюговский А.А. Оценка загрязнения территорий в местах уничтожения химического оружия методом лишеноиндикации: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Брянск, 2010. 19 с.

5. Иванов А.И. Использование живых организмов различных таксономических групп для биоиндикации состояния окружающей среды // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 2. С. 73–78.

6. Шляхтин Г.В., Завьялов Е.В., Перевозникова Т.В. Опыт эксплуатации системы биологического мониторинга на объектах по уничтожению химического оружия в Саратовской области // Известия Самарского научного центра РАН. Т. 1. № 9. 2007. С. 250–254.

7. Толстых А.В. Опыт создания систем экологической безопасности объектов уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 2. С. 42–49.

8. Анищенко Л.Н. Биоиндикация состояния среды района опасных техногенных объектов (на примере ОУХО Брянской области) // Учёные записки Орловского государственного университета. Серия Есте-

ственные, технические и медицинские науки. 2012. № 6 (50). С. 364–369.

9. Шматова Л.М., Анищенко Л.Н., Самошкин Е.Н. Биоиндикационная оценка состояния компонентов среды вблизи объекта хранения химического оружия (ОХХО) // Лесной вестник. 2009. № 3 (66). С. 53–56.

10. Трасс Х.Х. Анализ лишенофлоры Эстонии: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Л.: БИН АН СССР, 1968. 80 с.

11. Трасс Х.Х. Классы полеотолерантности лишайников и экологический мониторинг // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л. 1985. Т. 7. С. 122–137.

12. De Sloover J., F. LeBlanc Mapping of atmospheric pollution on the basis of lichen sensitivity // Proc. Symp. Recent Advances in Tropical Ecology // Ed. by R. Misra. Varansi. R. Misra, B. Gopal eds. 1968. P. 42–56.

13. Анищенко Л.Н. Биоиндикация общего состояния атмосферы городской экосистемы (на примере г. Брянска) // Экология. 2009. № 4. С. 264–270.

14. Мартин Л., Трасс Х. Лишеноиндикационное картирование г. Таллинна // Лишеноиндикация состояния окружающей среды: Матер. Всесоюз. конф. Таллинн, 1978. С. 134–139.

15. Голлербах М.М., Штина Э.А. Почвенные водоросли. М.: Наука, 1969. 227 с.

16. Штина Э.А., Голлербах М.М. Экология почвенных водорослей. Л.: Наука, 1976. 163 с.

17. Кузнецов М. С. Методы изучения микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 132 с.

18. Яковлева О.В., Бузников А.А., Паутов А.А. и др. Морфолого-анатомическая характеристика *Hylocomium splendens* (*Musci*) – индикатора загрязнения лесов Карельского перешейка // Ботан. журн. Т. 86. № 8. 2001. С. 52–62.

19. Лес. Человек. Чернобыль. Лесные экосистемы после аварии на Чернобыльской АЭС: состояние, прогноз, реакция населения, пути реабилитации/ Под ред. В. А. Ипатьева. Гомель: Ин-т леса НАН Беларуси, 1999. 396 с.

20. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошкообразных пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. М 049-П/04. С-Пб.: ООО НПО «Спектрон», 2004. 20с.

21. Биоиндикация загрязнения наземных экосистем / Под ред. Р. Шуберга. М.: Мысль, 1988. 348 с.

22. Ценопопуляции растений (очерки популяционной биологии). М., 1988. 182 с.

23. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб: Мир и семья, 1995. 992 с.

24. Булохов А. Д., Величкин Э.М. Определитель растений Юго-Западного Нечерноземья России (Брянская, Калужская, Смоленская области). Брянск: Изд-во БГПУ, 1998. 380 с.

Распределение техногенных и естественных радионуклидов в почве зоны наблюдения Балаковской атомной станции

© 2013. А. Е. Шмелёв, к.т.н, в.н.с., В. В. Мартынов, д.т.н. профессор, С. В. Рязанов, к.т.н., с.н.с., Д. А. Силантьев, инженер, А. Ю. Хубецов, с.н.с., Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии, e-mail: info@sar-ecoinst.org

В статье проводится анализ данных многолетних наблюдений за содержанием радионуклидов в почве в районе расположения Балаковской АЭС. Обосновано применение радиационных параметров, характеризующих закономерности распределения радионуклидов в почвах, для мониторинга состояния наземных экосистем в районе расположения АЭС.

The article analyzes the data of long-term observations in the area of Balakovo. The application of radiation parameters that characterize the patterns of distribution of radionuclides in soil, monitoring of terrestrial ecosystems in the area of nuclear power plants was grounded.

Ключевые слова: экологический мониторинг, радиационные параметры, оценка распределения радионуклидов

Keywords: environmental monitoring, radiation parameters, assessment of the distribution of radionuclides

Материалы многолетних работ по мониторингу состояния наземных экосистем в районе расположения Балаковской атомной станции (АЭС), выполненные ФБУ «ГосНИИ-ЭНП», позволили установить, что их состояние, в целом являясь стабильным, продолжает испытывать повышенную нагрузку. Однако если процесс формирования состояния биотических компонентов длится достаточно долго, следствием чего являются, например, суховершинность значительной части деревьев, слабо выраженный ярус подроста, устоявшийся видовой состав фитоценозов, и его изменения проявляются незначительно, то изменения состояния почвы выглядят более явно, прежде всего, по вариациям содержания в ней различных загрязняющих веществ. Однако связывать эти вариации только с действием антропогенных факторов можно лишь при условии получения данных об изменении содержания в почве как веществ, поступление которых связано с хозяйственной деятельностью, так и веществ, связанных с естественными природными процессами. Наилучшим образом это можно сделать, изучая состояние почвы в местах предположительно повышенного содержания загрязняющих веществ, где могут формироваться области её локального загрязнения. В районе расположения Балаковской АЭС такими оказались места, в которых

отобранные пробы почвы показали среднюю степень загрязнённости при биоиндикационной оценке по всхожести семян кресс-салата и умеренную степень токсичности при их тестировании на инфузориях туфельках, что может быть связано с повышенным (по сравнению с остальной частью зоны наблюдения за АЭС) содержанием естественных (ЕРН) и техногенных (ТРН) радионуклидов.

Исследования проб на содержание ЕРН и ТРН были проведены на спектрометрическом комплексе МКС-01А «Мультирад», имеющем в своём составе α -радиометрический и сцинтилляционные β - γ -спектрометрические измерительные тракты.

Пробоподготовка и изготовление счётных образцов выполнялись в соответствии с рекомендациями, приведёнными в технической документации на комплекс. Перед циклом измерений для каждого радионуклида определялась его минимально измеряемая активность (МИА).

Выполненные на первом этапе измерения на γ -спектрометрическом тракте позволили достаточно надёжно установить, что содержание ^{137}Cs в пробах почвы находится на уровне 2 Бк/кг, а ЕРН – на уровне их фоновых значений. На основании данных измерений удельных активностей ($A_{\text{уд}}$) ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th в соот-

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

ветствии с НРБ-99/2009 была рассчитана величина их удельной эффективной активности ($A_{эф}$) [1].

На втором этапе исследований измерялись суммарные α - и β -активности радионуклидов. Измерения проводились на α -радиометрическом и β -спектрометрическом измерительном тракте спектрометрического комплекса.

Отобранная для измерений суммарной активности усреднённая навеска пробы измельчалась до 0,1 мм. При анализе каждой пробы проводилось не менее трёх параллельных измерений. Пробы были разделены на 4 наиболее характерные для почв в исследуемых местах группы [2]: I – чернозём обыкновенный, II – чернозём с солонцами, III – чернозём выщелоченный остаточно-луговой, IV – чернозём южный. Кроме этого разделение проводилось по месту отбора проб – лево- или правобережный районы Саратовского водохранилища.

На основании проведённых измерений была выполнена оценка средних уровней удельной активности изотопа ^{137}Cs и ЕРН, величины $A_{эф}$, а также показателей суммарной α - и β -активности радионуклидов в выделенных группах почв. Удельные активности других изотопов, выброс которых нормируется

для реакторов типа ВВЭР, не превышали МИА спектрометрического комплекса.

По данным спектрометрических и радиометрических измерений были определены средние значения радиационных параметров почвы, приведённые в таблице 1. Наибольшие значения $A_{уд}^{137}\text{Cs}$ и ЕРН наблюдаются во II группе почв – чернозём с солонцами. Среднее значение $A_{уд}^{137}\text{Cs}$ в почве правобережного района зоны наблюдения почти в 2 раза превышает аналогичное значение в почве левобережного района.

Сравнительный анализ массива данных по показателю частоты наблюдения образцов почв данной группы в заданном диапазоне $A_{уд}$ показывает, что полученные данные аналогичны показателям средней $A_{уд}$ почв равнинной зоны Европейской части РФ: совпадение для ^{40}K и ^{232}Th и отличия для ^{226}Ra и ^{137}Cs . Превышение $A_{уд}^{137}\text{Cs}$ в пробах из правобережного района можно объяснить наличием следов Чернобыльских выпадений, зафиксированных здесь ещё в конце 80-х годов XX века.

Пониженные значения $A_{уд}^{226}\text{Ra}$ можно объяснить особенностью методики измерения на сцинтилляционном детекторе (по дочерним продуктам распада ^{214}Pb и ^{214}Bi). С це-

Таблица 1

Среднестатистические значения радиационных параметров почвы
в зоне наблюдения Балаковской АЭС

Тип почвы	Проба	Удельная активность, Бк/кг				Суммарная активность, Бк/кг		$A_{эф}$, Бк/кг
		^{137}Cs	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th	α -изл.	β -изл.	
Левобережный район								
II	1	3,00	484,00	17,45	35,90	126,4	717,5	110,68
	2	7,10	487,00	14,40	39,60	128,0	800,0	116,81
	3	МИА	376,00	16,10	28,18	101,7	583,0	84,01
	4	МИА	396,00	16,50	31,50	120,0	595,0	93,10
	5	МИА	451,00	13,80	27,80	124,0	615,0	90,54
III	1	3,20	401,00	13,40	27,40	86,4	660,0	88,31
	2	7,50	362,00	13,30	28,40	96,4	555,0	90,30
	3	3,30	407,00	14,40	26,40	112,0	580,0	88,65
IV	1	11,20	376,00	13,90	25,80	100,0	665,0	92,48
	2	5,80	374,00	13,20	27,10	120,0	633,0	87,89
	3	10,60	392,00	14,00	28,40	132,0	640,0	96,80
Правобережный район								
I	1	19,75	150,00	10,20	9,10	80,0	218,0	108,64
	2	5,45	404,00	12,90	24,30	120,0	595,0	86,30
	3	14,70	333,00	13,50	26,10	112,0	592,0	92,10
	4	11,60	313,00	16,40	25,90	120,0	570,0	89,84
II	1	22,10	410,00	14,30	26,50	137,6	700,0	107,75
	2	7,00	440,00	16,90	31,40	120,0	643,0	104,32
	3	5,90	321,00	14,80	23,50	161,3	550,0	80,14

Таблица 2

Параметры распределения радионуклидов в почвах в зоне наблюдения Балаковской АЭС

Тип почвы	Показатели распределения		
	$\Sigma\beta/^{40}\text{K}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$\Sigma\alpha / \Sigma\beta$
I	0,98	3,38	0,17
II	0,97	3,30	0,19
III	0,97	3,50	0,16
IV	1,0	3,50	0,19
Среднее	0,98	3,4	0,18

люю их уточнения были использованы рекомендации работы [3] по учёту эффекта эманирования грунтов и почв при измерениях.

На третьем этапе исследований по данным измерений были рассчитаны радиационные параметры, характеризующие закономерности распределения радионуклидов в почвах: средние значения соотношения $\Sigma\beta$ -активности радионуклидов и удельной активности в пробе изотопа ^{40}K ($\Sigma\beta/^{40}\text{K}$), соотношения массовых концентраций ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$), а также величины отношения $\Sigma\alpha$ -активности к измеренной β -активности радионуклидов в пробах ($\Sigma\alpha/\Sigma\beta$). Результаты расчётов приведены в таблице 2. Величина соотношения ($\Sigma\beta/^{40}\text{K}$) для всех типов почв приближается к 1. Это свидетельствует о том, что суммарная β -активность радионуклидов в пробах определяется в основном содержанием в них радионуклида ^{40}K . Средняя величина отношения ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$), равная для всех групп почв 3,4, приближается к кларковому соотношению этих радионуклидов в земной коре и характерна для лесостепной зоны с почвами чернозёмного ряда [4]. Показатель ($\Sigma\alpha/\Sigma\beta$) для всех групп почв не превышает 0,2, что характерно для почв равнинной зоны Европейской части РФ [5, 6].

Таким образом, по результатам выполненных исследований можно сделать вывод, что повышенное радиационное воздействие на наземные экосистемы в районе расположения Балаковской АЭС отсутствует. Токсичность проб при их биотестировании можно объяснить влиянием на тест-объекты не радиоактивных, а присутствующих в пробах химических загрязнителей.

Материалы выполненных исследований позволяют также сделать вывод, что, если состояние экосистемы является нормальным, целесообразно наблюдать за происходящими в ней процессами. Это позволит получить исходные данные для решения задачи прогнозирования изменений состояния в виде количественных оценок изменений значения какого-либо интегрального показателя (зависимая переменная y) под действием основ-

ных влияющих на него факторов (в большинстве случаев независимые переменные x_1, x_2, \dots, x_m). Тогда в предположении, что между переменными y и x_1, x_2, \dots, x_m теоретически существует линейная зависимость, её уравнение можно представить в виде выражения, которое называется регрессионным уравнением и имеет вид [7]:

$$y_i = a_1x_{i1} + a_2x_{i2} + \dots + a_mx_{im} + e_i, \quad (1)$$

где a_1, a_2, \dots, a_m – оценки неизвестных параметров $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$, e_i – случайная переменная, имеющая нулевое математическое ожидание, постоянную дисперсию s^2 и характеризующая отклонение переменной y_i от теоретической линии.

Прогноз с помощью уравнения множественной регрессии получается подстановкой в него значений независимых переменных. Результат представляет собой оценку среднего значения зависимой переменной при данных уровнях факторов-аргументов и будет лучше поддаваться содержательной интерпретации, чем, например, простая экстраполяция тенденции.

Проиллюстрируем изложенный подход на примере данных о величинах удельной эффективной активности ($A_{эф}$) ЕРН (зависимая переменная y) и показателями их суммарной α - и β -активности во II группе почв (независимые переменные x_1 и x_2), где было зафиксировано наибольшее значение $A_{уд}^{137}\text{Cs}$ и ЕРН. Возможность прогнозирования $A_{эф}$ оценим по результатам проверки гипотезы о линейности её взаимосвязи с переменными x_1 и x_2 [8] с помощью коэффициента множественной корреляции, который вычисляется по уравнению:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum e_i^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (2)$$

где \bar{y} – среднее значение зависимой переменной y . Смысл этого коэффициента заключается в том, что чем больше его величина, тем, следовательно, сильнее данные при-

мыкают к линии регрессии. Если линия регрессии полностью описывает зависимую переменную y , то $|R| = 1$, т. е. между ней и независимыми переменными существует 100%-ая линейная связь; в противном случае $|R| < 1$. Тогда если $|R| = 0 \dots 0,3$, то линейная связь между переменными отсутствует, если $|R| = 0,3 \dots 0,5$ – связь является слабой, если $|R| = 0,5 \dots 0,7$ – связь существует, $|R| > 0,7$ – связь является сильной.

Если гипотеза о линейности связи подтвердится, то это будет означать, что суммарная α - и β -активность почвы связана только с присутствующими в ней ЕРН.

Пусть вектор оценок неизвестных параметров $a = (a_j), j = 1, 2, \dots, m$, вектор зависимой переменной $Y = (y_i), i = 1, 2, \dots, n$, матрица независимых переменных $X = (x_{ij})$, размер которой определяется числом наблюдений (n) и числом переменных (m), включая свободный член α_0 , вектор ошибок $\varepsilon = (\varepsilon_i)$. Ранг матрицы X равен m , а это в свою очередь означает, что $|X'X| \neq 0$, т. е. матрица $X'X$ обратима (матрица X' является транспонированной матрицей X). Тогда

$$Y = aX + \varepsilon. \quad (3)$$

Преобразование (3) позволяет получить систему нормальных уравнений, которая в матричной форме записывается как

$$X'Y = X'Xa, \quad (4)$$

Откуда

$$a = (X'X)^{-1} X'Y, \quad (5)$$

где $(X'X)^{-1}$ – матрица, обратная $X'X$. Оценка a , найденная по (5), называется оценкой метода наименьших квадратов.

Таким образом, для определения вектора параметров a необходимо по экспериментальным данным найти матрицу, обратную к матрице $X'X$, и вектор $X'Y$.

По результатам выполнения перечисленных процедур применительно к данным об $A_{\text{эф}}$, $\Sigma\alpha$ - и $\Sigma\beta$ - для почв II группы из таблицы 1 было получено уравнение:

$$A_{\text{эф}, i} = 2,802 - 0,025 \times \Sigma\alpha_i + 0,152 \times \Sigma\beta_i, \quad (6)$$

и соответствующее ему значение коэффициента множественной корреляции $R = 0,952$. Это означает, что радиационное состояние почвы определяется не антропогенным воздействием Балаковской АС, а естественными природными процессами и позволяет использовать прогнозирование с помощью уравнения (6) для определения области, в которой находится «истинное» среднее значение $A_{\text{эф}}$, создавая тем самым условия для более эффективного использования существующей радиоизмерительной аппаратуры (сцинтилляционных спектрометров) с точки зрения повышения достоверности радиационного мониторинга как в количественном (проведение измерений), так и в качественном (интерпретация их результатов) аспектах.

Литература

1. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). М.: Минздрав России, 2009.
2. Эколого-ресурсный атлас Саратовской области / Сост. Макаров В.З. Пичугина Н.В. Пролёткин И.В. Саратов: Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов Саратовской области. Роскартография, 1996. С. 13–14 с.
3. Микляев П.С. Петрова Т.Б. Учёт эманации грунтов и почв при измерениях радия-226 на сцинтилляционных гамма-спектрометрах // АНРИ. 2006. № 3. С. 45–50.
4. Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. Л.: Недра, 1974. С. 28–35.
5. Болтнева Л.И. Региональные закономерности в распределении естественных радиоактивных элементов на территории Советского Союза. Фоновая радиоактивность почв и горных пород на территории СССР // Труды института прикладной геофизики. Вып. 43. М. 1980. С. 23–36.
6. Руководство по методам контроля за радиоактивностью окружающей среды / Под ред. И.А. Соболева, Е.Н. Беляева. М.: Медицина, 2002. 43 с.
7. Четыркин Е.М. Статистические методы прогнозирования. М.: Статистика, 1975. 184 с.
8. Шатохин А.М., Красоткин В.А. Распределение цезия-137 и ЕРН по типам донных отложений в акватории Московского региона // АНРИ. 2007. № 2. С. 44–48.

УДК: 631.4: 502.65

**Анализ результатов экологического мониторинга
в районе расположения объекта по уничтожению люизита
в г. Камбарка Удмуртской Республики
с учётом моделей поведения загрязняющих веществ в почве**

©2013. В. Г. Петров¹, д.х.н., зав. лабораторией, М. А. Шумилова¹, к.х.н., с.н.с.,
Н. Д. Смолина², руководитель, О. С. Набокова², гл. специалист,

¹Институт механики УрО РАН,

²Региональный центр по контролю и мониторингу в Удмуртской Республике,

e-mail: petrov@udman.ru, ninas2905@yandex.ru

Рассмотрены результаты мониторинга объекта по уничтожению люизита в г. Камбарка Удмуртской Республики с учётом возможного поведения загрязняющих веществ в почве. На основании лабораторных исследований показано, что загрязнение арсенитом натрия стремится к делокализации при воздействии атмосферных осадков в виде дождя, в отличие от оксидов тяжёлых металлов. Рассмотрены возможные механизмы делокализации хорошо растворимых загрязняющих веществ с учётом особенностей фильтрации атмосферных осадков в почве. Сделано заключение о необходимости совершенствования системы мониторинга для таких веществ.

Results of monitoring of lewisite destruction plant in the town of Kambarka of the Udmurt Republic are considered, taking into account possible behaviour of polluting substances in soil. On the basis of laboratory research it is shown that pollution with sodium arsenite aspires to delocalization at atmospheric influence in the form of rain, unlike pollution with oxides of some heavy metals. Possible mechanisms of delocalization of well soluble polluting substances are considered taking into account filtration of atmospheric precipitation in soil. The conclusion is made that it is necessary to perfection the system of monitoring for such substances.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, поведение в почве, особенности

Keywords: polluting substances, behaviour in soil, features

Методы мониторинга, как правило, не учитывают особенностей поведения загрязняющих веществ (ЗВ) в окружающей среде. Их индивидуальной особенностью, с точки зрения воздействия на окружающую среду, является значение допустимой концентрации. Тем не менее каждое ЗВ имеет свои физико-химические особенности, которые влияют, в частности, на его способность к локализации и делокализации в почвах. Основным условием накопления ЗВ в почве являются сорбционные процессы в почвенном поглощающем комплексе (ППК), имеющем катионообменную и анионообменную ёмкость. В соответствии с этим можно заключить, что поведение катионных и анионных форм ЗВ в почвах различаются. Почвы также различаются особенностями фильтрации атмосферных осадков через поверхностный слой, что сказывается на кинетике и механизме распределения ЗВ в почве.

Целью представленной работы являлась предположительная интерпретация результатов мониторинга объекта по уничтожению люизита в г. Камбарка с учётом поведенческих

моделей ЗВ в загрязнённом поверхностном слое почвы. Для осуществления данной цели были проведены лабораторные испытания в условиях прямой задачи воздействия химических веществ при моделировании загрязнения образцов почвы арсенитом натрия, который образуется при разложении люизита методом щелочного гидролиза, и оксидами некоторых тяжёлых металлов (ТМ) при моделировании воздействия выбросов металлургических производств. Лабораторные исследования проводились в рамках НИР по теме «Разработка новых принципов экологического мониторинга территорий и контроля опасных производств, обезвреживания и утилизации техногенных отходов», № гос. рег. 01201356427.

Объекты и методы

Все химические анализы почвенных образцов в районе объекта по уничтожению химического оружия (УХО) в г. Камбарка, проводимые с целью мониторинга окружающей среды в санитарно-защитной зоне (СЗЗ) и в зоне защитных мероприятий (ЗЗМ), осуществля-

лись в Центральной экоаналитической лаборатории (ЦЭАЛ) Регионального центра государственного экологического контроля и мониторинга (РЦ ГЭКиМ) по Удмуртской Республике с использованием методик, разработанных Федеральным государственным учреждением «Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии» (ФГУ ГосНИИЭНП, г. Саратов).

Отбор, консервация, хранение и транспортировка почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89. Участки отбора проб располагались по 16 секторам на расстояниях, приблизительно в 2, 3, 5 и 11 км от источника загрязнения (объекта УХО). В пункте отбора проб почвы выбирался наиболее типичный по ландшафту участок. Отбор проводился методом «конверта» с почвенного горизонта глубиной в 10 см. Пять точечных проб сыпались на полиэтиленовую пленку для получения смешанной пробы. Смешанная проба тщательно перемешивалась, из неё удалялись корни, камни и другие посторонние включения, после чего в полиэтиленовый пакет отбиралась средняя проба массой около 1 кг. Пакет маркировался, оформлялся акт отбора пробы.

Перед проведением химического анализа почвенные образцы сушились до воздушно-сухого состояния и измельчались до 0,71 микрона. Анализ проб почвы на тяжёлые металлы (ТМ) осуществляли на рентгенофлуоресцентных Спектросканах «МАКС GFIE (S)» и «МАКС GFIE (P)» [1].

Лабораторные исследования были проведены после работ по уничтожению люизита. Для изучения подвижности ЗВ в почвах нами был создан лабораторный стенд. Стенд представляет собой конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства. В колонки помещается образец почвы, и проводится его загрязнение, затем через загрязнённый образец пропускается из дозирующего устройства дистиллированная вода. В нижней части колонки устанавливается фильтрующее устройство и отбираются фракции воды, прошедшей через загрязнённый образец. Стенд моделирует воздействие атмосферных осадков в виде дождя на верхнюю загрязнённую часть почвы. Определяется скорость прохождения и объём пропущенной воды через загрязнённый образец. В отобранных фракциях определяли содержание загрязняющего вещества. Загрязнение образцов почвы проводили арсеном натрия, при моделировании воздействия

объекта УХО [2, 3], а также оксидами некоторых ТМ – при моделировании воздействия пыли металлургических предприятий [4, 5]. Количество вносимого загрязняющего вещества было кратным значениям ПДК почв [6]. Определение мышьяка и ТМ проводили методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии на приборе «Shimadzu»-AA7000, рассчитывали степень выделения ЗВ из почвы, кинетические параметры процесса и период полувыведения с учётом интенсивности воздействия атмосферных осадков в регионе [7, 8]. Для исследования использовались химические вещества марки «ОСЧ». NaAsO₂ для лабораторных исследований был получен из Карагандинского химико-технологического института (Республика Казахстан).

Результаты и обсуждение

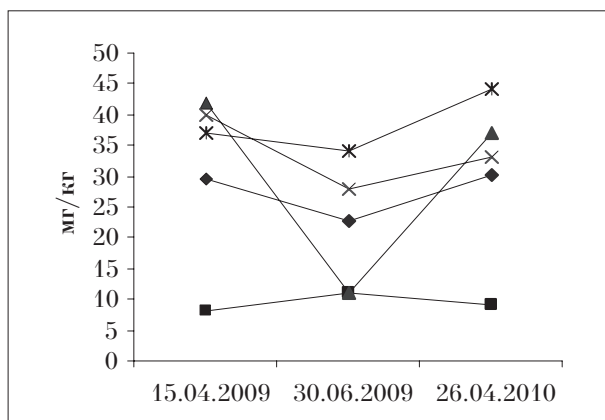
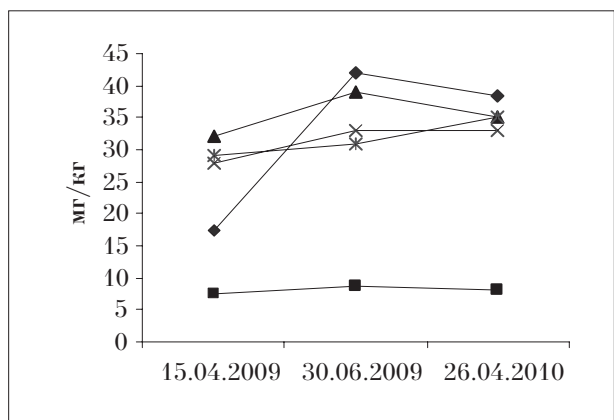
Результаты мониторинга объекта по уничтожению люизита.

В качестве примера можно рассмотреть результаты мониторинга объекта по УХО в 2006–2009 гг. В ходе работ по уничтожению люизита РЦ ГЭКиМ по УР было сделано несколько тысяч анализов ЗВ в образцах почвы в ЗЗМ и собран большой массив данных [1]. Целью настоящей работы не является обсуждение этих результатов, а, как было сказано выше, проводится анализ полученных результатов с учётом возможных моделей поведения ЗВ в почве. Поэтому выбор участков и дат мониторинга для характеристики динамики поведения ЗВ в верхнем слое почвы является случайным.

Различия в поведении ионов в почве представлены графически на рисунках 1–4, которые характеризуют динамику изменения концентрации ряда ТМ в образцах, взятых в ЗЗМ предприятия по УХО. Содержание мышьяка в почвах в абсолютных значениях отличается от содержания других ТМ. Это может быть, в первую очередь, связано с различием сорбированных форм ТМ: мышьяк находится в анионных формах, в форме арсенитов или арсенатов, в то время как другие ТМ в основном в катионных. При этом ёмкость ППК почв по катионным формам существенно выше (с учётом суммы всех ЗВ), чем по анионным.

Лабораторные исследования подвижности ЗВ в почвах.

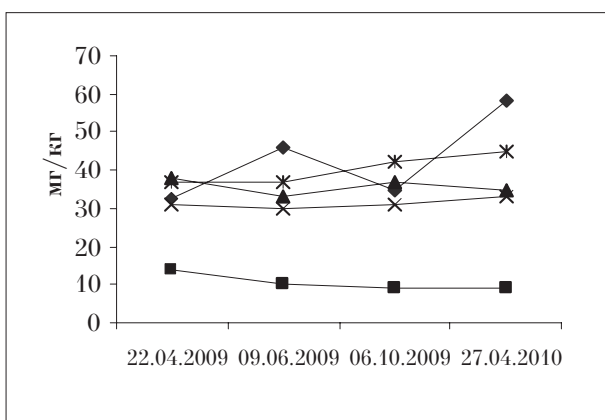
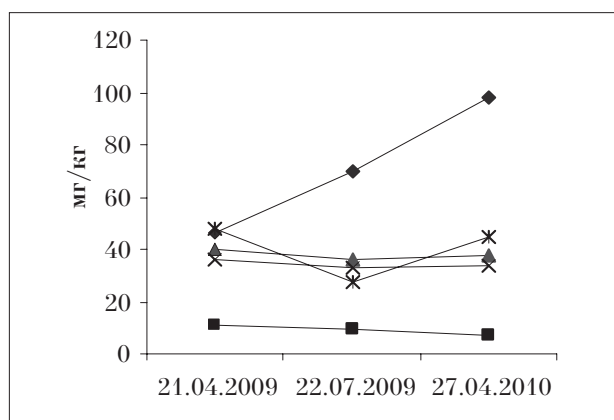
В таблице приведены результаты исследования подвижности ЗВ в почве, из которых видно, что подвижность арсенита натрия значительно выше, чем оксидов ТМ при воз-



—◆— Zn —▲— Cu —*— V
—■— As —×— Ni

Рис. 1. Динамика содержания ТМ в почвенном образце №5 ЗЗМ объекта УХО в г.Камбарке

Рис. 2. Динамика содержания ТМ в почвенном образце №9 ЗЗМ объекта УХО в г.Камбарке



—◆— Zn —▲— Cu —*— V
—■— As —×— Ni

Рис. 3. Динамика содержания ТМ в почвенном образце №24 ЗЗМ объекта УХО в г.Камбарке

Рис. 4. Динамика содержания ТМ в почвенном образце №33 ЗЗМ объекта УХО в г.Камбарке

Таблица

Константы скорости выделения и период полувыведения ЗВ из почвы (речной песок), полученные на лабораторном стенде

ЗВ, порядок процесса – n	Константа скорости		Период полувыведения, лет (α= 0,5)
	Загрязнение образца, ПДК	k_d, c^{-1}	
CuO n~ 1	10	$1,238 \cdot 10^{-9}$	32
	100	$5,836 \cdot 10^{-10}$	69
Cr ₂ O ₃ n~ 1	10	$7,791 \cdot 10^{-10}$	51
	100	$1,558 \cdot 10^{-10}$	257
CdO n~ 1	10	—	—
	100	$4,533 \cdot 10^{-11}$	885
NaAsO ₂ n~ 2	10	$4,449 \cdot 10^{-7}$	1,19
	100	$1,017 \cdot 10^{-5}$	0,05

Примечание: k_d – константа скорости процесса выделения ЗВ из загрязнённого слоя почвы, которая характеризует кинетику растворения вещества, его диффузию в объём фильтрата и сорбцию ППК, (c^{-1}); α – степень выделения вещества из загрязнённого слоя; n – порядок кинетического уравнения [7].

действии атмосферных осадков, что связано, в первую очередь, с его высокой растворимостью в воде. Методология расчёта кинетических характеристик для лабораторного стенда приведена в работе [7].

С целью изучения подвижности арсенита натрия в почвах Камбарского района на стенде были проведены испытания для этих видов почв. Различные виды почв Камбарского района были предоставлены РЦ ГЭКиМ по Удмуртской Республике. Почвы можно характеризовать как песчаные с различным содержанием гумуса от 1 до 3% масс. [9]. Загрязнение почв проводили арсенитом натрия в значениях 12,5 и 25 ПДК по мышьяку. На рисунках 5 и 6 приведены зависимости степени выделения CuO , Cr_2O_3 от объёма пропущенной воды для песчаного образца при загрязнении 10 и 100 ПДК по металлу. На рисунке 7 приведе-

ны зависимости степени выделения NaAsO_2 от объёма пропущенной воды для одного из образцов почвы Камбарского района, полученные в лабораторных условиях на экспериментальном стенде.

В результате анализа полученных данных установлено, что имеется зависимость наблюдаемой константы скорости выделения NaAsO_2 из загрязнённого слоя почвы от содержания гумуса. Увеличение содержания гумуса в почве снижает константу скорости выделения арсенита натрия при одинаковых условиях эксперимента. На рисунке 8 приведена зависимость значений наблюдаемой константы скорости выделения NaAsO_2 для образцов почвы Камбарского района от различного содержания гумуса при загрязнении 12,5 и 25 ПДК по As. Подвижность арсенита натрия в почвах Камбарского района близка к значениям для

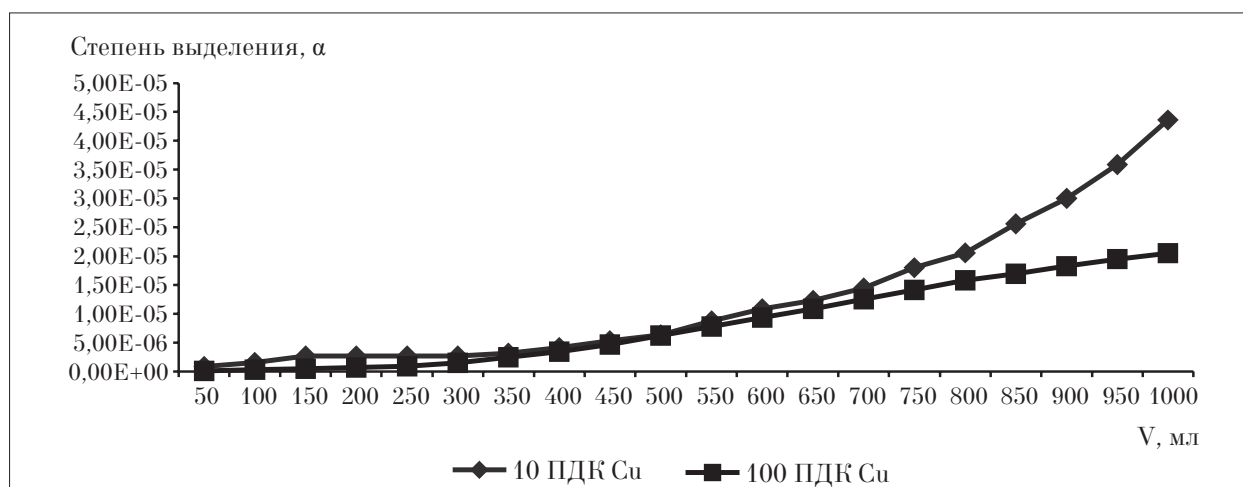


Рис. 5. Зависимость степени выделения меди α (в долях от исходного содержания) от объёма воды – V (мл), пропущенной через образец почвы (речной песок), при скорости фильтрации воды через загрязнённый слой почвы $\omega \sim 2,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с

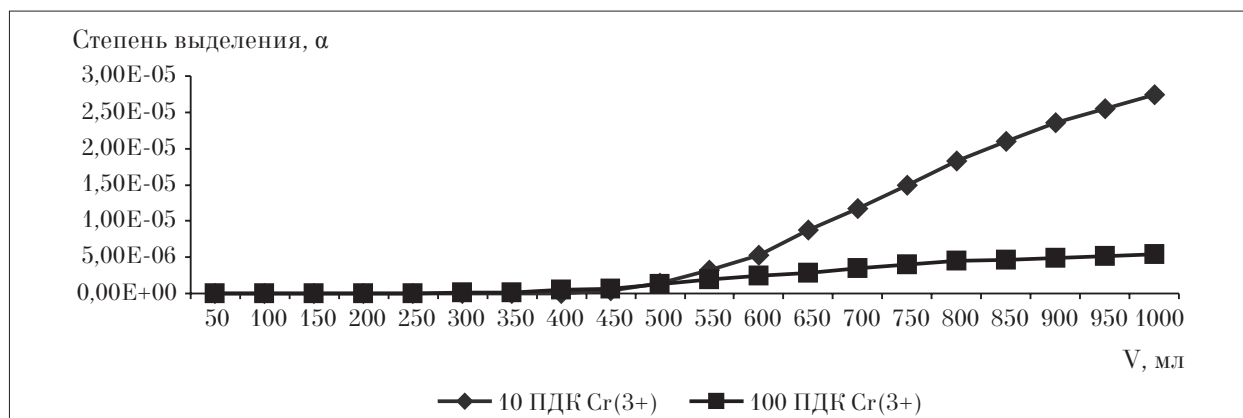


Рис. 6. Зависимость степени выделения хрома (3+) α (в долях от исходного содержания) от объёма воды – V (мл), пропущенной через образец почвы (речной песок), при скорости фильтрации воды через загрязнённый слой почвы $\omega \sim 2,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с

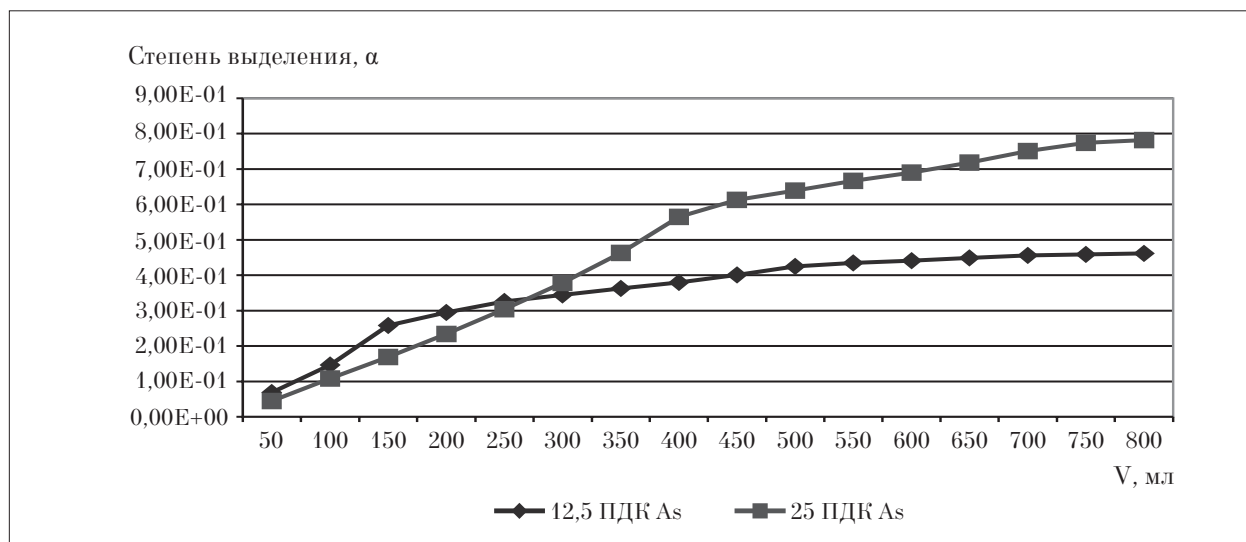


Рис. 7. Зависимость степени выделения α NaAsO_2 (в долях от исходного содержания) от объёма воды – V (мл), пропущенной через образец почвы Камбарского района, при скорости фильтрации воды через загрязнённый слой почвы $\omega \sim 6,94 \cdot 10^{-3}$ мл/с. Почва песчаная, содержание гумуса 2,22% масс. на сух. в-во

песка, полученным нами ранее [5], что следует учитывать при санации загрязнённых территорий и мониторинге воздействия ЗВ.

При анализе особенностей поведения ЗВ в почве видно, что загрязнение оксидами ТМ стремится к локализации в почве, в то время как загрязнение арсенитом натрия, вследствие его высокой растворимости, стремится к делокализации. С учётом особенностей фильтрации атмосферных осадков через почву можно предложить схемы механизмов делокализации ЗВ в почве. На рисунке 9 изображены некоторые возможные механизмы делокализации ЗВ в почве при воздействии атмосферных осадков в виде дождя и с учётом фильтрации их через слой почвы [10, 11]. Анализ ме-

ханизмов делокализации проведён на основе уравнения фильтрации [12]. Применительно к фильтрации атмосферных осадков через загрязнённый слой почвы, в общем, его смысл заключается в том, что при одной и той же движущей силе процесса фильтрации – атмосферном давлении с увеличением сопротивления фильтрации почвенного слоя (песчаные почвы, суглинки, глинозем и т. д.) для одного и того же объёма выпавших осадков площадь фильтрации увеличивается. Диффузия растворённого ЗВ в объёме фильтрата определяет механизм его делокализации.

На рисунке 9 механизм делокализации ЗВ «1» предполагает, что скорость поступления осадков – W сопоставима со скоростью фильтрации – ω , ($W \sim \omega$). Такое возможно для почв с низким сопротивлением фильтрации, например, для песка и песчаных почв. В этом случае ЗВ, растворяясь, уходит вместе с атмосферными осадками в глубокие слои почвы и может попадать в подземные воды и мигрировать с ними.

Механизм «2» предполагает, что скорость поступления осадков незначительно выше скорости фильтрации ($W > \omega$), что возможно при более высоких значениях сопротивления фильтрации для почв или при низких скоростях W. В этом случае ЗВ, растворяясь, мигрирует как в нижние слои почвы и подземные воды, так и делокализуется в толще почвы.

Механизм «3» предполагает, что $W \gg \omega$. В этом случае возможны следующие поведенческие сценарии для ЗВ:

«За» – ЗВ, растворяясь, мигрирует в толщу почвы на различные уровни;

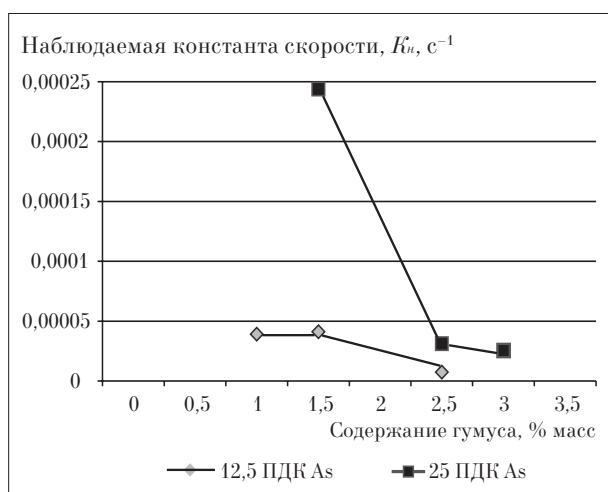


Рис. 8. Зависимость наблюдаемой константы скорости выделения NaAsO_2 от содержания гумуса для почв Камбарского района

«Зб» – ЗВ делокализуется в верхних слоях почвы. В этом случае сопротивление фильтрации почвы выше, чем для случая «За»;

«Зв» – ЗВ делокализуется по поверхности почвы или смывается поверхностными водами. В этом случае фильтрации через почву практически не происходит, сопротивление фильтрации почвы стремится к ∞ . Такое возможно на глинистых, каменистых и промерзших почвах;

«Зг» – имеется, в связи с неровностью местности, градиент приложения движущей силы фильтрации. В этом случае делокализация ЗВ осуществляется в сторону наименьшего гидравлического сопротивления по механизмам «За»–«Зв».

Механизмы делокализации с учётом особенностей фильтрации атмосферных осадков через загрязненный слой почвы тем не менее не учитывают сорбционных процессов в почвах, что определяется катионно-анионной обменной ёмкостью ППК.

Таким образом, можно сделать заключение, что для получения объективной картины техногенного воздействия методология про-

ведения мониторинга ЗВ, которые стремятся к делокализации вследствие, например, высокой растворимости, должна отличаться от правил проведения мониторинга локализованных загрязнений. В этом случае необходимы анализ особенностей поведения ЗВ в природных объектах и разработка способов мониторинга с учётом этих особенностей. Помимо приведённого примера полученное заключение может быть отнесено к загрязнению растворимыми солями хрома (6+), загрязнению изотопами цезия, в частности цезия-137, в атомной энергетике и промышленности и другими видами опасных растворимых ЗВ [13].

Выводы

1. При мониторинге объекта по уничтожению люизита установлено, что характер поведения соединений мышьяка в почвах отличается от характера поведения других ЗВ, таких как ТМ. Это, вероятно, объясняется различием форм ЗВ: мышьяк находится в анионных формах, в то время как ТМ – в катионных.

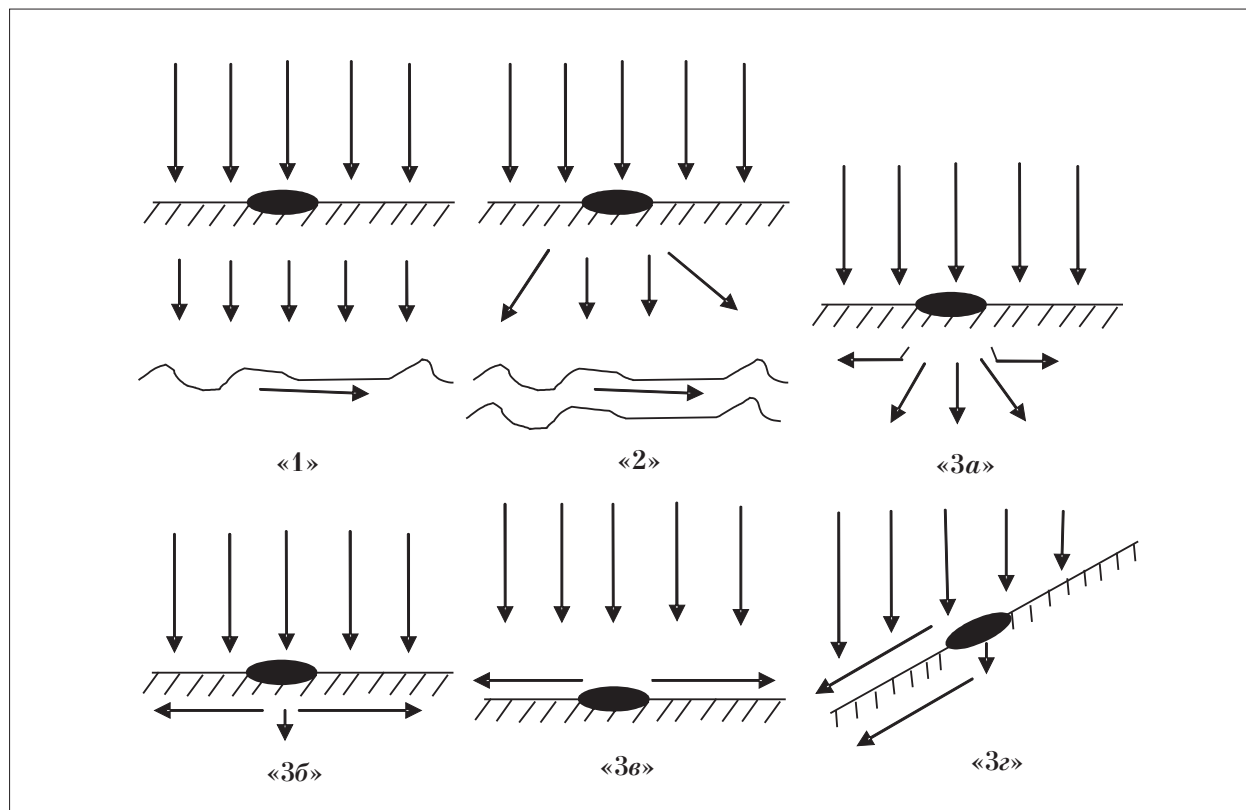


Рис. 9. Возможные механизмы делокализации ЗВ при условии: 1) скорость поступления осадков – W на единицу площади почвы сопоставима со скоростью фильтрации – ω ($W \sim \omega$) – «1»; 2) скорость поступления осадков выше скорости фильтрации ($W > \omega$) – «2»; 3) скорость поступления осадков значительно выше скорости фильтрации ($W \gg \omega$) – «3а» – делокализация ЗВ в почвенном слое; «Зб» – делокализация в приповерхностном слое почвы; «Зв» – делокализация на поверхности почвы; «Зг» – делокализация с особенностью рельефа местности

2. В ходе лабораторных испытаний установлено, что загрязнение арсенитом натрия, который является продуктом разложения люизита, стремится к делокализации в условиях воздействия атмосферных осадков в виде дождя, в то время как оксиды ТМ находятся в локализованном состоянии.

3. Учёт особенностей поведения ЗВ в окружающей среде требует совершенствования подходов к мониторингу опасных промышленных объектов и санации загрязнённых территорий.

Литература

1. Шумилова М.А., Набокова О.С., Петров В.Г., Фризоргер Г.Г. О некоторых особенностях поведения соединений мышьяка при мониторинге объекта по уничтожению люизита // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2011. Вып. 1. С. 125–129.

2. Умяров И.А., Кузнецов Б.А., Кротович И.Н. и др. Методы уничтожения и утилизации запасов люизита и иприта // РХЖ. 1993. Т.37. № 3. С. 25–29.

3. Петрунин В.А., Баранов Ю.И., Кузнецов Б.А. и др. Математическое моделирование процесса щелочного гидролиза люизита // Рос. хим. журн. 1995. Т. 39. № 4. С. 15–17.

4. Харалдина Е.А., Петров В.Г., Шумилова М.А., Сергеев А.А. Подвижность в почве оксидов некоторых тяжёлых металлов при моделировании техногенного воздействия металлургических производств // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2012. Вып. 2. С. 78–82.

5. Петров В.Г., Шумилова М.А., Харалдина Е.А., Сергеев А.А. Определение параметров подвижности в почве для оксидов некоторых тяжёлых металлов //

Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 3. С. 430–435.

6. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М.: ГосСтандарт, 1983.

7. Петров В.Г., Шумилова М.А. Способ изучения в лабораторных условиях подвижности техногенных загрязнений в почве // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 2. С. 257–260.

8. Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С., Лебедева М.Г. Совершенствование методов контроля продуктов техногенеза при мониторинге объектов уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2012. № 4. С. 63–66.

9. Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С. Оценка удерживающей способности почв Камбарского района для арсенита натрия // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2013. Вып. 1. С. 11–16.

10. Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С., Петров Г.Я. Влияние особенностей фильтрации атмосферных осадков через почву на механизм делокализации некоторых загрязнителей // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2012. Вып. 3. С. 69–73.

11. Петров В.Г., Петров Г.Я., Шумилова М.А., Эсенкулова С.В. Определение удельного объёмного сопротивления фильтрации для почвенных образцов // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2012. Вып. 3. С. 56–59.

12. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1. Теоретические основы процессов химической технологии. М.: Химия, 1995. 400 с.

13. Petrov V.G., Shumilova M.A., Trubachev A.V., Nabokova O.S., Kharaldina Y.A. New approaches to the organization of the control of pollution on object on destruction of the chemical weapon and other dangerous industrial enterprises // Proceedings of CBMTS-IX: Int. Symposium. Switzerland, Spiez, 2012, CD-ROM. P.S. 34. 5 p.

Мониторинг состояния лесной растительности в зоне защитных мероприятий объекта по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка Пензенской области

© 2013. А. И. Иванов, д.б.н., с.н.с., О. В. Скобанева, м.н.с.,
Региональный центр государственного экологического контроля
и мониторинга по Пензенской области,
e-mail: rcgekim@mail.ru

В статье даётся характеристика лесной растительности в зоне защитных мероприятий объекта по уничтожению химического оружия в окрестностях пос. Леонидовка Пензенской области. Рассматриваются вопросы о динамических процессах, происходящих в лесных сообществах, и состоянии популяций редких растений. Проведён анализ изменений древесной растительности за десятилетний период исследований.

The article deals characteristics of forest vegetation in the zone of protective measures of chemical weapons de-commission plant in Leonidovka, Penza region. Problems of dynamic processes in forest communities and condition of rare plant populations are discussed. Analysis of changes in tree vegetation over ten years of research is given.

Ключевые слова: сосново-широколиственные леса, вторичные типы леса, засуха, мокрая водянка, усыхание, редкие растения

Keywords: pine and deciduous forests, secondary forest types, drought, wet dropsy, desiccation, rare plants

Введение

Важнейшей составной частью биоиндикационных исследований является мониторинг естественных растительных сообществ. Необходимость этого определяется тем, что в них непрерывно происходят динамические процессы, связанные с погодными аномалиями, массовым развитием вредителей и болезней и т. п. В связи с тем что эти процессы имеют место на больших площадях, они хорошо заметны и поэтому нередко вызывают интерес у населения и экологической общественности, которые, как правило, связывают их с деятельностью объекта по уничтожению химического оружия. Поэтому возникает необходимость в постоянном контроле этих явлений, чтобы своевременно и объективно информировать заинтересованных лиц в их причинах. Первым этапом данной работы является детальное изучение фонового состояния растительности, а также ежегодные наблюдения за её изменениями.

Материалы и методы исследований

Материалом для данной работы послужили результаты геоботанических исследований, проводившихся в лесных сообществах

зоны защитных мероприятий (ЗЗМ) объекта по уничтожению химического оружия (УХО) в окрестностях пос. Леонидовка Пензенской области в 2003–2013 гг. В работе использовались общепринятые геоботанические методы [1]. Определение растений проводилось по определителю [2].

Зона защитных мероприятий объекта УХО в пос. Леонидовка Пензенской области находится на водоразделе рек Сура и Вядь. Эта территория в настоящее время более чем на 80% покрыта лесом. В прошлом это были казённые леса Засурской лесной дачи. Часть территории входила в состав Куйбышевского государственного заповедника, благодаря чему покрывающие её леса были хорошо изучены [3]. Сведения об их современном состоянии имеются в работах А. И. Иванова [4 – 6].

В настоящее время лесная растительность района исследований сильно изменена рубками. Наиболее ценные лесные насаждения, в наименьшей степени испытавшие влияние хозяйственной деятельности, вошли в состав памятников природы [7].

Коренным типом растительности ЗЗМ до освоения этого района были сосново-широколиственные леса [8]. Участие сосны и широколиственных пород определялось в них

плодородием почв и характером подстилающих пород. На большей части территории района исследований преобладают супесчаные и щебнистые серые и светло-серые лесные почвы [9].

Эталонным участком сосново-широколиственного леса является памятник природы Кичкилейский сосняк с дубом, расположенный в северо-западной части ЗЗМ. Участок расположен на водоразделе с абсолютной высотой 225 м, на которой имеются небольшие, диаметром до 20 м, блюдцеобразные понижения, занятые моховыми болотами. Почва супесчаная серая лесная, почвообразующие породы – делювиальные пески. Древорост со сложной трехъярусной структурой. Первый ярус – сосна обыкновенная в возрасте 100–120 лет, отдельные экземпляры до 300 лет. Второй ярус – дуб черешчатый (*Quercus robur*) в возрасте от 10–40 до 150 лет. В световых окнах – подрост дуба. Кроме того, во втором ярусе присутствуют липа сердцевидная (*Tilia cordata*) и клён платановидный (*Acer platanoides*). В третьем ярусе преобладает лещина обыкновенная. В травяном покрове доминирует осока волосистая (20% покрова) и разнотравье (около 40%). Злаки немногочисленны (3–5%) – перловник поникший (*Melica nutans*), мятлик дубравный (*Poa nemoralis*), полевица тонкая (*Agrostis tenuis*), кострец безостый (*Bromopsis inermis*). По сырым местам – вейник сероватый (*Calamagrostis canescens*), луговик дернистый (*Deschampsia cespitosa*), тростник обыкновенный (*Phragmites communis*). Среди растений моховых болот – мхи рода сфагнум, политрихум и плевроциум.

Для маломощных супесчаных светло-серых лесных почв надпойменных террас левого склона долины р. Суры, прилегающего к Пензенскому водохранилищу, характерны леса с преобладанием сосны. Широколиственные породы занимают в них подчинённое положение. В качестве эталона малонарушенных сосновых лесов подобного типа может быть рассмотрен памятник природы Золотарёвский сосновый бор, находящийся в юго-восточной части ЗЗМ. Здесь сохранились участки сосняков вейниковых и вейнико-орляковых 140–150-летнего возраста. Первый ярус составляет сосна в возрасте 140–150 лет; второй ярус – лиственные породы: дуб черешчатый, липа сердцевидная, клён остролистный, берёза повислая; третий ярус сформирован из деревьев и кустарников высотой 1–10 м, состоит из дуба черешчатого, черёмухи обыкновенной (*Prunus padus*), берёзы повислой, липы сердцевидной, клёна остролистного, рябины

обыкновенной (*Sorbus aucuparia*). В травяном покрове доминируют вейник наземный (*Calamagrostis epigeios*) и папоротник орляк (*Pteridium aquilinum*). Местами встречается покров из зелёных мхов (*Pleurocium chreiberi* и *Dicranum undulatum*) и напочвенных лишайников из рода *Cladonia*.

На плодородных серых лесных почвах, подстилаемых глинистыми породами, роль сосны снижается и доминирующее положение занимают широколиственные породы. В качестве примера такого сообщества может быть рассмотрен памятник природы Ясенева дубрава. Это ценное лесное насаждение на восточной границе ареала распространения ясени. В Шнаевском массиве имеются 70–90-летние насаждения из дуба черешчатого, ясени обыкновенного (*Fraxinus excelsior*), липы сердцевидной, клёна платановидного (*Acer platanoides*) и вяза шершавого (*Ulmus glabra*). Популяция ясени полночленна, наряду с экземплярами 70–90 лет имеется подрост широкого спектра возрастов. В травяном покрове доминируют типичные дубравные виды – сныть обыкновенная (*Aegopodium podagraria*), осока волосистая и др. Весной характерно высокое обилие эфемероидов – хохлаток Маршалла (*Corydalis marschalliana*) и плотной (*C. solida*), ветренички лютиковой (*Anemonoides ranunculoides*) и др.

На выровненной поверхности водораздельного плато имеются западины суффозионного происхождения, в которых развиваются сфагновые болота. Эти сообщества формируются на болотных торфянисто-глеевых почвах. В древесном ярусе доминирует берёза пушистая. Присутствуют также сосна обыкновенная и осина. Формула древостоя 8Б2С+О. Характерна невысокая сомкнутость крон – 0,6. В подросте – сосна обыкновенная, осина и дуб черешчатый. Кустарники представлены одиночными кустами ивы пепельной (*Salix cinerea*) и крушины ломкой (*Frangula alnus*). В травяном покрове преобладает вейник седеющий, осока, молиния голубая (*Molinia caerulea*), черника (*Vaccinium myrtillus*), брусника (*Vaccinium vitis-idaea*), орляк обыкновенный (*Pteridium aquilinum*) и вербейник обыкновенный (*Lysimachia vulgaris*). Наиболее влажные места заняты зелёными и сфагновыми мхами: *Polytrichum commune*, *Pol. strictum*, *Sphagnum capillifolium*, *Sph. teres*, *Sph. riparium*, *Cetraria caperata*, *Lekanora carpinea*, *Hypogymnia physodes*, *Hypogymnia tubulosa*.

Водоразделы изучаемой территории глубоко расчленены долинами ручьёв и малых

рек, для которых характерны околородные сообщества, формирующиеся на аллювиальных иловато-перегноино-глеевых почвах. В качестве примера рассмотрим растительность долины ручья Круглый. Древостой образован липой сердцевидной и ольхой клейкой. Формула древостоя 6Л4О. Ольха клейкая занимает наиболее влажную часть долины, прилегающую к водотоку. Древостой изреженный. Сомкнутость крон 0,5. В подросте преобладает клён платановидный, клён татарский (*Acer tataricum*) и бересклет бородавчатый (*Euonymus verrucosus*). Проективное покрытие травяного покрова 81%. В травяном покрове доминирует сныть обыкновенная (*Aegopodium podagraria*) и камыш лесной (*Scirpus sylvaticus*). Встречается также ситник искривленный (*Juncus inflexus*), страусник обыкновенный (*Matteuccia struthiopteris*), таволга вязолистная (*Filipendula ulmaria*), дудник лесной (*Angelica silvestris*), осот огородный (*Sonchus oleraceus*), хвощ лесной (*Equisetum sylvaticum*), крапива двудомная (*Urtica dioica*), кипрей болотный (*Epilobium palustre*), зюзник европейский (*Lycopus europaeus*), пролесник многолетний (*Mercurialis perennis*), норичник шишковатый (*Scrophularia nodosa*), майник двулистный (*Maianthemum bifolium*), вероника поручейная (*Veronica beccabunga*).

Леса района исследований сильно нарушены рубками. На их месте в разные годы создавались лесные культуры, а также происходило естественное лесовозобновление. При вырубке сосново-широколиственных лесов в условиях водораздела на серых и светло-серых лесных почвах естественное возобновление сосны оказывается затруднительным в связи с тем, что она не даёт пневои поросли, а размножается исключительно семенами. Пневая и корневая поросль лиственных пород опережает в развитии сеянцы сосны, в связи с чем для неё не остаётся места в этой сукцессии. Поэтому на месте сложных сосняков формируются лиственные леса, состав которых связан с плодородием почвы. На супесчаных почвах это преимущественно кленово-липовые насаждения с участием берёзы, осины и дуба. Участие последнего в них зависит от подстилающих почву пород. На суглинистых серых и тёмно-серых лесных почвах его участие повышается. В качестве примера приведём ряд описаний подобных порослевых насаждений различного возраста.

Площадка № 1 – берёзо-липняк волосисто-осоковый на светло-серой лесной среднемогучной супесчаной почве. Формула древостоя 5БЗЛ2К+Д. Первый ярус рассматриваемого

сообщества образуют лиственные породы: липа сердцевидная, берёза повислая и клён платановидный. Дуб присутствует в виде единичных экземпляров. Средняя высота деревьев 15–20 м, диаметр – 15–25 см, сомкнутость крон – 0,8. В подросте преобладает липа сердцевидная (*Tilia cordata*), встречаются также клён платановидный (*Acer platanoides*), клён татарский (*A. tataricum*) и рябина (*Sorbus aucuparia*). Ярус кустарников представлен лещиной обыкновенной и бересклетом бородавчатым. Сомкнутость пологов подроста и кустарников порядка 0,7. Проективное покрытие травяного покрова 80%. В травянистом покрове доминирует осока волосистая. Остальные виды – сныть обыкновенная (*Aegopodium podagraria*), копытень европейский (*Asarum europaeum*), звездчатка жёстколистная (*Stellaria holostea*), сочевичник весенний (*Lathyrus vernus*) – представлены меньшим количеством экземпляров. Кроме того, отмечены единичные растения ландыша майского (*Convallaria majalis*), медуницы неясной (*Pulmonaria obscura*), купены лекарственной (*Polygonatum officinale*), орляка обыкновенная (*Pteridium aquilinum*).

Площадка №2 – липняк снытьево-осоковый. Формула древостоя 6Л2О2Б1К. В первом ярусе рассматриваемого сообщества доминирует липа сердцевидная. Средняя высота деревьев составляет 15 м, средний диаметр – 8 см. Деревья липы имеют порослевое происхождение, в связи с чем стволы образуют куртины по 5–8 экземпляров. Единично встречаются деревья осины (средняя высота порядка 22 м, средний диаметр – 40 см) и деревья берёзы (средняя высота 23 м, средний диаметр – 35 см). Клён платановидный присутствует в виде единичных экземпляров (средняя высота около 20 м, средний диаметр около 30 см). Сомкнутость крон в рассматриваемом сообществе составляет порядка 0,9. В подросте доминирует клён платановидный, отмечены также вяз шершавый (*Ulmus scabra*), рябина, осина (*Populus tremula*), дуб черешчатый. Сомкнутость полога 0,2. Ярус кустарников изреженный, сомкнутость полога не более 0,1. Преобладает бересклет бородавчатый. Отмечены также единичные экземпляры лещины обыкновенной. Проективное покрытие травяного покрова приближается к 100%. Из них 30% приходится на осоку волосистую, 25% на сныть обыкновенную, 20% на хвощ лесной (*Equisetum sylvaticum*) и 10% на звездчатку жёстколистную. Остальные виды встречаются в меньшем количестве, это подмаренник пахучий (*Galium odoratum*), копытень европейский, медуница неясная,

сочевичник весенний (*Orobus vernus*), щитовник мужской (*Dryopteris filixmas*), вороний глаз (*Paris quadrifolia*) и ландыш майский (*Convallaria majalis*).

Липа сердцевидная доминирует не на всех пробных площадках. В пределах района исследований имеются также чистые березняки. Остановимся на описании подобного насаждения на пробной площадке №3, в условиях которой на светло-серой лесной супесчаной среднетощей почве сформировался березняк разнотравно-злаковый. Первый ярус насаждения образует берёза повислая, средняя высота деревьев – 12 м, средний диаметр – 23 см. Сомкнутость крон 0,8. В подросте преобладает рябина, отмечены также единичные экземпляры берёзы, ивы козьей (*Salix caprea*), черёмухи (*Prunus padus*) и липы. Ярус кустарников отсутствует. Общее проективное покрытие травяного покрова составляет не менее 96%. Из них примерно 70% составляют мятлик луговой (*Poa pratensis*), марьяник дубравный (*Meiampyrum nemorosum*) и звездчатка жёстколистная. Встречаются также земляника лесная (*Fragaria vesca*), клевер луговой (*Trifolium pratense*), первоцвет весенний (*Primula veris*), майник двулистный (*Maianthemum bifolium*).

Кроме чистых березняков на изучаемой территории распространены осинники. Обычно они занимают участки с более увлажнёнными и плодородными почвами. Остановимся на характеристике осинового насаждения на площадке №4. Формула древостоя 6О2Д2Л. В первом ярусе рассматриваемого лесного сообщества доминирует осина, средняя высота деревьев 20 м, средний диаметр – 35 см. Присутствуют также дуб черешчатый и липа сердцевидная со сходными таксационными показателями. Степень сомкнутости крон 0,8, в подросте доминирует клён платановидный, отмечены также единичные экземпляры рябины и дуба черешчатого. Сомкнутость полога 0,3. Хорошо выражен ярус кустарников, сомкнутость полога порядка 0,7. В нём доминируют лещина обыкновенная и бересклет бородавчатый. Проективное покрытие травяного покрова около 80%. Из них около 65% составляет осока волосистая. Остальные виды – сныть обыкновенная, копытень европейский, звездчатка жёстколистная, сочевичник весенний – представлены меньшим количеством экземпляров.

На изучаемой территории в разные годы в условиях вырубок высаживались культуры сосны. Однако в связи с широким распространением лиственных пород в культурах характерно их присутствие. Степень участия ли-

ственных пород в культурах зависит от того, насколько тщательно была очищена лесосека. Поэтому степень участия сосны в подобных условиях может составлять от 10 до 70%. Наиболее типичной формулой древостоя является 6С4Л.

Остановимся на описании подобного насаждения на пробной площадке № 5. Первый ярус составляет сосна обыкновенная, средняя высота деревьев 21 м, средний диаметр 27 см. Во втором ярусе доминирует липа сердцевидная со средней высотой ствола 12 м и средним диаметром 8 см. Степень сомкнутости крон древесных ярусов 0,6. Подрост сильно изреженный, представлен черёмухой, клёном платановидным, клёном татарским и рябиной. Ярус кустарников изреженный, сомкнутость полога 0,35. В нём представлены следующие виды – лещина обыкновенная, жимолость лесная и малина. Травяной покров изреженный, общее проективное покрытие 35%. В нём доминирует осока волосистая, встречаются также копытень европейский, сныть обыкновенная, сочевичник обыкновенный, звездчатка жёстколистная, щитовник мужской и ландыш майский.

На изучаемой территории в недавнем прошлом имелись сельскохозяйственные угодья, которые составляли около 15% её площади. В конце прошлого века они были заброшены и стали зарастать лесной растительностью. Этот процесс наблюдался нами с 2004 г. на пробной площадке №6. Здесь на тёмно-серой лесной тяжелосуглинистой почве происходит формирование из самосева сосново-берёзового насаждения с единичным участием дуба черешчатого. Формула древостоя 5Б4С1Д. Характерно также присутствие заносных видов из лесополос – ясеня зелёного (*F. lanceolata*), а из кустарников – розы даурской (*Rosa davurica*). Для рассматриваемого насаждения характерен активный рост. В 2011 г. деревья берёзы достигли высоты 3,5–4 м, деревья сосны – 2,5–3 м. Соответственно увеличилась сомкнутость крон с 0,3 до 0,7. В подросте появились также ива козья и молодые сеянцы сосны высотой 0,15–0,20 м, которые заполнили все прогалины и поляны.

Заращение сельскохозяйственных угодий находится в тесной связи с источником семян древесных растений в прилегающих к ним насаждениях. Так, в северо-восточной части ЗЗМ на распаханной легкосуглинистой тёмно-серой лесной почве, в прошлом занятой многолетними травами с одиночно стоящими старыми дубами, начиная с 2011 г. активно развивается

дубовый подрост и соответственно формируются насаждения дуба черешчатого.

Пензенская область летом 2010 г. находилась в эпицентре господствовавшего над европейской частью России блокирующего антициклона, в связи с чем негативное воздействие жары и засухи проявились здесь в большой степени. С июня по август включительно выпало всего около 10% от средней многолетней суммы осадков. Средняя температура воздуха в июле превысила среднюю многолетнюю температуру на 12,4% и составила 26,20 °С. В дневные часы температура воздуха нередко превышала отмечавшиеся ранее абсолютные максимумы, достигая 26–41 °С. Кроме того, чётко проявлялись явления, связанные с засухой: суховеи, понижения уровня грунтовых вод и т. п. Температура поверхности почвы достигала 40–50 °С. Подобные как по величине, так и по продолжительности погодные аномалии отмечаются чрезвычайно редко.

В ходе наблюдений, осуществлявшихся на пробных площадях, были отмечены некоторые изменения состояния лесной растительности, связанные с аномально сухой и жаркой погодой в 2010 г. Среди них в первую очередь следует указать на массовое усыхание березняков. Ослабленные жарой и засухой деревья в 2011 г. оказались поражены мокрой водяной, а в 2012 г. в основном погибли. Наименее устойчивыми к болезни оказались насаждения старше 30 лет. Молодняки практически не пострадали.

Влияние жары и засухи оказало негативное воздействие на насаждения сосны. Оно начало проявляться в 2011 г. Однако особенно заметным оно стало летом 2012 г. Началась гибель групп рядом стоящих деревьев. Болезнь проявлялась в усыхании хвои на верхушках побегов. Оно заканчивалось полной потерей фотосинтетического аппарата и гибелью дерева. В 2011 г. этот процесс отмечался только в насаждениях старше 30 лет. В 2012 г. он начал проявляться и в молодняках. В 2013 г. поражённые деревья в основном были убраны в процессе санитарных рубок, и дальнейшее усыхание древостоев приостановилось.

Состояние популяции дуба черешчатого за период наблюдений на изучаемой территории, напротив, улучшилось. Существенно увеличилось количество подроста и улучшилось его жизненное состояние. Благодаря глубокой корневой системе дуб меньше страдает от недостатка влаги, чем другие лиственные породы. Жара и засуха препятствуют развитию гриба мучнистой росы, от которого во влажные годы

гибнет большая часть подроста. Серия сухих и тёплых лет первого десятилетия XXI в. оказалась благоприятной для дуба черешчатого.

Достаточно чёткая тенденция прослеживается в плане увеличения численности подроста клёна платановидного, бересклета бородавчатого и жимолости лесной (*Lonicera xylosteum*). Это связано, в первую очередь, с улучшением светового режима в результате усыхания деревьев берёзы.

Жара и засуха 2010 г. не оказала негативного влияния на культуры ели в возрасте до 30 лет. В посадках старше этого возраста наблюдается усыхание групп рядом стоящих деревьев.

На изучаемой территории произрастает восемь видов растений, занесённых в Красную книгу Пензенской области (2002). Это гроздовник полулунный (*Botrychium lunaria*), дифазиаструм сплюснутый (*Diphasiastrum complanatum*), ковыль перистый (*Stipa pennata*), касатик безлистный (*Iris aphylla*), льнянка дроколистная (*Linaria genistifolia*) и перловник трансильванский (*Melica transsilvanica*). За время наблюдений состояние их популяций остаётся в неизменном состоянии. Лишь у последнего вида наметилась чёткая тенденция к расширению местообитаний за счёт заселения вырубок.

Обсуждение результатов исследований

Сосново-широколиственные леса, являющиеся коренным типом лесной растительности в районе исследований, сильно изменены рубками. В результате естественного лесовозобновления на их месте сформировались вторичные типы леса, представленные преимущественно лиственными насаждениями из липы, клёна, осины и берёзы с незначительными участками дуба. Широко распространены также культуры сосны и ели. В отличие от естественных климаксовых сообществ, вторичные типы леса и лесные культуры менее устойчивы к неблагоприятным факторам окружающей среды, в связи с чем в них ярко выражены динамические процессы. Например, в результате аномально жаркой и сухой погоды летом 2010 г., повлекшей за собой распространение болезней и вредителей, существенно сократилась численность берёзы повислой и сосны обыкновенной. В результате усыхания старых деревьев изменился световой режим, что оказало благоприятное влияние на развитие подроста дуба, клёна и др. Это в дальнейшем отразится на составе лесообразующих пород в районе исследований. Описанные выше измене-

ния проявлялись не только в ЗЗМ, но и в других лесных массивах, удалённых от объекта УХО. Поэтому можно с полной ответственностью утверждать, что он не оказывает негативного влияния на прилегающие лесные массивы. Это подтверждается и тем, что популяции редких растений, распространённых в ЗЗМ объекта, находятся в стабильном состоянии.

Литература

1. Нешатаев Ю.Н. Методы анализа геоботанических материалов. Л. 1987. 192 с.
2. Маевский, П.Ф. Флора средней полосы европейской части России. 10-е изд. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2006. 600 с.
3. Сацердатов Б.П. Растительность заповедного участка «Сосновый бор» Куйбышевского государственного заповедника // Труды Куйбышевского государственного заповедника. М. 1939. 213 с.
4. Иванов А.И., Новикова Л.А., Чистякова А.А. Степные и лесостепные памятники природы бассейна

р. Суры в Пензенской области // Устойчивое развитие административных территорий и лесопарковых хозяйств. 2002. С. 131–137.

5. Иванов А.И. Проблема деградации природных биогеоценозов и сокращения биоразнообразия лесостепных районов Европейской части России. // Эколого-экономическое развитие России (анализ и перспективы). М. 2007. С. 114–121.

6. Иванов А.И., Власов А.С., Власова Т.Г., Сашенкова С.А. Древесные растения Пензенской области: монография. Пенза: РИО ПГСХА, 2012. 264 с.

7. Иванов А.И., Чистякова А.А., Новикова Л.А. Особо охраняемые природные территории Пензенской области. Пенза. 2008. 32 с.

8. Солянов А.А. Растительный покров // Природа Пензенской области. Пенза: Приволж. кн. изд-во, 1970. С. 129–177.

9. Иванов А.И., Панкратов В.М. Обследование и экологическая реабилитация мест прежнего уничтожения химического оружия на территории Пензенской области. Пенза. 2006. 75 с.

УДК 504.453/4.054

Комплексная оценка экологического состояния водотоков вблизи объекта по уничтожению химического оружия в г. Почеп (Брянская область)

© 2013. Л. В. Коннова, к.б.н., инженер-лаборант,
Региональный центр государственного экологического контроля
и мониторинга по Брянской области,
e-mail: lykonnova@list.ru

Представлены результаты гидрохимических и гидробиологических исследований рек Судость, Рожок, Семчанка и Коста (Брянская область). Впервые изучен таксономический состав макрозообентоса исследованных рек, включающий 72 вида и таксона рангом выше вида. Рассчитаны индексы загрязнения рек по гидрохимическим показателям. Дана оценка экологического состояния рек на основе видового состава и структурных характеристик сообществ макрозообентоса.

The results of hydrochemical and hydrobiological research of the rivers Sudost, Rozhok, Semchanka and Costa (Bryansk region) are given. The characteristics of macrozoobenthos species composition is given for the first time, that includes 72 species and taxa. Pollution indexes are calculated on the basis of hydrochemical characteristics for these rivers as well. The ecological assessment of condition of the rivers is given grounded on the species composition and structural characteristics of macrozoobenthos communities.

Ключевые слова: реки, макрозообентос, видовой состав, индексы загрязнения, оценка качества, экологическое состояние

Keywords: rivers, macrozoobenthos, species composition, pollution indexes, quality assessment, ecological condition

Введение

Оценка экологического состояния водных экосистем вблизи объекта по уничтожению

химического оружия (ОУХО) крайне важна, поскольку данный объект является зоной повышенной опасности. Комплексный подход в исследовании водотоков, включающий в себя

и гидрохимический, и гидробиологический анализ с акцентом на характеристику сообществ макрозообентоса, позволят получить адекватную оценку их состояния и спрогнозировать необходимые мероприятия по охране и рациональному использованию гидробиоценозов. Целью этого является сохранение биоразнообразия и устойчивости лотических экосистем.

Объект по уничтожению химического оружия располагается на водоразделе бассейнов р. Рожок, а также её притока – реки Семчанка. Данные водотоки относятся к категории малых рек, которые требуют особо пристального внимания, поскольку они являются начальными звеньями гидрографической сети, формирующей более крупные реки (в нашем случае – это река Судость). К тому же они наиболее чутко реагируют на воздействия различного рода. Это как прямое (водозабор, сброс) так и косвенное (динамические процессы на водосборной площади) влияние [1].

Нами были проведены исследования водотоков (Судость, Рожок, Семчанка, Коста) на основе характеристик сообществ макрозообентоса, поскольку донные организмы являются наиболее объективным показателем в оценке состояния рек [2 – 7].

В ходе анализа структуры сообществ макрозообентоса выделяют значительное количество индикаторов состояния водных объектов, играющих определяющую роль при проведении мониторинговых исследований и прогнозировании многолетних изменений «здоровья» водных экосистем [8, 9].

Цель работы – оценка экологического состояния водотоков на основе характеристик сообществ макрозообентоса вблизи ОУХО г. Почеп.

Материалы и методы

Физико-географическая характеристика района исследования. Территория Почепского района расположена в географическом

центре Брянской области, в юго-западном направлении от областного центра г. Брянска на расстоянии 75 км. Это центр Русской платформы, которая является основой Восточно-Европейской равнины. Географическая широта 52°56' градусов, географическая долгота 33°27' градусов. По его территории с северо-востока на юго-запад протекает река Судость и почти пополам разделяет район.

По геоморфологическим условиям и геологическому строению относится к инженерно-геологической области аллювиально-флювиогляциальной Приднепровско-Придеснинской равнины. Моренная равнина донского оледенения представлена плоской, в отдельных местах холмистой или пологоволнистой среднерасчленённой равниной. Абсолютные отметки поверхности 220–270 м. Преобладающий состав покровных отложений – суглинки лесовидные, тонкие однородные, известковистые, пористые, с редкими линзами песков.

Климат района умеренно-континентальный с достаточным увлажнением, с умеренно холодной зимой и относительно тёплым летом.

Нами были исследованы 4 реки: Судость (станция № 110), Рожок (станция № 78), Коста (станция № 111) и Семчанка (станция № 142).

По своему режиму и источникам водного питания исследованные реки относятся к типу равнинных водотоков, преимущественно снегового питания, характеризуются высоким продолжительным весенним половодьем и низким стоянием уровня в летний и зимний периоды.

Основные гидролого-гидрографические характеристики данных водотоков приведены в таблице 1.

Материалом для работы послужили данные исследований макрозообентоса (май – июль 2013 г.) рек Судость, Рожок, Семчанка и Коста. Отбор проб бентоса осуществляли на 4-х станциях (рис. 1), расположенных в литорали и медиале. Одновременно на этих же точках измеряли гидрологические показатели рек

Таблица 1
Гидролого-гидрографические характеристики рек в местах отбора проб (май – июль 2013 г.)

Показатели	Станции наблюдений			
	78	110	111	142
Ширина, м	4,0	7,0	3,0	2,0
Глубина, см	100	170	120	50
Скорость течения, м/с	0,35	0,4	0,4	0,25
T°С	+17	+24	+23	+20
Тип грунта*	ЧИ	ЗП	ЗП	П

Примечание: * – П – песок, ЧИ – чёрный ил, ЗП – заиленный песок.

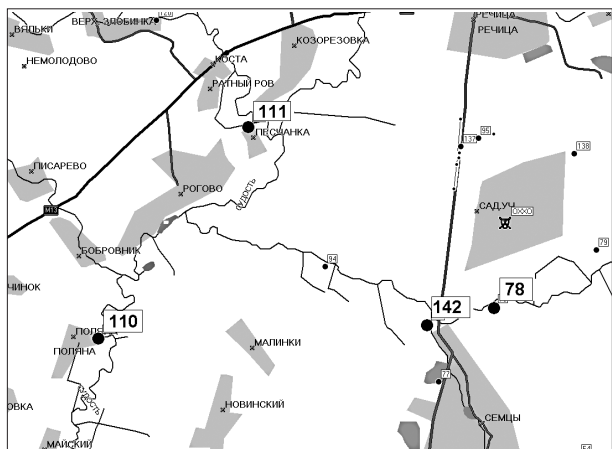


Рис 1. Карта-схема района исследований с указанием станций отбора проб
 ● – обозначены станции отбора проб на исследованных водотоках: №110 – р. Судость, №111 – р. Коста; №78 – р. Рожок, №142 – р. Семчанка

и осуществляли отбор воды для последующего гидрохимического анализа, что позволило получить интегральные характеристики водных экосистем, сформировавшихся под влиянием всей совокупности факторов и особенностей их водосборных территорий.

Всего отобрано 24 качественных и 15 количественных проб. Образцы макрозообентоса отбирали гидробиологическим скребком (длина ножа 25 см, протяжение скребка 1 м) и путём смыва организмов с камней с учётом площади их проекции и расчёта количества собранного гидробиологического материала на 1м² площади дна.

Отобранный грунт промывали через сито (капроновый газ № 21) с размером ячеек 300–310 мкм и фиксировали 4% раствором формалина. Моллюсков фиксировали в 70% спирте.

Организмы из остатков грунта выбирали живыми. Камеральную обработку собранного материала осуществляли по общепринятым методикам [10, 11]. Отобранные организмы разбивали на группы и определяли с помощью бинокля и микроскопа в лабораторных условиях до вида (в некоторых случаях – до группы видов или рода) [12 – 16]. При определении видов группы хирономид были использованы определители [17 – 22] и статьи зарубежных и отечественных авторов.

Для анализа полученных данных и характеристики сообществ макрозообентоса были использованы следующие показатели: численность (экз./м²), биомасса (г/м²), число видов гидробионтов, индекс видового разнообразия Шеннона [23], олигохетный индекс Пареле, биотический индекс Вудивисса [24], индекс

Балушкиной [25], интегральный индекс экологического состояния (ИИЭС) [26].

Гидрохимические показатели (солевой состав, биогенные и органические вещества), а также физико-химические параметры измерялись в соответствии с общепринятыми методическими указаниями [27, 28].

Для гидрохимической характеристики рек использовались следующие параметры: рН, раствор. О₂, органическое вещество (по БПК, по ХПК), минеральные формы азота (NO₂), фосфат-ионы (PO₄³⁻), общее железо.

Аналитическая обработка образцов воды произведена аккредитованной в Центральной экоаналитической лаборатории Регионального центра государственного экологического контроля и мониторинга по Брянской области.

Результаты и их обсуждение

Гидрохимическая характеристика водотоков. Водородный показатель среды (рН) за период исследования изменялся в пределах от 6,2 до 8,2, что позволяет отнести воду данных рек к классу «нейтральные», или «слабощелочные» (табл. 2).

Газовый режим довольно благоприятен для гидробионтов. Степень насыщения воды кислородом составила 50–75%.

Несомненно, важными показателями качества вод и функционирования речной экосистемы являются такие показатели, как БПК₅ (биохимическое потребление кислорода за 5 дней) и ХПК (химическое потребление кислорода).

По данным веществам выявлено повсеместное превышение нормативного уровня ПДК_{р.к.}. Концентрация лабильной фракции органического вещества (по БПК₅) достигает наиболее высокой отметки в водах реки Семчанка, 4,5 мг/дм³ (2,3 ПДК), и реки Коста, 5,1 мг/дм³ (3,5 ПДК).

Содержание органического вещества (по ХПК) также было достаточно высоким. Особенно в реках Рожок и Семчанка, где концентрация этих загрязняющих веществ достигала 42,2 и 51,5 мг/дм³ соответственно (2,8–3,4 ПДК) (табл. 2).

Несомненно, повышенное содержание органических веществ – результат антропогенного влияния. Это прежде всего поступление загрязняющих веществ с водосборной территории (смыв с сельхозугодий, выпас скота).

Содержание общего железа на исследуемых реках составило 1,5–2 ПДК (табл. 2). Повсеместное превышение общего железа явля-

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

ется естественным для водотоков Брянской области.

Из биогенных веществ высокие концентрации характерны для нитритного азота и фосфатного фосфора. Рост концентрации биогенных элементов может привести к частичной или полной деградации водных экосистем [29, 30].

Они наряду с абиотическими факторами (гидрологические, климатические) в значительной мере определяют развитие фитопланктона и трофический статус реки.

Содержание нитритного азота в водных объектах – важный санитарный показатель, повышенное его содержание указывает на усиление процессов разложения органических остатков и загрязнении водоёмов. Пре-

вышение данного вещества было отмечено во всех реках (0,08–0,09 мг/дм³), что составляет 4–4,5 ПДК_{р.х.}.

Содержание фосфатного фосфора колебалось в пределах от 0,4 до 0,6 мг/дм³, что в 2–3 раза превышает установленную норму ПДК для рыбохозяйственных водотоков. Наибольшее значение данного показателя 0,6 мг/дм³ было выявлено в реке Семчанка (табл. 2).

Для более полной гидрохимической оценки исследуемых водотоков нами был рассчитан индекс загрязнения вод (ИЗВ). Расчёт вели по шести показателям. Это растворённый кислород, биохимическое потребление кислорода (БПК₅), водородный показатель (рН), нитритный азот, фосфатный фосфор и общее железо (табл. 3).

Таблица 2

Физико-химические характеристики исследованных водотоков (май – июль 2013 г.)

Загрязняющие вещества, мг/дм ³	ПДК _{р.х.}	Реки			
		Судость	Рожок	Семчанка	Коста
рН	6,5–8,5	6,2	8,2	7,4	7,2
O ₂ , мг/дм ³	не менее 4 мг O ₂ /дм ³	7,9	8,0	8,3	8,5
БПК ₅	1,9–2,0	3,0	3,5	4,5	5,1
ХПК	15	21,6	42,2	51,5	22,3
N/NO ₂ ⁻	0,02	0,09	0,08	0,09	0,09
PO ₄ ³⁻	0,05–0,2	0,3	0,4	0,6	0,35
Fe _{общ.}	0,1	0,15	0,15	0,2	0,13

Таблица 3

Оценка качества исследованных водотоков по ИЗВ (май – июль 2013 г.)

Река	ИЗВ	Тип воды	Класс качества
Судость	1,6	умеренно-загрязнённые	III
Рожок	1,8	умеренно-загрязнённые	III
Семчанка	2,1	загрязнённые	IV
Коста	1,4	умеренно-загрязнённые	III

Примечание: ОВ – органические вещества.

Таблица 4

Таксономический состав исследованных водотоков (май – июль 2013 г.)

Таксон	Реки				Суммарное число видов
	Судость	Рожок	Семчанка	Коста	
Mollusca	5	5	4	5	8
Oligochaeta	2	6	5	4	8
Crustacea	1	1	–	1	2
Plecoptera	–	–	–	1	1
Ephemeroptera	3	4	1	4	7
Trichoptera	1	3	1	1	4
Odonata	3	2	5	2	8
Heteroptera	3	3	–	2	4
Hirudinea	–	1	1	–	2
Coleoptera	2	–	1	1	2
Chironomidae	17	4	7	12	26
Всего: 72	37	28	24	33	72

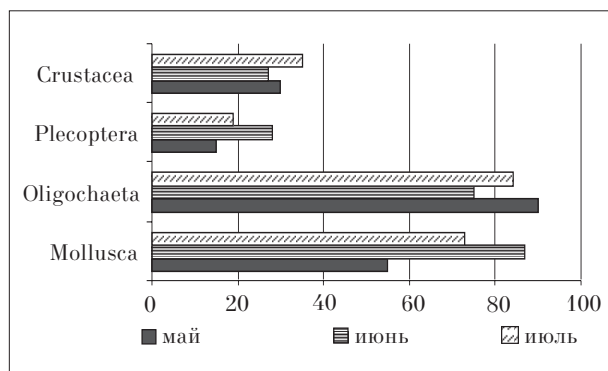


Рис. 2. Частота встречаемости основных групп макрозообентоса исследованных рек (май – июль 2013 г.)

Таксономический состав макрозообентоса. В составе макрозообентоса исследованных рек было зарегистрировано 72 вида и таксона рангом выше вида.

Наибольшее таксономическое богатство характерно для двукрылых – 26 видов и форм, представленных личинками хирономид. Моллюски, олигохеты и стрекозы представлены 8 видами, подёнки – 7 видами, 4 вида – ручейников и клопов, по 2 вида ракообразных, пиявок и жуков и 1 вид веснянок. Наибольшее число видов характерно для реки Судость, где было найдено 37 видов (табл. 4).

Причём хирономиды здесь широко представлены. Выявлено 17 видов и форм личинок хирономид, среди которых встречены реофильные виды, предпочитающие чистые водотоки.

Это *Diamesa insignipes* и *Prodiamesa olivacea*. В реке Коста также личинки хирономид довольно многочисленны и представлены 12 видами.

Некоторые организмы были зарегистрированы практически повсеместно. Среди моллюсков – это *Sphaerium corneum* и *Lymnaea stagnalis*. Частота встречаемости 87% (рис. 2).

Олигохеты представлены эврибионтами *Limnodrilus hoffmeisteri* и *Lumbriculus variegatus*, которые массово встречены в реках Судость, Семчанка и Коста. Доля их составляет до 90%.

Веснянки, предпочитающие чистые водотоки, были выявлены только в реке Коста

и представлены лишь 1 видом *Leuctra fusca* с частотой встречаемости 28%. Ракообразные немногочисленны (35%) (рис. 2). Отдельные виды были специфичны только для одного определённого водотока. Например, стрекозы *Aeschna viridis* и *Stylurus flavipes* были найдены в реке Семчанка. А охраняемый вид *Anax imperator* был отмечен только в водах реки Рожок. Среди пиявок крупный экземпляр *Hirudo medicinalis* встречался лишь в реке Семчанка. Жуки *Hydrobius fuscipes* и хирономиды *Diamesa sp.* и *Diamesa insignipes* выявлены лишь в реке Судость. Наибольшее число видов, отмеченное для реки Судость, по-видимому, объясняется обогащением реки биогенными элементами, привносимыми притоками.

Структурные показатели донных сообществ. Максимальная численность донных организмов за период исследований была отмечена в реке Судость и составила 934 экз./м², минимальная – в реке Коста 674 экз./м² (табл. 5).

По биомассе лидирующее положение занимает также река Судость. Значение биомассы достигает 1,01 г/м², тогда как минимальное значение биомассы было зафиксировано для реки Семчанка, значение которой составило 0,74 г/м² (табл. 5).

На всех четырёх водотоках по численности лидируют личинки хирономид, а по биомассе в реках Судость, Рожок и Коста преобладают моллюски (рис. 3 А, Б).

В реке Семчанка основную биомассу составляют олигохеты, тогда как доля моллюсков не велика и составляет всего 0,17 г/м² (рис. 3Б). Поэтому суммарная биомасса ниже, чем в других исследованных водотоках.

Качество вод. Для оценки экологического состояния исследуемых водотоков был проведён анализ различных индексов (метрик), широко используемых для оценки качества вод и экологического состояния водных объектов Европейской части России [31].

Качество вод исследованных водотоков согласно индексу Пареле соответствует III классу вод «загрязнённая» (табл. 6).

Таблица 5
Количественные показатели макрозообентоса исследованных рек (май – июль 2013 г.)

Показатели	Реки			
	Судость	Рожок	Семчанка	Коста
Численность, тыс. экз./м ²	9,34	6,91	6,77	6,74
	0,16–5,78	0,27–2,51	0–1,86	0,24–2,12
Биомасса, г/м ²	1,01	1,23	0,74	0,93
	0,01–0,5	0,02–0,7	0,01–0,23	0,009–0,2

Примечание: над чертой – общая численность и общая биомасса, под чертой – минимальное и максимальное значения.

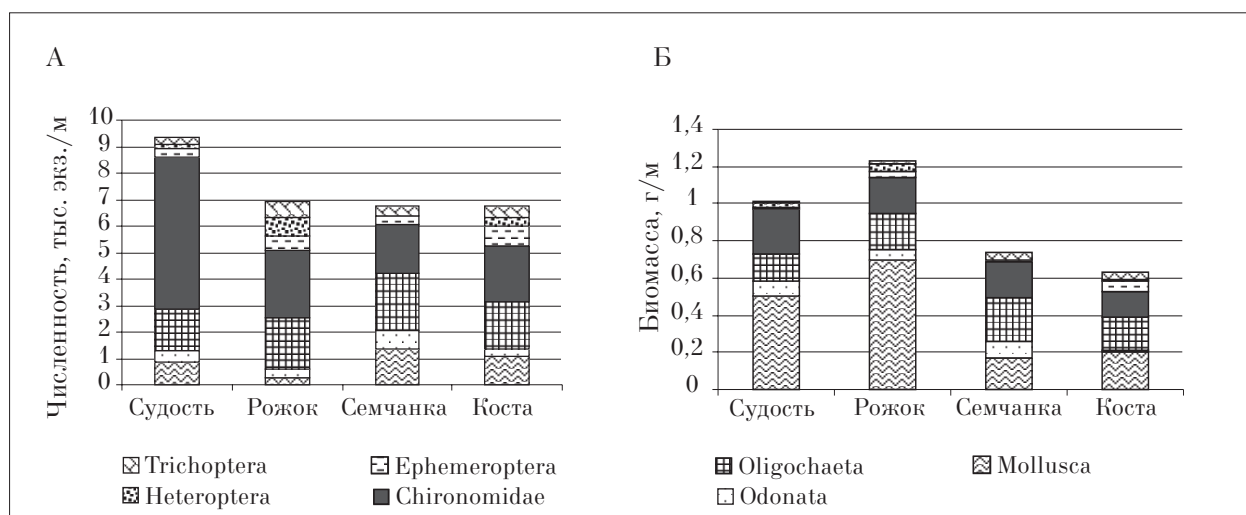


Рис. 3. Распределение численности (А) и биомассы (Б) таксономических групп макрозообентоса на исследуемых реках (май – июль 2013 г.)

Таблица 6

Основные гидробиологические показатели, определяющие качество вод (май – июль 2013 г.)

Река	D		BI		H		K _{ch}		ИИЭС	
Судость	0,71±0,2	III	6	II	2,1±0,2	III	2,3±0,7	II	2,9±0,05	зона относительного экологического благополучия
Рожок	0,55±0,5	III	6	III	1,6±0,1	III	3,5±0,2	II	2,4±0,1	зона экологического кризиса
Семчанка	0,72±0,9	III	5	III	1,3±0,8	III	4,1±0,8	II	2,5±0,05	зона экологического кризиса
Коста	0,65±0,4	III	6	III	1,8±0,4	III	1,9±0,14	II	2,7±0,2	зона относительного экологического благополучия

Примечание. Классы качества вод: I – очень чистые, II – чистые; III – загрязнённые, IV – грязные; D – индекс Пареле, BI – биотический индекс Вудивисса, H – индекс видового разнообразия Шеннона (бит/экз.), K_{ch} – хирономидный индекс Балушкиной, ИИЭС – интегральный индекс экологического состояния водных экосистем.

Биотический индекс Вудивисса имел невысокое значение на протяжении всего периода исследований и не поднимался выше 6, что позволяет отнести данные водотоки по этому индексу к III классу «загрязнённая».

Показатель хирономидного индекса Балушкиной на всех реках не опускался ниже 1,9 и соответствовал II классу качества, согласно этому индексу вода – «умеренно-загрязнённая».

Показатель индекса Шеннона имел довольно низкие значения и изменялся в пределах от 1,3 (р. Семчанка) до 2,1 (р. Судость), что характеризовало воду исследуемых рек, как «загрязнённая» (III класс качества).

Используемый нами интегральный индекс экологического состояния (ИИЭС), впервые предложенный ранее для равнинных малых и средних рек Волжского бассейна [32], модифицирован нами с применением региональных загрязняющих ингредиентов и их пара-

метров. Были рассчитаны числовые значения данного показателя для исследуемых водотоков, которые варьировали в пределах от 2,4 до 2,9 (табл. 6). Согласно данным значениям исследованные реки были отнесены к зоне экологического кризиса.

Заключение

В результате проведённого комплексного анализа исследованных лотических экосистем, имеющих сходный характер воздействия природных и антропогенных факторов, было установлено, что основными загрязняющими веществами данных водотоков являются органические вещества (по уровню БПК₅ и ХПК), нитритный азот, фосфатный фосфор и общее железо, которые, несомненно, оказывают влияние на формирование сообществ макрозообентоса.

Таксономический состав бентосных организмов за период исследований был невысоким и составил 72 вида и формы рангом выше вида, максимальное количество видов из которых составили двукрылые, представленные личинками хирономид. Ручейники, веснянки и ракообразные, предпочитающие чистые проточные водотоки, были немногочисленны. Индекс видового разнообразия (Шеннона) имел также невысокое значение, максимальное у реки Судость 2,1 экз./бит, и соответствовал III классу качества вод.

Показатели численности и биомассы имели невысокое значение. Наибольшее значение данных показателей отмечено для реки Судость – 934 экз./м² и 1,01 г/м² соответственно.

Что касается качества вод исследованных водных объектов, то, как по гидрохимическому показателю качества вод (ИЗВ), так и по гидробиологическим индексам исследованные реки отнесены к III классу качества – «загрязнённые».

Следует отметить, что выявленный класс качества вод исследованных водотоков объясняется прежде всего повышенным содержанием органических веществ и биогенных элементов. Однако это не связано с деятельностью ОУХО, а объясняется попаданием данных загрязняющих веществ в водные экосистемы с водосборной территории (сельскохозяйственные, хозяйственно-бытовые стоки, а также выпас скота). Кроме того, бытовой мусор, присутствующий в реках, стимулирует аккумуляцию наносов и изменение русла. Все эти факторы перекрывают по своей силе действие естественных природных сил по самовосстановлению водной экосистемы реки.

Литература

1. Авакян А.Б., Широков В.М. Рациональное использование и охрана водных ресурсов. Екатеринбург: Виктор, 1994. 320 с.
2. Винберг Г.Г., Алимов А.Ф., Балущкина Е.В. Опыт применения разных систем биологической индикации загрязнённых вод // Научные основы контроля качества вод по гидробиологическим показателям: Тр. сов.-англ. семинара. СПб.: Гидрометеоздат, 1977. С. 124–131.
3. Экологическое состояние бассейна р. Чапаевка в условиях антропогенного воздействия (Биологическая индикация). Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской области. Вып. 3. / Под ред. Т.Д. Зинченко и Г.С. Розенберга. Тольятти.: ИЭВБ РАН, 1997. 337 с.
4. Баканов А.И. Использование зообентоса для мониторинга пресноводных водоёмов (обзор) // Биология внутренних вод. 2000. № 1. С. 68–82.
5. Балущкина Е.В. Структура сообществ донных животных и оценка экологического состояния р. Ижоры по структурным характеристикам донных животных в разные годы // Биология внутренних вод. 2002. № 4. С. 61–68.
6. Семенченко В.П. Принципы и системы биоиндикации текучих вод. Минск: Орех, 2004. 125 с.
7. Биоиндикация экологического состояния равнинных рек / Под ред. О.В. Бухарина, Г.С. Розенберга. М.: Наука, 2007. 403 с.
8. Финогенова Н.П., Алимов А.Ф. Оценка степени загрязнения вод по составу донных беспозвоночных // Методы биологического анализа пресных вод. Л.: Гидрометеоздат, 1976. С. 121.
9. Голубков С.М. Влияние антропогенных факторов внешней среды на структурно-функциональную организацию речных экосистем // Малые реки: Современное экологическое состояние, актуальные проблемы.: Тез. докл. Междунар. науч. конф. Тольятти. 2001. С. 60.
10. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоздат, 1992. 318 с.
11. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоёмов. М.: Наука, 1975. 240 с.
12. Определитель пресноводных беспозвоночных Европейской части СССР (планктон и бентос). Л.: Гидрометеоздат, 1977. 512 с.
13. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Т. 3. Паукообразные. Низшие насекомые / Под общ. ред. С.Я. Цалолихина. СПб.: ЗИН РАН, 1997. 439 с.
14. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Т. 4. Высшие насекомые. Двукрылые / Под общ. ред. С.Я. Цалолихина. СПб.: ЗИН РАН, 1999. 998 с.
15. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Т. 5. Высшие насекомые / Под общ. ред. С.Я. Цалолихина. СПб.: Наука, 2001. 836 с.
16. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Т. 6. Моллюски, Полихеты, Немертины. СПб.: Наука, 2004. 528 с.
17. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсемейств Orthocladinae фауны СССР (Diptera, Chironomidae = Tendipedidae). Л.: Наука, 1970. 344 с.
18. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсемейств Podonominae и Tanipodinae фауны СССР (Diptera, Chironomidae = Tendipedidae). Л.: Наука, 1977. 154 с.
19. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсемейств Chironominae фауны СССР (Diptera, Chironomidae = Tendipedidae). Л.: Наука, 1983. 296 с.
20. Cranston P.S. A key to larvae of the british // Freshwater biological association scientific publication. 1982. № 45. 152 p.
21. Hirvenoja M. Revision der Gattung Cricotopus var Wulp und ihrer Verwandten (Diptera, Chironomidae) // Ann. Zool. Fennici. 1973. V. 10. № 1. 363 p.

22. Wiederholm T. (Ed.) Chironomidae of Holarctic region: Keys and diagnoses. Part 1. Larvae // *Entomol. Scand.* 1983. Suppl. 19. P. 19–457.
23. Shannon C.E., Weaver W. The mathematical theory of communication. – Urbana. Univ of Illinois. Press. 1949. 117 p.
24. Woodiwiss F. S. *Chemistry and Industry.* 1964. V. 49. № 3. P. 417–454.
25. Балущкина Е.В. Хирономиды как индикаторы степени загрязнения воды // *Методы биологического анализа пресных вод.* Л.: Гидрометеоздат, 1976. С. 106–118.
26. Зинченко Т.Д., Выхристюк Л.А., Шитиков В.К. Методологический подход к оценке экологического состояния речных систем по гидрохимическим и гидробиологическим показателям // *Известия СНЦ РАН.* 2000. Т. 2. № 2. С. 233–243.
27. Савченко П.С., Дятловицкая Ф.Г., Ярошенко В.А. Методы химического и микробиологического анализа воды. Киев: Госмедиздат УССР, 1961. 355 с.
28. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 444 с.
29. Самарина В.П. Пространственно-временная изменчивость биогенных веществ в воде р. Оскол // *Водные ресурсы.* 2008. Т. 35. № 3. С. 364–369.
30. Особенности пресноводных экосистем малых рек Волжского бассейна / Под ред. Г.С. Розенберга, Т.Д. Зинченко. Тольятти: Кассандра, 2011. 322 с.
31. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. Тольятти: Изд-во Самар. НЦ РАН, 2003. 463 с.
32. Гелашвили Д.Б., Зинченко Т.Д., Выхристюк Л.А., Карандашова А.А. Интегральная оценка экологического состояния водных объектов по гидрохимическим и гидробиологическим показателям // *Изв. Самар. НЦ РАН.* Т. 4. № 2. 2002. С. 270–279.

Селен в природной воде. Нахождение оптимальных концентраций

© 2013. С. Н. Курсков, к.х.н., в.н.с., О. Ю. Растегаев, д.х.н., начальник отдела,
Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,
e-mail: ecovector@sar-ecoinst.org

В статье представлены сведения по наличию селена в различных природных минеральных и органических системах. Особое внимание уделено масс-спектрометрическому методу исследования селена в воде, продуктах питания и в организме человека. Обсуждаются оптимальные концентрации селена.

The article presents the data on presence of selenium in different natural and organic systems. Special attention is paid to the mass-spectrometric method of selenium research in water, food and a human organism. We discuss the optimal concentrations of selenium.

Ключевые слова: селен, эссенциальность, природная вода,
биологические объекты, предельно-допустимая концентрация

Keywords: selenium, essentiality, natural water,
biological objects, maximum allowable concentration

Селен и его биологические функции

Селен (Se) – 34-й элемент Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, является химическим «двойником» серы. Se, так же как и сера, образует неорганические соединения, в которых проявляет разную степень окисления: -2 (селениды), +4 (селениты), +6 (селенаты). В природной воде Se существует в этих трёх степенях окисления.

Общеизвестно, что Se – важный антиоксидант, поэтому может служить агентом, способствующим детоксикации реакционноспособных производных кислорода в организме. Также, наряду с антиоксидантным действием, ряд селеноэнзимов обладает и другими видами биологической активности. Например, защита организма от воздействия соединений ртути, кадмия, мышьяка, теллура, свинца, меди [1]. Se нейтрализует токсическое действие этих элементов.

Очень важной функцией Se является его профилактическая роль, в частности, в снижении возникновения и развития рака мочевого пузыря, лёгких, желудочно-кишечного тракта, развитии коронарных заболеваний, уменьшении частоты пороков в развитии эмбрионов, вызванных мышьяком.

Se активно противостоит таким болезням, как инсульт, инфаркт, сахарный диабет, гипертония, бронхиальная астма, гепатит, СПИД, и многим другим патологиям человека.

Se препятствует процессам старения организма, повышает иммунитет.

Биодоступность селена и его соединений

Доказано, что элементарный Se неактивен и не оказывает заметного биологического воздействия на человека; селенат усваивается на 22% лучше, чем селенит, а биодоступность селеносодержащих аминокислот сравнима с таковой у селенита [2].

Плохой биодоступностью обладает Se, содержащийся в мясе, рыбе, продуктах переработки сои и гороха.

Естественно, биодоступность Se водных источников, которые содержат в основном селенаты и селениты, выше, чем у продуктов питания и производимых БАДов. Высокая биодоступность Se водных источников, с одной стороны, явление положительное при малых и оптимальных концентрациях, вместе с этим при больших концентрациях Se вода может оказывать токсическое действие, что ещё раз подтверждает необходимость точного определения Se в питьевых водах.

Потребность человека в селене

Определение точного безопасного и достаточного уровня потребления Se человеком является важной и сложной задачей не толь-

ко для химии, биологии и медицины, но и для экологии, поскольку диапазон концентраций Se между безопасным и достаточным потреблением весьма узок. Ещё в конце XX века безопасный и достаточный уровень суточного потребления Se был определён и ограничен диапазоном 50–200 мкг. Данный интервал рассчитан по результатам экспериментов, согласно которым большинству млекопитающих для нормального развития требуется около 0,1 мкг Se в 1 г сухой массы пищи. Экстраполяция этих данных на человека, потребляющего около 500 г сухих продуктов в день, даёт нижний безопасный и достаточный предел потребления Se – 50 мкг [3].

Границы области дефицита у человека начинаются от предельно низких значений до 16–21 мкг/сут. Согласно ФАО-ВОЗ, истинно безопасным уровнем потребления Se является приём для взрослых мужчин 40 мкг/сут. Другая методология основана на расчётах Food and Drug Administration правительства США, по этой методике – 70 мкг/сут для взрослых мужчин и 55 мкг/сут – для женщин.

Верхняя граница области безопасного потребления Se определяется на основании эпидемиологических наблюдений за населением избыточных по уровню Se регионов. Было показано, что в ряде мест Латинской Америки при уровнях потребления Se в пище до 400 мкг/сут, каких-либо выраженных неблагоприятных последствий не происходило. Поэтому величина 400 мкг/сут принимается многими исследователями за верхнюю границу области безопасного применения.

В Англии максимально безопасным уровнем потребления Se из любых источников для взрослых мужчин считается доза 450 мкг/сут. В США максимально допустимым уровнем потребления Se признана величина 200 мкг/сут. В Финляндии, имеющей более весомый опыт использования селенсодержащих БАДов и удобрений, принят уровень потребления Se, отвечающий физиологической потребности, а именно 120 мкг/сут. Исследования, проведённые в Китае, Новой Зеландии и США, позволили выявить интервал суточных доз – 9–80 мкг, при котором баланс Se сохраняется [4]. Определён средний интервал величины потребления Se человеком от 20 до 300 мкг/сут, а с учётом эндемичных районов мира этот интервал расширяется до 11–5000 мкг/сут.

Продолжительность жизни и частота возникновения опухолей у облучённых животных зависели от дозы Se, наиболее значимый эффект дозы Se был выявлен для кры-

сы – 30 мкг/сут, в то время как меньшая или большая дозы Se были менее эффективными.

Селен в продуктах питания и природной воде

Наше время характеризуется интенсивным ростом внимания населения к проблемам питания. Это стимулирует решение проблем со стороны науки от экологии и медицины до фундаментальных – биологии, химии, физики [5]. В России в последнее время замечен дефицит не только витаминов, но и ряда микроэлементов в питании, что приводит к развитию многих заболеваний. Одной из основных причин ослабления организма к неблагоприятным факторам среды является недостаточная обеспеченность организма, прежде всего микроэлементами.

Дефицит Se у животных, птиц и человека проявляется в виде специфических селендефицитных заболеваний.

Глубокий дефицит Se у человека связывают с развитием болезни Кашина-Бека и болезни Кешана. Географическое распространение этой патологии однозначно коррелирует с особенностями геохимического статуса Se. В некоторых провинциях Китая распространены такие «селензависимые» болезни. Другой страной, поражённой дефицитом Se, являлась Финляндия до начала государственной программы обогащения почв Se.

В России случаи болезни Кешан отмечаются в Бурятии, Иркутской и Читинской областях, характеризуемых крайне низкими уровнями Se в почвах. А «субоптимальный» статус Se способен привести к снижению общей противоопухолевой, противомикробной резистентности организма и устойчивости к стрессам. В этих областях могут быть выявлены категории людей, обеспеченность которых Se оказывается значительно ниже среднего уровня.

Достаточно эффективно в последнее время проводятся исследования по определению и нахождению микроэлементов в продуктах питания и природной воде с использованием современных методов, таких как масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы, атомно-абсорбционного и нейтронно-активационного методов анализа [6–8].

Колебания содержания микроэлемента Se в продуктах питания достаточно широки, например: в пшенице (в зависимости от места произрастания) – 4–21400 мкг/кг; в мясных – 100–1500 мкг/кг; 10–300 мкг/кг в молочных продуктах.

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) веществ и химических элементов вводились как нормирующие показатели во многих странах. Единые ПДК были введены в своё время в СССР, а затем и в России. Если посмотреть в прошлое, то допустимое содержание Se в питьевых водах менялось не раз – ограничивалось ГОСТ 2874-73 «Вода питьевая» на уровне не выше 1 мкг/л. В последующих стандартах ПДК увеличена до значения 10 мкг/л. По ГОСТ 13273-88 в питьевых минеральных водах ПДК Se уже составляла 50 мкг/л. Такая же величина предусмотрена ДСТУ878-93 и ГСТУ42.10-02-96 в Украине. Эти концентрации считаются приемлемыми для природных, не подверженных загрязнению минеральных питьевых вод.

Специалисты ВОЗ рекомендуют употреблять с водой не более 10% Se от максимально допустимого уровня потребления, принятого для человека, – 200 мкг/сут. Если исходить из этой рекомендации, то понятно, что два литра воды в день с ПДК 10 мкг/л и дадут 20 мкг (искомые 10%). Но почему-то не учитывается, что большинство стран, в том числе и Россия, находятся в зоне с дефицитом селена в почве и соответственно в продуктах питания. Не понятна и рекомендация – 10% «водного» селена и не более того. При такой рекомендации, не получив необходимого селена с продуктами питания, нам не рекомендовано добирать недостающий селен из воды.

Необходимо отметить, что в России на сегодня приняты два значения ПДК в воде по Se: одно из которых задействовано в перечне рыбохозяйственных нормативов ПДК – 2 мкг/л, другой показатель – 10 мкг/л, определяет ПДК Se водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. В ряде европейских стран величина ПДК для Se – 10, а в США – 50 мкг/л. Хотя из научной литературы можно узнать, что диапазон концентраций Se в природных водах варьирует значительно – от сотых долей микрограмма в литре до 9000 мкг/л. Считается, и это оправдано, что большая часть природных источников бедна Se. Вероятно, это привело многих исследователей к выводу, что природная вода играет незначительную роль в формировании селенового статуса растений, животных и человека. Так, среднее содержание Se в речной воде определено в 0,2 мкг/л. В родниках, скважинах и солёных озёрах Se несколько больше [5].

Совершенно не ясны и практически не учтены в ПДК химических элементов последствия совместного воздействия на человека, а тем более

их токсичных соединений. А учесть все возможные комбинации совместного воздействия токсичных и эссенциальных элементов, находящихся в самых разных концентрациях, практически невозможно, поскольку достаточно изученными можно признать антагонистические взаимодействия Se с мышьяком, свинцом, оловом, теллуром, медью и цинком [5].

Концентрация Se в сыворотке крови человека ниже 45 мкг/л считается опасно низкой, т. к. это может провоцировать развитие опухолей у человека. А концентрация Se в питьевой воде выше 10 мкг/л считается опасной для потребления. Уже такое сравнение показывает, что ПДК Se в питьевой воде требует пересмотра в сторону повышения.

К сожалению, пока в России сложилась практика указывать на этикетках продаваемых минеральных вод только макроэлементы. А такие элементы, как бериллий, мышьяк, таллий, и ряд других, которые присутствуют в минеральных источниках иногда в количествах, превышающих их ПДК, не указываются на этикетках.

Можно констатировать, что в России имеются нормы ПДК для питьевой воды, и порой даже более жёсткие, чем в других странах, но этими нормативами «благополучно» пренебрегают, когда дело касается микроэлементов – опасных и эссенциальных.

Рынок и современные научные знания о питьевой воде и микроэлементах, присутствующих в ней, в России, по крайней мере, вошли в противоречие, и рынок «терпит» победу.

Всё это свидетельствует о низкой культуре в понимании важности знания минерального состава природных вод. Интерес населения к экологическим проблемам удовлетворяется таким нездоровым образом, что негативная или позитивная оценка даётся порой без каких-либо объяснений и ссылок на компетентные источники информации, научные исследования. Эта информация нервнует и вызывает ненужные стрессы у значительной части населения, следящей за своим здоровьем.

Токсичность селена

При всех положительных функциях Se для физиологии человека нельзя не сказать и о его токсичности.

Первые сведения о Se были связаны с проявлением его токсичности. Ещё в XIII веке, путешествуя по Тибету, Марко Поло писал об отравлении лошадей при поедании местной тра-

вы. А в XVI веке отравления человека и животных были отмечены в Колумбии.

Степень токсичности соединений Se в значительной мере коррелирует с их биодоступностью, наиболее опасны водорастворимые окисленные неорганические формы, менее токсичны – восстановленные малорастворимые формы Se. Хронический селеноз развивается при потреблении умеренно повышенного количества Se в течение нескольких недель или месяцев. В таких районах потребление составляет не ниже 5000 мкг/сут. Вместе с этим следует признать, что токсичность Se, находящегося в природных водах, должна зависеть не только от концентрации и степени окисления водорастворимых форм Se, но и от концентраций других элементов, находящихся в воде, и прежде всего серы, которая в природных водах находится в основном в виде сульфат ионов. Причём в природных водах соотношение S–Se, всегда показывает огромное преобладание S над Se. На один атом Se в воде приходится десятки тысяч атомов S – это тоже может играть важную роль в спасении человека от токсического действия Se.

К настоящему времени достаточно известными являются пары и триады Ca – (Sr – Ba), Zn – (Cd – Hg), S – Se.

В районах с повышенным содержанием в почвах Se, переходящего в растения, наблюдается специфическое отравление этим элементом (алкалоз). Однако внесение элементарной серы или сульфата кальция в почвы с тем же содержанием Se уменьшило содержание Se в выращенном на этих почвах зерне с 12000 до 4000 мкг/кг. А при концентрации в зерне Se около 12000 мкг/кг поедающие его животные через несколько месяцев погибали.

Таким образом, очень важным является относительное содержание S и Se в питьевой воде, т. к. одна и та же концентрация Se (при малом содержании или отсутствии S) будет токсичной, а в другом – не только безвредной, но и полезной. Это всё необходимо учитывать для всех ПДК элементов в питьевой воде и для Se, естественно. Очевидно, что дисбаланс химических элементов в воде, которую организм потребляет изо дня в день, приводит в конечном итоге к болезням организма.

Селен и поиски оптимальных концентраций

В ГосНИИЭНП уже в течение десяти лет проводятся систематические исследования природных вод методом масс-спектрометрии

индуктивно-связанной плазмы (ИСП МС). За это время были обнаружены воды с различными концентрациями Se, диапазон концентраций Se в них – от 0,001 до 688 мкг/л. Концентрации Se в реках Саратовской области находятся в диапазоне от 0,001 до 26,3 мкг/л, а средние значения колебаний концентрации Se составляют 2–7 мкг/л; в родниках несколько выше и находятся в диапазоне от 0,5 до 60 мкг/л.

Анализ методом ИСП МС вод природных источников и бутилированных показывает, что действительно большинство их содержит такое малое количество Se, что в общем рационе человека им можно пренебречь.

Тем не менее в Саратовской области имеются родники с концентрацией Se, превышающей значение ПДК, а именно 10–50 мкг/л. Так, достаточно длительное время анализировались воды трёх родников, которые находятся на расстоянии ста метров друг от друга. Концентрация Se в этих родниках оказалась разной – 7, 30 и 50 мкг/л. В названном случае для питья можно отдать предпочтение роднику с максимальным значением Se, так как ежедневное потребление родниковой воды в день не более одного литра с концентрацией 50 микрограммов селена в день принести вред организму не сможет, а оптимальную дозу в Se обеспечит.

Есть ещё один момент, который необходимо учесть, концентрация Se, как впрочем и других элементов, в родниковых водах не является величиной постоянной. Так, концентрация Se в одном из родников на протяжении 5 лет менялась в диапазоне – 50–10 мкг/л.

Имеется много оснований для повышения ПДК Se в питьевых водах до 50 мкг/л. Эта цифра позволит допустить на рынок питьевых вод природные минеральные источники, которые содержат такую «высокую» концентрацию Se. А минеральные источники с более высоким содержанием Se, которые могут служить хорошими БАДами, определять как лечебные и продавать в аптеках.

При этом очевидно, что возникает необходимость проводить анализ Se в таких водах (и не только Se) и указывать концентрацию на этикетке. Пока же возникает парадоксальная ситуация, что даже в аптеках продаются минеральные воды с отсутствием достоверной информации по элементному составу. В России до сих пор практически не продаются минеральные воды, в которых была бы определена концентрация Se и некоторых других эссенциальных и токсичных элементов.

Поскольку Se – эссенциальный элемент, со всей очевидностью возникает необходимость определения величины и желание ввести для таких элементов в питьевых водах, логично связанное с ПДК, значение минимально приемлемой концентрации (МПК) эссенциального элемента в питьевой воде. Для Se в питьевой воде это, скорее всего, 2–7 мкг/л.

Далее можно определить оптимальное значение концентрации (ОЗК) Se в питьевой воде, и оно, вероятно, находится в области 30 мкг/л. Это перекрывает нынешнее значение ПДК по Se, которое принято в настоящее время в России. Но ОЗК эссенциального микроэлемента в питьевой воде должно поставлять организму дневную норму этого микроэлемента при нормальном, среднем потреблении воды и при отсутствии этого элемента в продуктах питания.

Практика показывает, что определение эссенциальных элементов, в т. ч. Se, рано или поздно придется проводить, т. к. экспортируемая в Россию вода, как показывают наши исследования, может содержать сотни мкг/л Se. Такую воду питьевой уже назвать трудно, Se, как было сказано выше, может быть опасен при избыточном поступлении в организм.

Питьевые минеральные природные воды с концентрацией Se 7–30 мкг/л стоит признать более предпочтительными по сравнению с водными источниками, в которых Se очень мало. Потребление такой воды исключит проблемы, связанные с селеновой недостаточностью. Вместе с этим минеральная вода с повышенными концентрациями (выше 50 мкг/л) может служить хорошим селеновым БАДом.

Принимая во внимание влияние Se на человеческий организм, а также учитывая эссенциальный характер этого элемента, приходится признать, что более либеральный диапазон концентраций приемлемости по Se принят в ряде стран. Они больше соответствуют современным научным знаниям о Se, его роли и влиянии на здоровье человека и лучше отвечают практике использования значения ПДК Se в питьевой воде, чем в России.

Изучение Se показало, что настала пора не только определять концентрацию его в воде, но и указывать концентрацию этого элемента на этикетках с питьевой минеральной водой, т.к. диапазон «польза – вред» у этого элемента очень незначителен.

Возможности по определению Se уже достаточно обеспечены современной аппаратурой, которая позволяет обнаруживать его содержание быстро и с высокой степенью достоверности.

Пути повышения обеспеченности населения селеном

Одним из способов повышения обеспеченности Se населения может служить обогащение Se продуктов животноводства путём введения биодобавок соединений Se в корма животным. Но естественный способ поступления Se через природные водные источники практически нигде не упоминается. Это объясняется тем, что большинство исследованных на Se минеральных источников содержат крайне мало этого элемента, а многие питьевые воды на Se до сих пор не анализируются. Если и встречаются минеральные воды с оптимальным содержанием Se, то они не исследовались, а поэтому не известны.

Анализ исключительной роли Se привёл к разработке государственной научно-технической программы «Оценка обеспеченности Se детского и взрослого населения различных регионов России и разработка системы применения препаратов Se для профилактики селеновой недостаточности, повышения резистентности населения к неблагоприятным факторам окружающей среды».

Проект «Селена». Стоит обратить внимание на селеносодержащие БАДы. Ряд исследователей, учитывая не полную усвояемость Se и его недостаток в продуктах питания, игнорируя Se в минеральных источниках, возлагают большую надежду на БАДы. Они считают, что для оптимальной защиты от рака и других заболеваний нашему организму требуется больше Se, чем может дать повседневная пища и минеральная вода. Такая точка зрения [9] дополнена весьма полным списком биологически активных добавок, содержащих Se, и приводятся рекомендации по их применению.

Выводы

1. Анализ роли Se и других эссенциальных элементов в жизни человека приводит к выводу, что имеется необходимость обоснования и определения оптимальных концентраций эссенциальных микроэлементов в питьевой воде, в том числе Se.

2. Учитывая эссенциальную роль Se и его токсичность, назрела необходимость определять концентрацию этого элемента в природных водах и указывать его концентрацию на этикетках продаваемых минеральных вод.

3. Имеются основания для увеличения ПДК Se в питьевой воде до 50 мкг/л, при этом оптимальная концентрация Se может быть

30 мкг/л, т. к. современные научные и практические знания об эссенциальной и токсикологической роли Se в жизни человека показывают, что необходимая и достаточная концентрация этого элемента находится в узком диапазоне – 5–50 мкг/л.

Литература

1. Kurttio P., Pukkala E., Kabelin H., et al. Arsenic concentrations in well waters and risk of bladder and kidney cancer in Finland // Proc. 7th Nordic Simp. «Trace element in human health and disease». Espoo, 1999. P. 32.
2. Schwarz K., Fredga A. Biological potency of organic selenium compounds. V. Diselenides of alcohols and amines, and same selenium containing ketones // Bioinorg. Chem. 1974. V. 3. P. 153.
3. Meyer R.V., Maban D.C., Moxon A.I. Value of dietary selenium and vitamin E for veanling swine as measured by performance and glutathione peroxidase activities // J. Anim. Sci. 1981. V. 52. P. 302–311.
4. Levander O.A. Selenium // Trace elements in human and animal nutrition / Ed. by W. Merts. Orlando: Acad. Press, 1986. P. 209–279.
5. Тутельян В.А., Княжев С.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека. Метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. Москва: Из-во РАМН, 2002. 219 с.
6. Курсков С.Н., Растегаев О.Ю., Чупис В.Н. Изучение элементного состава природных вод методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы. // Экологические проблемы промышленных городов: Научн. труды. Саратов. 2007. С.144–147.
7. Горбунов А.В., Ляпунов С.М., Окина О.И. Оценка поступления микроэлементов в организм человека с продуктами питания в центральных регионах России // Экологическая химия. 2006. Т. 15. Вып. 1. С. 47–59.
8. Курсков С.Н., Растегаев О.Ю., Чупис В.Н. Сравнительный анализ элементного состава вод рек Саратовской области – Волги, Иргиза и Сакмы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Мониторинг природных экосистем в зонах защитных мероприятий объектов по уничтожению химического оружия: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. 2007. Ч. 1. С. 80–85.
9. Озерова В. Сера и селен – микроэлементы против рака. Санкт-Петербург: Издательская группа «ВЕСЬ», 2005. 64 с.

**О возможности использования ферментативных методов
для диагностики влияния метилфосфонатов и моноэтаноламина
на теплокровных животных в районах расположения объектов
уничтожения химического оружия**

© 2013. О. М. Плотникова^{1,2}, д.б.н., научный руководитель,
А. Н. Евдокимов¹, н.с., М. А. Григорович¹, к.б.н., зав. лабораторией,
¹Региональный центр по обеспечению государственного экологического
контроля и мониторинга объектов по хранению и уничтожению
химического оружия по Курганской области,
²Курганский государственный университет,
e-mail: kurgan-rc@yandex.ru, plotnikom@yandex.ru

Показано, что метилфосфоновая кислота (МФК) и моноэтаноламин (МЭА) в невысоких дозах могут вызывать длительное (до 8–12 суток), но обратимое воздействие на организм теплокровных животных, вызывая изменение активности ферментов – маркеров состояния печени. Одноразовое внутримышечное введение МФК или МЭА снижают до 20–40% активность аминотрансфераз и холинэстеразы. При хроническом воздействии на мышей МФК или МЭА в течение трёх месяцев происходит достоверное увеличение активности аланинаминотрансферазы и снижение – холинэстеразы, что указывает на возможность использования этих показателей для мониторинга состояния теплокровных организмов. Полученные данные указывают на необходимость соблюдения экологической безопасности и проведение мониторинга на территориях санитарно-защитных зон объектов уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ.

It is shown that methylphosphonic acid (MPA) and monoethanolamine (MEA) in low doses can have long-term (8–12 days), but reversible effects on the body of warm-blooded animals, causing a change in the activity of enzymes – markers of the liver. Single intramuscular injection of MPA or MEA reduced transaminases and cholinesterase to 20–40%. At chronic impact of MPA or MEA on mice within three months there is a reliable increase in activity of alanineaminotransferase and decrease in cholinesterase that points to possibility of using these indicators for monitoring of a condition of warm-blooded organisms. The obtained data indicate the need of observance of ecological safety and monitoring in territories of sanitary protection zones of objects of destruction of organophosphorus poison gases.

Ключевые слова: метилфосфоновая кислота, моноэтаноламин,
аминотрансферазы, холинэстераза, лабораторные мыши

Keywords: methylphosphonic acid, monoethanolamine,
transaminases, cholinesterase, laboratory mice

ФЦП «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» ([1]) при хранении и уничтожении химического оружия обязывает обеспечивать экологическую безопасность на объектах по уничтожению химического оружия и территориях санитарно-защитных зон (СЗЗ), для чего разрабатываются новые современные и доступные методы биологического мониторинга.

В состав отходов после уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) входят такие специфические вещества, как метилфосфоновая кислота (МФК) как конечный и достаточно устойчивый продукт детоксикации ФОВ и моноэтаноламин – основной компонент гидролизующей смеси. Воздействие отхода на организм оценивается по статисти-

чески достоверным изменениям показателей функционального состояния организма – гематологическим, биохимическим, иммунологическим [2].

Необходимость оценки загрязнения природных сред и объектов экспериментальными методами по изменению гематологических и биохимических показателей доказана исследованиями, показавшими, что малые дозы некоторых веществ, например МФК, могут оказывать влияние на гомеостаз теплокровных животных, вызывая окислительную модификацию белков, изменения энергетического обмена и активности ферментов [3 – 5].

В детоксикации ксенобиотиков, попадающих в организм животных, основную роль играет печень, изменение функционального

состояния которой можно характеризовать по изменению активности важнейших ферментов – аминотрансфераз и холинэстеразы.

В настоящей работе было исследовано изменение активности холинэстеразы, аланин- и аспаргатаминотрансфераз у лабораторных мышей линии СВА в долговременном эксперименте после однократного введения растворов метилфосфоновой кислоты и моноэтаноламина и в хроническом эксперименте после еженедельного введения этих же токсикантов.

Объекты и методы исследования

Исследования проводили на лабораторных мышах (260 особей самцов) линии СВА в возрасте 2–3-х месяцев массой 25 ± 3 г, которые содержались в стандартных условиях аттестованного вивария. Животным опытных групп внутримышечно вводили в объёме 0,1 мл нейтрализованные изотонические растворы моноэтаноламина (МЭА) или МФК в виде метилфосфоната натрия в дозах 1 и 5 мг/кг массы животного соответственно. Кроме того, было проведено исследование хронического влияния МФК в низкой дозе – 10–15 мг/кг. Животным контрольных групп вводили физраствор в том же объёме.

У животных для исследования брали цельную кровь, из которой после центрифугирования получали гепаринизированную плазму, взятую через 1–16 суток после однократного введения растворов МФК или МЭА (долговременный эксперимент) и через 3 месяца после еженедельного введения растворов МФК или МЭА (хронический эксперимент).

Все работы с лабораторными мышами проводили в соответствии с международными рекомендациями по проведению медико-биологических исследований с использованием животных [6], правилами лабораторной практики и проведения работ с использованием экспериментальных животных в Российской Федерации [7].

Совокупности полученных экспериментальных данных в каждой выборке обрабатывались используемыми в биологии и медицине методами непараметрической статистики [8]. Результаты исследования представляли в виде медианы, на основании которой считали различия значений в процентах (%) в опытных группах относительно контрольных. Интерквартильные размахи представлены в виде 25-го и 75-го перцентилей. Достоверность различий между двумя выборками оценивали с использованием *W*-критерия

Вилкоксона-Манна-Уитни для независимых выборок. Критический уровень значимости при проверке статистических гипотез принимали менее 0,05.

Активность ферментов в плазме крови определяли кинетическим фотометрическим методом на биохимическом анализаторе StatFax 3300 (наборные методы «ВекторБест», г. Новосибирск). Метод измерения активности холинэстеразы (ХЭ) основан на свойстве фермента гидролизовать бутирилтиохолин с образованием масляной кислоты и тиохолина, который восстанавливает окрашенный гексацаноферрат (III) – скорость снижения оптической плотности раствора ($\lambda=405$ нм) пропорциональна активности ХЭ. При определении активности аспаргатаминотрансфераз (АСТ) и аланин- (АЛТ) аминотрансфераз использованы свойства L-аспартата и L-аланина взаимодействовать с α -кетоглутаратом с образованием L-глутамата и оксалоацетата или пирувата, которые восстанавливаются соответственно до яблочной (в присутствии малатдегидрогеназы) или молочной (в присутствии лактатдегидрогеназы) кислот в реакции с НАДН – скорость изменения оптической плотности растворов при $\lambda=320$ нм прямо пропорциональна активности АСТ или АЛТ.

Результаты эксперимента

При анализе экспериментальных данных изменения биохимических показателей крови лабораторных мышей в опытных группах рассматривали относительно контрольных. В таблицах 1 и 2 приведены полученные результаты измерения активности ферментов для мышей контрольных групп в экспериментальных сериях при изучении влияния МФК в дозе 5 мг/кг и МЭА в дозе 1 мг/кг после разового внутримышечного введения.

В результате исследований было выявлено, что после внутримышечного введения МФК в дозе 5 мг/кг активность изученных ферментов в плазме крови самцов изменялась волнообразно (рис. 1). При этом во времени наиболее чётко проявились максимумы и минимумы активности после введения МФК для холинэстеразы и аланинаминотрансферазы: максимумы активности отмечены через 2 и 5 суток, а минимумы – через 3–4 и 8 суток после внутримышечного введения МФК мышам. Аналогичные бимодальные закономерности были обнаружены для изменения некоторых субстратов крови мышей [3, 5]. В литературе неспецифическую особенность

Таблица 1

Активность ферментов – маркеров состояния печени в крови мышей контрольных групп* (медиана, 25-й и 75-й процентиля) в экспериментальной серии при изучении влияния МФК после однократного внутримышечного введения

Изучаемый показатель	1, 2, 3, 4, 5 суток n=24	8, 12, 16 суток n=24	3 месяца n=12
Аланинаминотрансфераза (АЛТ), мккат/л	0,86 0,56÷1,21	0,89 0,64÷0,92	0,73 0,63÷0,82
Аспаратаминотрансфераза (АСТ), мккат/л	4,71 4,37÷5,09	3,50 3,25÷3,93	2,88 2,71÷3,55
Холинэстераза (ХЭ), мккат/л	84 80÷88	97 75÷112	47 44÷49

Примечание: * – ввиду большого временного интервала между проведением исследований – 1-5, 8-16 суток и 3 месяца – в экспериментах использовали свои контрольные группы, где n – число особей в контрольных группах.

Таблица 2

Активность ферментов – маркеров состояния печени в крови мышей контрольных групп* (медиана, 25-й и 75-й процентиля) в экспериментальной серии при изучении влияния МЭА после однократного внутримышечного введения

Изучаемый показатель	1-5 суток n=24	8 суток n=8	12 суток n=8	16 суток n=8	3 месяца n=12
Аланинаминотрансфераза (АЛТ), мккат/л	1,14 0,92÷1,25	1,41 1,00÷2,03	0,96 0,57÷0,98	0,66 0,63÷0,98	0,53 0,50÷0,61
Аспаратаминотрансфераза (АСТ), мккат/л	4,47 4,18÷4,76	5,35 4,08÷5,78	4,47 4,22÷4,77	3,78 3,77÷4,12	3,88 3,60÷4,23
Холинэстераза (ХЭ), мккат/л	113 98÷121	78 66÷88	86 70÷90	63 60÷75	90,0 88,8÷98,7

Примечание: см. таблицу 1.

для стрессорных факторов называют «законом волнообразности адаптационного процесса» [9, 10].

Под влиянием другого специфического вещества – моноэтаноламина активность изученных аминотрансфераз и холинэстеразы оставалась пониженной на 20–40% от контроля через 2–5 суток после введения МЭА в дозе 1 мг/кг массы животного (рис. 2).

Активность изученных ферментов, характеризующих функции печени, восстанавливалась до контрольных значений после однократного введения МФК или МЭА только к 16 сут.

После обнаружения такой особенности – влиять на активность важнейших ферментов даже через 8–12 сут. после однократного введения таких незначительных доз МФК и МЭА, как 5 и 1 мг/кг на массу животного соответственно, был выполнен хронический эксперимент с еженедельным введением указанных доз токсикантов в течение 3-х месяцев (рис. 3).

При хроническом влиянии МФК на организм мышей достоверно повышалась в 1,5 раза активность АЛТ лишь при тенденции к повышению активности АСТ и холинэстеразы. Ин-

тегральный коэффициент де Ритиса АСТ/АЛТ при этом уменьшался в 1,3 раза по сравнению с контролем, что может происходить при функциональных нарушениях печени.

При хроническом влиянии МЭА достоверно понижалась в 1,3 раза активность холинэстеразы при тенденции к повышению активности аминотрансфераз АСТ и АЛТ.

Активность ферментов является одним из самых чувствительных показателей у живых организмов и всё чаще используется при экологических и медицинских тестированиях. Так, мониторинг активности сывороточной холинэстеразы обязателен для людей, работающих с фосфорорганическими соединениями. Поэтому хронический эксперимент был выполнен для МФК в дозе 10^{-15} мг/кг.

В результате было выявлено, что еженедельное, в течение трёх месяцев, внутримышечное введение самцам МФК в дозе 10^{-15} мг/кг приводило к достоверному увеличению активности АСТ 1,3 раза и холинэстеразы в 1,7 раза (рис. 4).

Повышение активности важнейших ферментов, характеризующих белковообразующую функцию печени, может быть связано

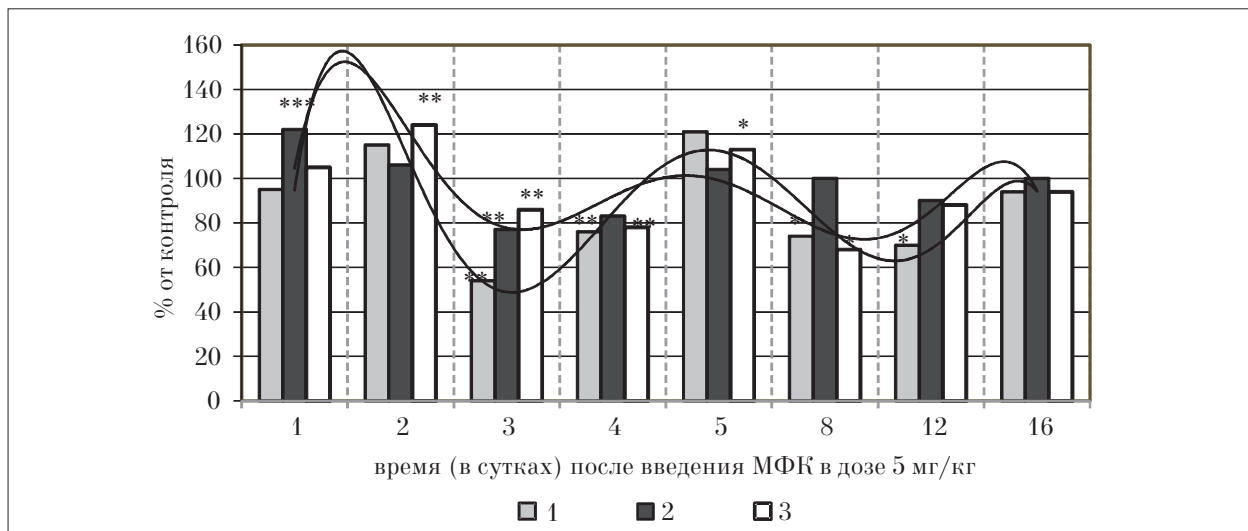


Рис. 1. Изменение активности аланин-(1), аспартат-(2) аминотрансфераз и холинэстеразы (3) у лабораторных мышей после однократного введения МФК.

Примечание: здесь и далее уровень значимости достоверных различий: * – $p < 0,05$, ** – $p < 0,005$, *** – $p < 0,0005$; контроль соответствует 100%.

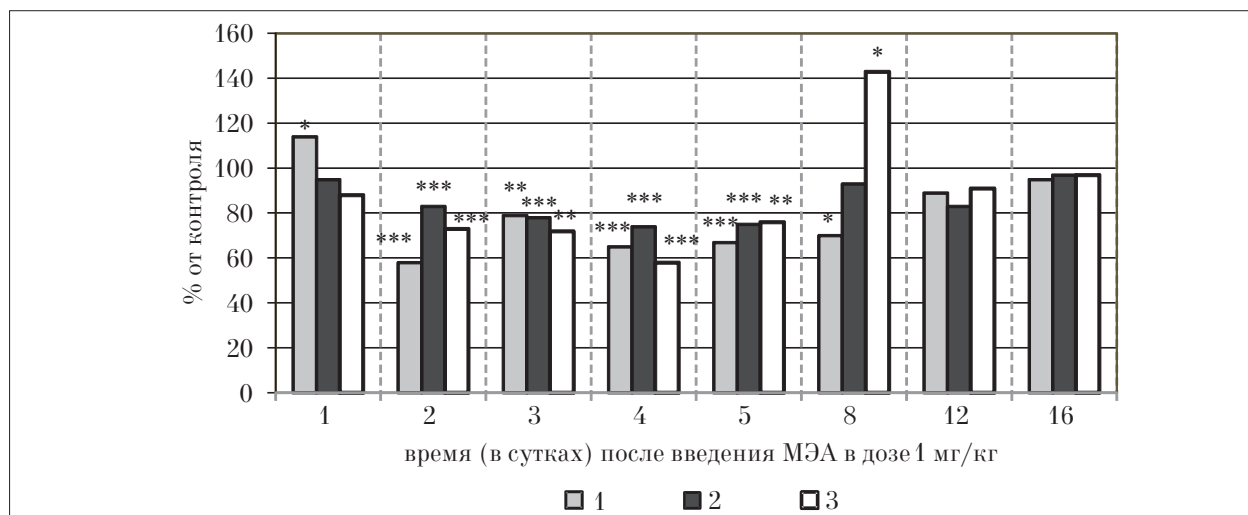


Рис. 2. Изменение активности аланин-(1), аспартат-(2) аминотрансфераз и холинэстеразы (3) у лабораторных мышей после однократного введения МЭА. Примечание: см. рис. 1.

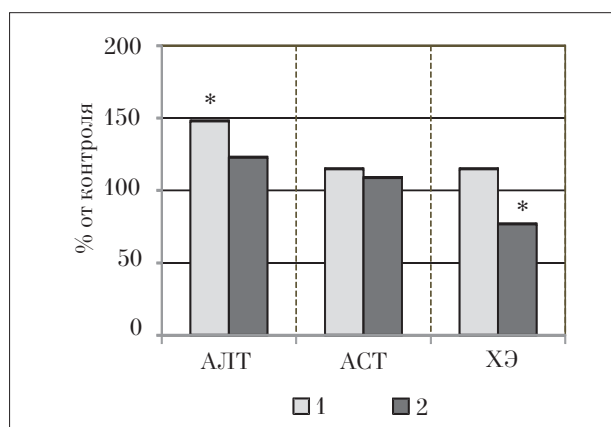


Рис. 3. Изменение активности аланин-, аспаратаминотрансфераз и холинэстеразы у лабораторных мышей через 90 суток после еженедельного введения МФК (1) в дозе 5 мг/кг или МЭА (2) в дозе 1 мг/кг. Примечание см. рис. 1.

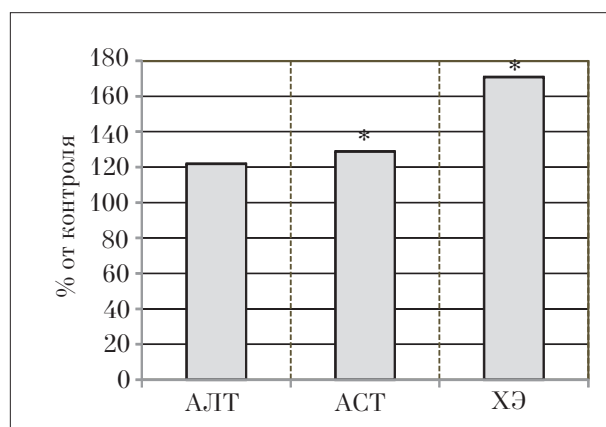


Рис. 4. Изменение активности аланин-, аспаратаминотрансфераз и холинэстеразы у лабораторных мышей через 90 суток после еженедельного введения МФК в дозе 10^{-15} мг/кг. Примечание: см. рис. 1.

с необходимостью синтеза белков (прежде всего альбумина) из-за их повышенного распада по пути окислительной модификации под действием МФК, способной активировать радикальные процессы или быть «ловушкой» радикалов в зависимости от воздействующей дозы [11]. Снижение активности холинэстеразы при хроническом влиянии моноэтаноламина связано, скорее всего, с нарушением функций печени из-за её повреждения этим токсикантом.

Таким образом, эти данные позволили нам утверждать, что самцы в достаточной мере подвержены влиянию МФК, особенно в низкой дозе, которое направлено в основном на белковые молекулы, что сопровождается повышением активности холинэстеразы для восполнения модифицированных белков. Особенностью влияния низких доз МФК является, по-видимому, регуляторный механизм действия МФК, который осуществляется через локализованные в биологических мембранах регуляторные системы путём специфического связывания с рецепторами; он опосредован, скорее всего, образующимися наноассоциатами (согласно работам А.И. Коновалова и сотрудников, ИОФХ РАН им. А. Е. Арбузова [12]).

В целом результаты исследования по изучению активности ферментов – маркеров состояния печени показали, что такие специфические вещества, как метилфосфоновая кислота и моноэтаноламин, в невысоких дозах могут:

- вызывать длительное (до 8–12 суток), но обратимое воздействие на организм теплокровных животных, приводя после разового воздействия к снижению активности аминотрансфераз и холинэстеразы;
- нарушать функции печени при хроническом воздействии.

Таким образом, нами предложен нетрадиционный подход к возможности использования биохимических показателей метаболизма в качестве индикаторов влияния метилфосфонатов в концентрациях, не определяемых доступными методами экоаналитического контроля.

Эти данные указывают на необходимость ответственного отношения к вопросам санации территорий санитарно-защитных зон объектов уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ.

Литература

1. Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации». Постановление Правительства Российской Федерации от 21.03.1996 г. №305 (в ред. Постановление Правительства РФ от 09.2012 г. № 1005).
2. Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления. СП 2.1.7.1386-03. Пост. Минздрава РФ № 144 от 16.06.2003 г.
3. Плотникова О.М., Корепин А.М., Матвеев Н.Н., Лунева С.Н. Биохимические показатели крови в оценке влияния метилфосфоната на лабораторных мышей в долговременном эксперименте // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 3. С. 65–70.
4. Плотникова О.М., Матвеев Н.Н., Савинова И.В., Корепин А.М., Лунева С.Н. Оценка влияния низких доз метилфосфоната на теплокровных животных по биохимическим показателям крови мышей // Естественные и технические науки. 2011. № 1 (51). С. 32–37.
5. Плотникова О.М., Корепин А.М., Матвеев Н.Н., Лунева С.Н. Маркеры эндогенной интоксикации в крови лабораторных мышей при интоксикации различными дозами метилфосфоната // Вестник Челябинского гос. педагогического ун-та. 2011. № 2. С. 346–353.
6. Международные рекомендации по проведению медико-биологических исследований с использованием животных // Ланималогия. 1993. № 1. С. 29.
7. Правила лабораторной практики в Российской Федерации: приложение к приказу МЗ РФ № 267 от 19.06.2003. Правила проведения работ с использованием экспериментальных животных: приложение к приказу МЗ СССР № 755 от 12.03.1977.
8. Гланц С. Медико-биологическая статистика. М.: Практика, 1998. 459 с.
9. Степанова С.И. Биоритмические аспекты проблемы адаптации. М.: Наука, 1986. 244 с.
10. Судаков В.К. Новые акценты классической концепции стресса // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 1997. № 2. С. 124–130.
11. Плотникова О.М. Влияние метилфосфоновой кислоты на основные звенья гомеостаза белых лабораторных мышей: автореф. дис. ... докт. биол. наук. Казань, 2012. 44 с.
12. Рыжкина И.С., Киселева Ю.В., Муртазина Л.И., Пальмина Н.П., Белов В.В., Мальцева Е.Л., Шерман Е.Д., Тимошева А.П., Коновалов А.И.. Влияние концентрации α -токоферола на самоорганизацию, физико-химические свойства растворов и структуру биологических мембран // Доклады Академии наук. 2011. Т. 438. № 5. С. 635–639.

Физико-химические свойства образцов промышленных партий «арсенита натрия гидролизного»

©2013. А. Г. Демахин¹, д.х.н., г.н.с., С. В. Акчурин², к.х.н., н.с.,

О. Ю. Растегаев¹, д.х.н., зам. директора, А. М. Ченцов¹, н.с.,

А. В. Рыжков¹, зав. лабораторией, А. О. Малишевский, зав. лабораторией,

¹Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,

²ООО НИТЦ «Экохим»,

e-mail: Info@sar-ecoinst.org, akchurin.serzh@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования химического состава образцов промышленных партий «арсенита натрия гидролизного». Установлены его физико-химические свойства, такие, как абсолютная и насыпная плотность, гигроскопичность, теплоёмкость. Показано, что арсенит натрия гидролизный может рассматриваться в качестве нового вида мышьяксодержащего сырья.

The paper presents the results of chemical composition study of the «sodium arsenite hydrolysis» commercial batches samples. The physical and chemical properties, such as absolute and bulk density, water absorption, heat capacity were established. It is indicated that sodium arsenite hydrolysis can be regarded as a new kind of raw arsenic containing material.

Ключевые слова: арсенит натрия гидролизный, реакционные массы, многокомпонентная система, мышьяксодержащее сырье, физико-химические свойства

Keywords: sodium arsenite hydrolysis, reaction masses, multi-component system, arsenic-containing raw materials, physical-chemical properties

В последнее десятилетие ежегодно с рудами из недр извлекается до 79 тыс. тонн мышьяка. И только около 2% из них используется для потребления, а остальная часть попадает в окружающую среду: 7% с выбросами газов; 0,5% в промстоки; 90% в отход [1]. Отвалы и другие техногенные отходы горнорудной, металлургической и химической промышленности, содержащие токсичные соединения, под воздействием сопутствующих компонентов пород и изменений внешних факторов со временем всё более негативно влияют на окружающую среду и генофонд планеты [2 – 3].

Одним из таких техногенных токсичных отходов является продукт, получаемый в ходе детоксикации люизита и имеющий специальное название «арсенит натрия гидролизный» (АНГ). Данный продукт, выпускаемый по ТУ 2622-159-0487202-2005, является сложной многокомпонентной системой с исключительно высоким содержанием солей мышьяка. По этой причине АНГ следует рассматривать не в качестве продукта, подвергаемого утилизации и захоронению, а как новый, перспективный вид мышьяксодержащего сырья. Хотя задача применения нового вида мышьяксодержащего сырья для получения товарной продукции является очевидной, до настояще-

го времени имеющиеся разработки были направлены в основном на утилизацию продуктов щелочного гидролиза люизита путём их превращения в соединения, обладающие малой растворимостью в воде, и поэтому легко хранимые в спецмогильниках.

Постановка задачи по трансформации АНГ в товарную продукцию неразрывно связана с анализом рынка мышьяксодержащей продукции, оценке сегментов по каждому виду товара, их ценовым показателям, по областям применения в народном хозяйстве.

В этом плане рассмотрение всего материала по потреблению мышьяксодержащих продуктов показывает, что наиболее широкие области применения и в наибольшем количестве имеет оксид мышьяка (30–40 тыс. тонн/год). Он применяется для получения мышьяковой кислоты, арсенитов и арсенатов, получения гербицидов, инсектицидов, противообрастающих красок, в стекольной промышленности. Вторым по масштабам потребления выступает металлический мышьяк невысокой степени чистоты (3–5 тыс. тонн), применяемый в металлургии, и высокочистый мышьяк (250 тонн), являющийся основой производства полупроводниковых материалов и микросхем, волоконной оптики, выращивания монокри-

сталлов для лазеров, плёночной электроники. Вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что наиболее рационально переработку реакционных масс люизита необходимо вести до получения указанных продуктов. Полная переработка данного вида сырья может дать 2500–3000 тонн технического оксида и 100 тонн высокочистого мышьяка. В мировой практике мышьяковистый ангидрид получают в качестве побочного продукта при переработке руд цветных металлов и золота. Пыль, получаемая в ходе производственных процессов переработки мышьяксо­держащих руд, с содержанием от 10 до 85% масс. As_2O_3 , служит сырьём для последующего производства оксида мышьяка. Но такой продукт содержит примеси соединений тяжёлых металлов и ряда других трудно отделяемых элементов, таких как селен, сурьма и др. Технический мышьяк, в основном получаемый при восстановлении белого мышьяка углеродом или оксидом углерода (II), также содержит примеси указанных элементов.

Продукты, получаемые в процессе утилизации люизита – жидкая реакционная масса и АНГ, содержат несоизмеримо меньшее количество примесей тяжёлых металлов (главным образом соединений железа) и практически не содержат соединений, трудно отделяемых при сублимационных или жидкофазных способах очистки оксида мышьяка. По этой причине указанные продукты детоксикации люизита являются новым уникальным видом сырья, из которого могут получаться чистые и особо чистые соединения мышьяка.

Исходя из вышеизложенного следует, что перед разработкой научных основ переработки АНГ в товарную продукцию необходимым является определение физико-химических свойств образцов промышленных партий АНГ.

Объекты и методы

В ходе работы были использованы промышленные партии АНГ, полученные с объекта по уничтожению химического оружия в г. Камбарка и отвечающие по своему составу требованиям ТУ. Свежеполученная сухая реакционная масса представляет собой гранулированный, сыпучий продукт, при хранении склонный к слеживаемости.

Для выполнения всех операций проводили подготовку пробы образцов АНГ в соответствии с ГОСТ 25389-93 (ИСО 802-76) – аналогом, применяемым для глинозёма. Сущность

подготовки состояла в высушивании образцов при $t^{\circ} 100 \pm 10^{\circ}C$ в фарфоровой чашке или поддоне в течение 2 ч, охлаждении в эксикаторе, переносе в бокс с осушенной атмосферой.

Определение абсолютной плотности проводили в соответствии с ГОСТ 27700-88. Метод определения основан на гравиметрическом определении массы порошка и его объёма после вакуумирования в объёме пикнометра в среде с известной плотностью, обеспечивающей хорошее смачивание исследуемого материала. Расчёт абсолютной плотности (ρ) проводится по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V - \frac{m_3 - m_4}{\rho_{\text{пикн. ж.}}}}$$

где m_1 – масса пикнометра с навеской порошка АНГ, г; m_2 – масса сухого пикнометра, г; m_3 – масса пикнометра с навеской порошка и пикнометрической жидкости, г; V – объём пикнометра.

Определение насыпной плотности проводили в соответствии с ГОСТ 27801-93; ИСО 903-76. Метод определения насыпной плотности основан на определении массы известного объёма порошка равномерно заполняющего мерный цилиндр при отсутствии уплотнения. Через воронку с заданными размерами засыпали порошок в цилиндр. Значение насыпной плотности (D) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot \rho_{H_2O}$$

где m_1 – масса цилиндра с порошком, г; m_2 – масса цилиндра с водой, г; m_3 – масса пустого цилиндра, г.

Определение угла естественного откоса проводили в соответствии с ГОСТ 27802-93, ИСО 902-76. Метод определения основан на определении линейного угла основания конуса, образованного порошком, насыпаемым на горизонтальную поверхность плиты с определённой высоты через воронку с определённым диаметром выхода. Значение угла естественного откоса (α) в градусах вычисляли по формуле:

$$\alpha = \arctg \frac{2h}{D-d}$$

где d – внутренний диаметр стебля воронки, мм; D – диаметр основания насыпного конуса порошка, мм; h – высота слоя порошка от плиты до нижнего края воронки, мм.

Определение гигроскопичности проводили в соответствии с ГОСТ 8065-72. Метод основан на увлажнении фиксированной сухой на-

вески образца при определённых условиях и определении массы поглощённой влаги путём взвешивания. Гигроскопичность образцов (X) вычисляли по следующей формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

где m_1 – масса бюкса с навеской после увлажнения, г; m_2 – масса бюкса с навеской до увлажнения, г; m_3 – масса навески образца, г.

Определение удельной теплоёмкости проводили в соответствии с ГОСТ 23250-78. Метод определения основан на измерении количества теплоты, отданной колориметру образцом известной массы, нагретым до определённой температуры.

Удельная теплоёмкость в выбранном температурном интервале колориметрического опыта вычисляли из уравнения теплового баланса с точностью до 10 Дж/кг·К по формуле:

$$C = \left[\frac{(m_{ж} + E)C_{ж} \cdot (t_p - t_0)}{t_n - t_p} - M_k \cdot C_k \right] / M_0,$$

где t_n – температура нагретой капсулы с образцом, °С; M_k – масса капсулы, г; C_k – удельная теплоёмкость материала капсулы, Дж/кг·К; M_0 – масса образца, г; t_0 – температура колориметра в момент нагружения эталона, °С; $M_{ж}$ – масса дистиллированной воды, г; C_k – удельная теплоёмкость дистиллированной воды, 41877 Дж/кг·К; E – водяной эквивалент.

Спектры рентгеновской флуоресценции регистрировались с помощью спектрометра «Спектроскан – МАКС-G» при условиях: напряжение на рентгеновской трубке 40,0 кВ, ток 100 мкА. Спектрометр имеет кристалл-дифракционный канал с кристаллом LiF 200, рентгеновскую трубку БХ-7 Ag; пороги дис-

криминатора: 450–1350 и 1350–2250 мВ; напряжение на детекторе 1594 В. Для решения поставленной задачи записывали спектры диапазона от 800 до 3000 мА.

Определение содержания соединений мышьяка (III), соединений мышьяка (V) и массовой доли «общей щелочи». Определения проводились титриметрическим методом согласно МВИ № 031-02-013-00.

Результаты и обсуждение

В связи с отсутствием информации на выпускаемую продукцию в ТУ, важной для разработки научных основ её переработки, нами было проведено расширенное изучение свойств промышленных партий АНГ.

Особое внимание было уделено входному контролю состава образцов продукции, причём по расширенному числу показателей, в сравнении с техническими условиями (табл. 1.)

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что в ТУ на АНГ состав выпускаемой продукции отражен не в полной мере, в документе нет информации относительно содержания таких важных показателей, как содержание соединений мышьяка (V) и щёлочи. Важность отмеченных показателей обуславливается необходимостью наличия информации о полном составе АНГ как сложной многокомпонентной системы для осуществления процесса её разделения на базовые компоненты с последующей переработкой их в товарную продукцию.

Особое внимание необходимо уделить «нерастворимым в воде веществам». Под этим термином объединяются: бентонит, добавляемый к жидким реакционным массам (ЖРМ) в процессе их выпаривания, а также механические

Таблица 1

Экспериментальные данные по составу образцов АНГ

Показатель № партий	Арсенит натрия в пересчёте на оксид мышьяка, % масс.	Арсенат натрия, % масс.	Натрия хлорид, % масс.	Нерастворимые в воде вещества, % масс.	Массовая доля общей щёлочи (в пересчете на NaOH), % масс.
Требования ТУ	Не менее 20	–	Не более 55	Не более 3,5	–
10	13,2 ± 1,3	14,5 ± 1,9	42,9 ± 2,1	0,5 ± 0,1	27,8 ± 3,3
22	18,1 ± 1,8	13,3 ± 1,4	48,4 ± 2,4	0,7 ± 0,1	25,9 ± 3,1
32	24,0 ± 2,4	6,4 ± 0,8	47,1 ± 2,4	3,5 ± 0,7	24,7 ± 3,0
38	19,4 ± 1,9	10,3 ± 1,3	49,5 ± 2,5	6,7 ± 0,7	21,9 ± 2,6
1	26,9 ± 1,3	2,4 ± 0,3	45,4 ± 2,8	2,4 ± 0,3	23,1 ± 3,7
228	23,5 ± 2,5	10,9 ± 1,4	44,0 ± 2,6	1,8 ± 0,2	26,2 ± 2,6
548	29,9 ± 2,7	8,8 ± 1,3	46,7 ± 3,0	2,3 ± 0,3	24,0 ± 2,8

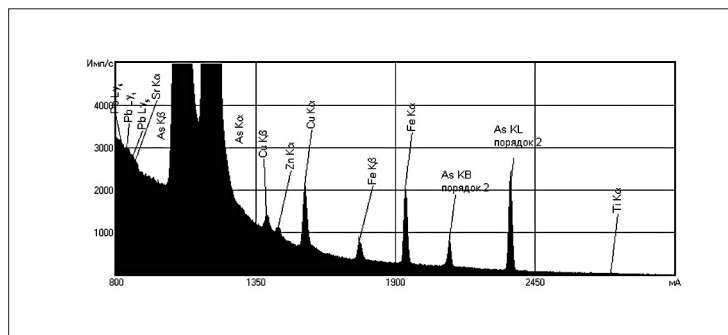


Рис. 1. Спектр рентгеновской флуоресценции образца АНГ № 22

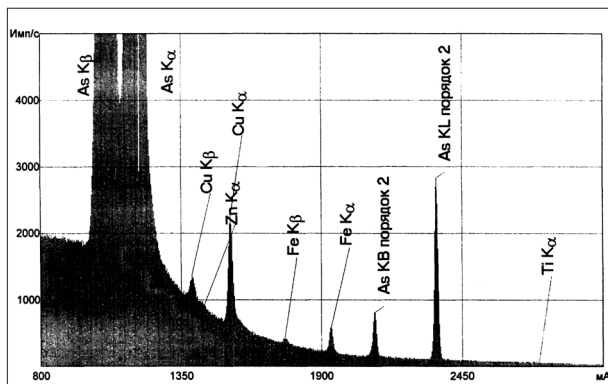


Рис. 2. Спектр рентгеновской флуоресценции образца АНГ № 548

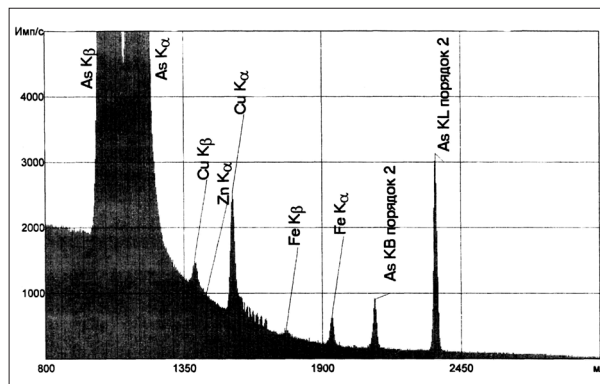


Рис. 3. Спектр рентгеновской флуоресценции образца АНГ № 1

примеси и нерастворимые остатки, образующиеся на стадии щелочной детоксикации люизита. Поскольку ЖРМ содержат значительные избыточные количества щелочи и значение рН равно 14, указанные компоненты, и прежде всего бентонит, при растворении АНГ в воде будут находиться в щелочной среде и взаимодействовать с ней, привнося в раствор то или иное количество растворимых примесей, что в значительной мере может повлиять на качество конечной получаемой продукции.

Дополнительно экспериментально установлено, что образцы АНГ содержат примеси тяжёлых и переходных металлов. Они могут оказывать влияние как на качество продуктов переработки солей, так и определять способ переработки. Содержание металлов в составе образцов АНГ было определено рентгенофлуоресцентным методом анализа. На рисунках 1–3 представлены спектры рентгеновской флуоресценции образцов АНГ.

Видно, что образцы АНГ в своём составе содержат примеси соединений железа, меди, цинка, титана. Количественный состав указанных примесей в образцах АНГ колеблется в значительной степени. Однако основное количество соединений переходных металлов представлено, главным образом, цинком и железом.

Внешние наблюдения за образцами партий АНГ различного состава выявили гигроскопичность продукции, которая будет приводить к необходимости учёта данного фактора при хранении и растаривании продукции. В таблице 2 приведены значения гигроскопичности для одной из партий АНГ, находящихся в контакте с воздушной средой.

Таблица 2
Изменение содержания влаги образца партии № 22 при его хранении на воздухе

Время хранения АНГ на воздухе, мин	Содержание влаги, %
10	0,76
20	1,28
30	2,00
60	3,88
90	5,28
120	6,48
180	8,64
240	10,64
300	12,24
1440	34,48
4062	48,32
5502	52,56

Таблица 3

Физико-химические характеристики АНГ

№ партии	Содержание частиц размером более 3 мм, %	Насыпная плотность, г/см ³	Абсолютная плотность, г/см ³	Угол естественного откоса, град	Удельная теплоёмкость, Дж/г·К
АНГ-10	8,15	1,174 ± 0,007	2,288 ± 0,014	33,5 ± 0,7	0,56 ± 0,01
АНГ-22	11,87	1,233 ± 0,005	2,172 ± 0,013	33,5 ± 0,7	0,66 ± 0,02
АНГ-32	14,12	1,393 ± 0,004	2,154 ± 0,001	33,9 ± 1,6	0,47 ± 0,01
АНГ-38	17,60	1,353 ± 0,015	1,994 ± 0,020	33,5 ± 0,7	2,51 ± 0,05

Таблица 4

Гигроскопичность АНГ при различной относительной влажности воздуха

№ партии	Относительная влажность воздуха, %		
	100	75	35
АНГ-10	204 ± 10	109 ± 6	34 ± 2
АНГ-22	196 ± 10	96 ± 5	17 ± 1
АНГ-32	171 ± 8	107 ± 5	–
АНГ-38	224 ± 11	89 ± 5	–

Видно, что образец при хранении поглощает влагу воздуха, что приводит к увеличению его массы до 50%. Видимо, высокая гигроскопичность опытных партий продукции обусловлена наличием «свободной» щёлочи. Последняя присутствует в системе вследствие гидролиза люизита или гидролиза солей мышьяка (особенно в ходе термического выпаривания раствора ЖРМ).

В таблице 3 приведены сведения о полученных физико-химических параметрах четырёх партий АНГ.

Насыпная плотность – масса единицы объёма сыпучих материалов в их естественном состоянии. В объём входят как поры самих зёрен или гранул, так и пустоты между зёрнами. Поэтому насыпная плотность, как правило, меньше абсолютной плотности монолитного материала, что мы и наблюдаем по результатам измерения этих двух физических величин. Абсолютная плотность в 1,5–2 раза выше насыпной плотности и хорошо коррелирует с плотностью чистых солей хлорида натрия (2,161 г/см³) и метаарсенита натрия (2,301 г/см³). Абсолютная плотность АНГ как многокомпонентной системы, возможно, складывается из значительной плотности отдельных компонентов с учётом их мольного состава.

Угол естественного откоса, измеренный для всех партий реакционных масс, оказался одинаков. Это, скорее всего, связано с близким гранулометрическим составом различных партий реакционных масс, для которых был проведён предварительный ситовый отбор на сите с размером ячеек 3 мм. Процент содержания частиц размером более 3 мм кор-

релирует с процентным содержанием нерастворимых в воде веществ по данным входного контроля.

Величины удельной теплоёмкости по величине коррелируют с данными для твёрдого хлорида натрия (0,84 Дж/г·К) и оксида мышьяка (0,48 Дж/г·К). Видимо, здесь, как и в случае измерений плотности многокомпонентной системы, общая удельная теплоёмкость является сложной функцией состава реакционных масс, которая нами не изучалась. Исключением является партия № 38, отличающаяся от остальных образцов АНГ аномально высокой удельной теплопроводностью, равной 2,51 Дж/г·К.

Наиболее интересные данные получены при оценке гигроскопичности АНГ при различной относительной влажности воздушной среды (табл. 4). Вследствие большого содержания щёлочи наблюдается сильная гигроскопичность всех партий реакционных масс. При 100 и 75% относительной влажности воздуха, в течение 3–7 дней первоначально сухие реакционные массы расплывались на воздухе и содержали жидкую фазу. Даже при относительно сухой атмосфере (35% относительной влажности воздуха) гигроскопичность для партий № 10 и № 22 достаточно высока.

Выводы

В работе показано, что «арсенит натрия гидролизный» является сложной многокомпонентной системой переменного состава, в которой можно выделить основные базовые компоненты – мышьяксодежащие (арсенит и арсенат натрия, хлорид и гидроксид натрия). Важ-

на роль и «нерастворимых в воде веществ», которые при контакте с сильно щелочной средой вносят в систему спектр различных примесей.

Результаты физико-химических параметров образцов партий АНГ свидетельствуют о малом влиянии их значений на химизм протекающих реакций, но они играют важную роль при создании конструкций контейнеров хранения реакционных масс, реакторов и устройств для растаривания, расчёта теплового и материального баланса.

Литература

1. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во., 2004. 367 с.
2. Максимов И.Е. Экосистемы. Проблемы мышьяка в цветной металлургии: Проспект. Новосибирск: Гидроцветмет, 1991. 18 с.
3. Твидвелл Л. Дж., Плессас К. О., Комба П. Г., Данкс Д. Р. Удаление мышьяка из сточных вод и стабилизация мышьяксодержащих твёрдых отходов // Цветные металлы. 1996. № 9. С. 27–31.

УДК 66.065.2

Реагентное извлечение мышьяка из технологических и сточных вод с помощью диоксида тиомочевины

©2013. А. М. Ченцов, н.с., О. Ю. Растегаев, д.х.н., зам. директора, А. О. Малишевский, зав. лабораторией, Т. П. Толоконникова, н.с., И. М. Скворцов, Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии, e-mail: Info@sar-ecoinst.org

В статье приведён обзор литературных данных о существующих способах и подходах к очистке технологических и сточных вод от соединений мышьяка. Представлены результаты серии экспериментов по очистке модельных и технологических растворов при помощи диоксида тиомочевины. Показано, что подобный способ пригоден для выведения основной массы мышьяка из раствора в форме товарного продукта, определены остаточные концентрации мышьяка в растворе.

The article contains a review of methods of removing arsenic from industrial and wastewaters. A number of experiments of model and industrial solutions purifying with thiourea dioxide as a reducing agent were conducted. It was shown that such method allows removing of the most part of arsenic from solution in a form capable of further usage. Residual values of arsenic concentration in solutions were determined.

Ключевые слова: сточные воды, мышьяк, очистка растворов, диоксид тиомочевины

Keywords: wastewaters, arsenic, solution purification, thiourea dioxide

Проблема очистки технологических и сточных вод от соединений мышьяка является актуальной для многих предприятий цветной металлургии, несмотря на значительное число публикаций [1]. Задача очистки промышленных вод от мышьяка является одной из ключевых при уничтожении люизита путём его щелочного гидролиза.

Методы извлечения мышьяка из растворов в большинстве гидрометаллургических процессов основаны на осаждении его малорастворимых в воде неорганических соединений. Как правило, образующиеся в таких случаях осадки являются трудно утилизируемыми отходами производства. Наиболее распро-

странены методы, в которых мышьяк выводится в форме арсенатов кальция, железа и сульфида As_2S_3 . Во многих работах предлагается применять финишную очистку сточных вод от мышьяка при помощи сорбентов.

Извлечение мышьяка в виде кальциевых солей

Множество работ в период с 1940-го по 1960 г. посвящено выделению малорастворимых щелочноземельных солей мышьяка [2, 3]. Исследователями были получены арсениты и арсенаты кальция различного состава, изучены их различные физико-химические свой-

ства, в том числе константы растворимости в воде. Впоследствии были проведены исследования по извлечению мышьяка из водных растворов солей As (V) при обработке известью [4]. В этой работе найдены оптимальные условия для очистки растворов от мышьяка – мольное соотношение Ca:As > 2:1 и pH > 12, которые позволяют снизить концентрацию мышьяка в растворе до значения ПДК и ниже. Состав образующейся твёрдой фазы установлен как $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$, а также экспериментально показано, что наличие в реакционной среде соединений фосфора и магния ухудшает эффективность связывания мышьяка. Арсениты значительно хуже связываются солями кальция, растворимость соединений CaHAsO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_3)_2$ и $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$ при обычных условиях равны 1,2; 0,044 и 0,025 г/100 мл воды соответственно [5]. Существенным недостатком способов, основанных на извлечении мышьяка в виде кальциевых солей, является необходимость проведения процесса в сильнощелочном растворе и использование большого избытка известкового компонента.

Извлечение мышьяка в форме арсената железа (III)

Много работ посвящено извлечению мышьяка из технологических вод в виде арсената железа (III). Установлено [6], что мышьяк (V) осаждается из раствора с помощью солей железа (III) в кислой среде с образованием FeAsO_4 . При проведении процесса при комнатной температуре образуется аморфный осадок с размером частиц < 10 нм. Аморфный арсенат железа при повышении pH выше 2 постепенно переходит в гидрат оксида железа (III), хотя при этом значительное количество мышьяка по-прежнему остаётся в осадке в сорбированном виде. Существуют способы улучшения технологических параметров этого процесса. Так, в патенте [7] описывается гидротермическая обработка осадка арсената железа, приводящая к образованию скородита – $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с размерами кристаллов > 100 нм. Способ основан на нагревании раствора до 80–90 °C и пропускании воздуха через раствор для окисления мышьяка (III) в мышьяк (V) в присутствии сульфата меди в качестве катализатора окисления. По данным авторов, способ позволяет добиться остаточной концентрации мышьяка в воде на уровне ПДК (0,05 мг/л). Смешанная технология извлечения мышьяка из раствора в форме арсенатов железа (III) и кальция применяется на меде-

плавильном заводе компании Xstrata Copper при переработке пылей плавильного производства, а также при выщелачивании медного концентрата [8]. Осаждение мышьяка проводится при температуре 80–90 °C с добавлением известняка к кислому раствору, содержащему соли железа и мышьяк (V). Величина pH поддерживается на уровне 2,5–3, остаточная концентрация мышьяка составляет 0,02 мг/л.

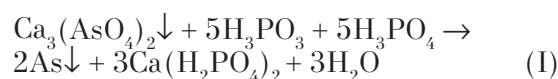
Извлечение мышьяка в виде сульфида мышьяка (III)

В ряде статей описывается извлечение из раствора мышьяка в виде сульфида As_2S_3 . Так, в работе [9] приводится способ осаждения сульфида мышьяка, основанный на пропускании газообразного сероводорода через сильно кислый раствор, содержащий мышьяк. Образующийся сульфид мышьяка предлагается регенерировать обработкой аммиаком при нагревании.

Другой способ [10] включает подкисление раствора, содержащего значительные количества растворённого мышьяка, до pH 1–4 и добавление сульфида натрия при небольшом нагревании. Полученный осадок сульфида мышьяка предлагается размещать на длительное хранение.

Рассмотренные подходы к извлечению мышьяка из растворов позволяют проводить очистку вод до санитарных норм, но не решают экологической проблемы по изоляции мышьяка, так как недостаточная стабильность образующихся мышьяксодержащих отходов при длительном хранении приводит к их выветриванию, в результате чего они сами становятся источником загрязнения окружающей среды [11], поэтому задача, решаемая авторами, заключается в нахождении способа очистки технологических и сточных вод с выделением мышьяка в качестве технического продукта, пригодного для дальнейшего использования.

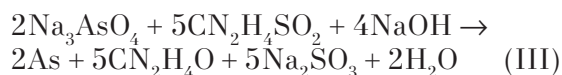
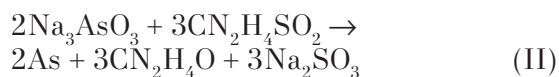
Известны реагентные способы выделения элементного мышьяка восстановлением мышьяксодержащих растворов фосфористой кислотой и её солями в кислых средах, используемые для технологических и аналитических целей [12 – 15], например, по схеме (I):



Недостатками способа являются: применение большого избытка высоко-токсичной фосфористой кислоты и фосфорной кислоты,

что приводит по завершении процесса к значительному количеству жидких токсичных отходов и сточных вод, необходимость снижения токсичности получаемых стоков путём их нейтрализации и окисления в соли мало токсичной фосфорной кислоты, образование отходов солей, загрязнённых мышьяком.

В работе [16] предложен способ восстановления соединений мышьяка до элементного мышьяка с помощью восстановителя диоксида тиомочевины (ДТМ) с целью выделения мышьяка из технических продуктов. Использование диоксида тиомочевины позволяет восстанавливать как соли мышьяка (III), так и соли мышьяка (V). Впервые эта реакция была предложена в аналитических целях в 2005 г. [17]. Процесс описывается уравнениями (II) и (III):



Данный способ универсален для соединений мышьяка (III) и (V), проводится в одну стадию и не требует применения дорогих реагентов, а щелочная среда существенно снижает летучесть мышьяка и способствует разрушению различных его комплексов.

Целью данной работы было изучение возможности применения диоксида тиомочевины для выделения мышьяка из растворов с умеренной концентрацией мышьяка (до 6 г/л), установление зависимости остаточной концентрации мышьяка в растворе от условий проведения процесса и определение оптимальных условий проведения процесса восстановления.

Экспериментальная часть

Для исследования очистки растворов от мышьяка с помощью диоксида тиомочевины (ДТМ) использовались два различных раствора: 1-й приготовлен растворением технического оксида мышьяка (III) с содержанием основного компонента ≥ 98 % масс. в растворе гидроксида натрия квалификации «х.ч.» и разбавлением до концентрации As(III) 3,80 г/л; 2-й раствор – жидкие отходы лаборатории, содержащие As(III) 6,0 г/л. Обработка растворов восстановителем проводилась в щелочной среде (pH 9,8–10,2) при комнатной температуре и при нагреве до 60 °С. Концентрация мышьяка в растворе измерялась методом инвер-

сионной вольтамперометрии с использованием углеродных электродов, модифицированных золотом (прибор ПАН-As фирмы Томьаналит, методика измерения МУ № 31-09/04).

Определение оптимальных условий проведения процесса восстановления с применением ДТМ включало серию из 5 экспериментов, в ходе которых в раствор, содержащий соединения мышьяка, добавлялся восстановитель, и проводились измерения концентрации мышьяка в растворе в различные моменты времени.

Эксперимент 1. Модельный раствор обрабатывался при комнатной температуре, ДТМ добавлялся в раствор двумя порциями (1 г + 0,5 г через час после начала), pH поддерживался на уровне $10,0 \pm 0,2$.

Эксперимент 2. Модельный раствор обрабатывался при $T=60$ °С, ДТМ добавлялся в раствор двумя порциями (1 г + 0,2 г через 3,5 часа после начала), pH поддерживался на уровне $10,0 \pm 0,2$.

Эксперимент 3. Модельный раствор обрабатывался при $T=60$ °С, ДТМ добавлялся постепенно (1,2 г + 0,1 г через 3 часа после начала реакции), pH поддерживался на уровне $10,0 \pm 0,2$.

Эксперимент 4. Модельный раствор обрабатывался при $T=60$ °С, 1,2 г ДТМ добавлялись постепенно в течение 30 мин, pH поддерживался на уровне $10,0 \pm 0,2$.

Эксперимент 5. Жидкие отходы лаборатории обрабатывались при $T=60$ °С, начальное значение pH=13, ДТМ добавлялся постепенно, 2 г в течение первых 15 минут, ещё 0,5 г после 45 минут реакции, ещё 0,2 г после 90 минут реакции, после снижения pH раствора до уровня 10,0 добавлялся концентрированный раствор щёлочи для поддержания pH на уровне 10,0.

Получаемый осадок мышьяка отделялся фильтрованием, промывался водой до отсутствия в фильтрате щелочных солей (по фенолфталеину), хлоридов (по нитрату серебра), сульфатов (по хлориду бария) с последующей вакуумной сушкой и термозакалкой осадка по методике [18], содержание основного компонента составляло до 98,5% масс. Идентификация продукта – элементного мышьяка проводилась рентгенофлуоресцентным методом по линии K_{β} с длиной волны 1057 мÅ (рис.) на приборе – рентгеновском спектрометре «Спектроскан МАКС GF2E», состоящем из сканирующего кристалл-дифракционного (КД) канала и 2-х фиксированных энергодисперсных (ЭД) каналов. Прибор оснащён рентгеновской трубкой типа БХ-7 (с Ag-анодом),

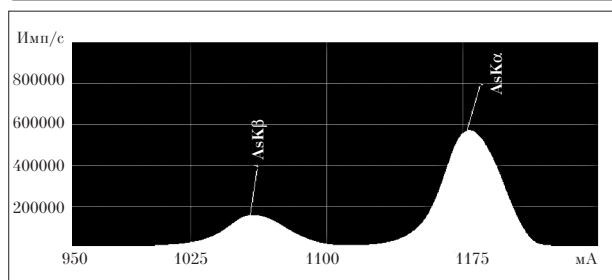


Рис. Обзорный рентгеновский спектр образца мышьяка в узкой области

мощностью 4Вт и с номинальным режимом работы: $U=40кВ$; $I=100мкА$. Детектор – пропорциональный, заполненный инертным газом с Хе-наполнением и выходной щелью, $U_{детектора} = 1610 В$, кристалл-анализатор – LiF200. В качестве аналитических линий при анализе образцов на содержание в них Sr, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, As, Pb выбраны наиболее интенсивные линии $SrK\alpha$, $ZnK\alpha$, $CuK\alpha$, $NiK\alpha$, $CoK\alpha$, $FeK\alpha$, $MnK\alpha$, $CrK\alpha$, $VK\alpha$, $TiK\alpha$, $AsK\beta 1$, $PbL\beta 1$.

Обсуждение результатов

Общая степень выделения мышьяка из растворов была определена как отношение

количества выделенного из раствора мышьяка к исходному количеству. В расчёте оценки не учитывалось влияние незначительного разбавления раствора при добавлении концентрированной щёлочи для поддержания рН среды, изменение объёма раствора при отборе проб на анализ. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Сравнительный анализ результатов экспериментов показывает, что выделение мышьяка проходит лучше при нагреве, требуется небольшой избыток восстановителя. Кроме того, резкое увеличение скорости снижения концентрации мышьяка в экспериментах при добавлении дополнительно небольшого количества восстановителя, по-видимому, говорит о том, что в растворе одновременно с восстановлением мышьяка по реакциям (II) и (III) проходит реакция разложения ДТМ. В эксперименте № 2 замечен эффект увеличения концентрации растворённых соединений мышьяка в растворе после ~4 ч после начала реакции. Это можно объяснить процессами растворения высокоактивного мелкодисперсного мышьяка в щелочном растворе, а также тем, что восстановитель к этому моменту уже полностью израсходован.

Зависимость остаточной концентрации соединений мышьяка в исследуемых растворах от условий проведения процесса

Таблица

№ п/п	Время с начала процесса, мин	Концентрация мышьяка в растворе, мг/л				
		номер эксперимента				
		1	2	3	4	5
1	0	3800	3800	3800	3800	6000
2	20	850	430	–	–	–
3	30	–	–	160	500	–
4	45	–	–	–	–	1400
5	60	730	270	93	340	–
6	65	–	–	–	–	280
7	80	5,1	–	–	–	–
8	90	–	140	–	–	100
9	105	–	–	–	–	53,00
10	120	–	–	–	510	–
11	150	–	94	–	2,7	32,00
12	180	–	–	76	–	–
13	190	–	–	19	–	–
14	210	–	94	–	–	–
15	230	–	1,9	–	–	–
16	250	–	–	4	–	–
17	290	–	6,5	–	–	–
18	960	5,1	–	–	–	–
Общая степень выделения мышьяка, %		99,87	99,83	99,89	99,93	99,47

Примечание: «–» – измерения не проводились.

Получающийся в реакции восстановления элементный мышьяк представляет собой мелкодисперсный аморфный осадок чёрного цвета, содержащий большое количество воды (до 70% масс.), обладает высокой реакционной способностью и постепенно растворяется при стоянии щелочного раствора на воздухе.

Значения остаточных концентраций мышьяка в растворах превышают действующий ПДКр.х. (0,05 мг/л), однако высокая степень выделения мышьяка в виде продукта, пригодного для дальнейшего использования, позволяет предложить использование данного способа в качестве технологического блока, предшествующего финишной обработке мышьяк-содержащих сточных вод сорбционными или другими способами.

Выводы

В результате проведения серии экспериментов по очистке мышьяк-содержащих модельных и технологических растворов с умеренной концентрацией мышьяка (до 6 г/л) при помощи диоксида тиомочевины показано, что предлагаемый реагентный способ позволяет выделять более 99% мышьяка в виде элементного мышьяка, пригодного для дальнейшей переработки в товарную продукцию, и может быть применён в виде отдельного модуля в технологических схемах переработки мышьяк-содержащих отходов и очистки сточных вод до нормируемых показателей.

Литература

1. Рцхиладзе В. Г., Мышьяк. М.: Metallurgy, 1969. 189 с.
2. Guerin H. On the alkaline earth arsenates: study of the system $As_2O_5-BaO-H_2O$ at 17 C // Bull. Soc. Chim. France. 1938. № 5:5. P. 1472–1478
3. Pierrot R. Contribution ala mineralogie des arseniates calciques et calcomagnesiens naturels // Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallography. 1964. № 87. P. 169–211.
4. Bothe J.V., Jr.; Brown P.W.J. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation // Environment Science and Technology. 1999. № 33. P. 3806–3811.
5. Ropp R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Newnes. 2013. 1256 p.
6. Robins, R.G. Arsenic chemistry in relation to the disposal and stability of metallurgical extraction wastes // U.S. Environmental Protection Agency Pollution Technology Review. Noyes Data Corporation: New Jersey, 1992. P. 4–7.
7. Патент на изобретение JP № 4473340 Arsenic-containing water treatment method // Hiroaki M., Atsushi Y., Kinishiro A. и др. Заявлено 23.10.2009, заявка № JP20090244597.
8. Hourne M., McDonald C.A., Rohner P. and Woodall P. Albion process and leaching high arsenic materials at Isamat. // Alta Copper. 2006. Australia. Perth. 19 p.
9. Каратаев Е.Н. Процессы детоксикации и утилизации высокотоксичных соединений мышьяка: дисс. ... докт. хим. наук. Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2009. 305 с.
10. Патент на изобретение РФ № 2099116, МПК А62D3/00. Способ переработки реакционных масс детоксикации люизита / Петров В.Г., Хан В.П., Трубацев А.В. Заявлено 09.11.1995, заявка № 95119251/25.
11. Nishimura T., Robins R.G., Singh P. Removal of arsenic from drinking water by precipitation, adsorption and cementation // BUET-UNU: International Workshop on technologies for arsenic removal from drinking water. 2001. Dhaka. Bangladesh. P. 31–42.
12. Патент на изобретение PL № 357396. Method of utilization of mixtures containing inorganic arsenic compounds (III) / Iwaniec J., Szczypinski W., Wikierak J. и др. Заявлено 27.11.2002. Заявка № PL20020357396.
13. ГОСТ 1367.4-83 Сурьма, методы определения мышьяка.
14. ГОСТ 2082.5-81 Концентраты молибденовые. Методы определения мышьяка (с изменениями № 1, 2).
15. ГОСТ 24877.7-76 Баббиты оловянные и свинцовые. Метод определения содержания мышьяка.
16. Патент на изобретение РФ № 2409687, МПК С22В 30/04, С22В 3/12. Способ получения элементного мышьяка // Растегаев О.Ю., Чупис В.Н., Холстов В.И., Толоконникова Т.П., Малишевский А.О. Заявлено 19.09.2008. Заявка № 2008137699/02. Бюл. № 2. 20.01.2011.
17. Растегаев О.Ю., Толоконникова Т.П., Чупис В.Н., Малишевский А.О., Федоренко Е.В. МВИ общего содержания мышьяка в отходах производства (в том числе в реакционных массах от уничтожения люизита и его смесей) титриметрическим методом / МВИ № 031-01-184-05 (Федеральный реестр «Аттестованные методики выполнения измерений содержания отравляющих веществ (ОВ), токсичных химикатов, указанных в списках Конвенции о запрещении химического оружия», головная организация ОАО ФНТЦ «Инверсия»), 2005 г.
18. Федоров В.А., Потолоков Н.А., Николашин С.В. и др. Физикохимия и технология получения высокоочищенного мышьяка и его соединений из продуктов детоксикации люизита // РХЖ. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. 54. № 4. С. 56–67.

Очистка промышленных сточных вод от фенола в поле электрогидравлического воздействия

© 2013. Л. Л. Журавлёва, д.т.н., Т. В. Холкина к.х.н.,

В. П. Севостьянов, д.т.н., П. Г. Никоноров, к.х.н.,

Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,

e-mail: info@sar-ecoinst.org

Технология очистки промышленных сточных вод от фенола заключается в использовании высоковольтного короткоимпульсного электрогидравлического воздействия. При этом процесс протекает при комнатной температуре с использованием в качестве дополнительного окислителя стандартной перекиси водорода, не образующей с фенолом и продуктами его разложения экологически опасных соединений. Остаточные газы, выделяющиеся в виде оксидов углерода II и IV, легко удаляются из очищенных вод кипячением или отстаиванием, а элементный углерод – простым фильтрованием. В итоге, происходит снижение концентрации фенола в промышленных и сточных водах ниже уровня ПДК для питьевой воды.

A method of phenol removal from industrial waste water using high-voltage short-pulse electrohydraulic impact is suggested. The process occurs at room temperature and uses standard hydrogen peroxide as an additional oxidant which does not form any environmentally unsafe substances with phenol and products of its decomposition. Residual gases represented by carbon oxide and carbon dioxide can be easily removed from treated water by standard methods such as boiling and setting-out, and element carbon can be removed by simple filtration. As a result, the concentration of phenol in industrial waste water is reduced down to its trace amounts (less than 0,0005 mg/l), which is less than maximum concentration limit established by health and safety regulations for potable water.

Ключевые слова: очистка, промышленные сточные воды,
электрогидравлическое воздействие, вода питьевая

Keywords: water treatment, industrial waste water,
electrohydraulic impact, potable water

Растворимость фенола (C_6H_5OH) в воде является одной из основных причин загрязнения сточных вод. Причём опасное действие фенола на организм человека и окружающую среду проявляется уже при очень незначительных его концентрациях. Например, предельное содержание фенола в воде не должно превышать санитарной нормы 0,001 мг/л, а для питьевой воды – в 20 раз меньше, т. е. 0,0005 мг/л.

Существует множество способов очистки промышленных сточных вод от фенола [1, 2].

Наиболее перспективными являются электрохимические методы разложения фенола. В частности предлагается осуществлять электрохимическое его окисление [3]. Метод позволяет добиться полного разрушения C_6H_5OH , но только до стадии образования органических кислот.

Особый интерес представляют работы, связанные с использованием электрического разряда [4]. Так, например, применяли «скользящий», импульсный электрический разряд по поверхности раздела «воздух – вода» и импульсный «коронный» разряд в газе [5]. Эти техни-

ческие решения позволили эффективно синтезировать в жидкой фазе активные частицы, такие, как озон, атомарный кислород, гидроксилы, участвующие впоследствии в окислении фенола в воде. Согласно [5], импульсный коронный разряд зажигали над поверхностью непрерывно перемешиваемого раствора фенола в воде. При этом пиковое межэлектродное напряжение составляло 50 кВ, расстояние между высоковольтным электродом и поверхностью воды – 4 см, длительность импульса – 100 нс, частота импульсов – 250 Гц. Таким способом была достигнута 70%-ная очистка воды при энергозатратах до 40 эВ на молекулу фенола.

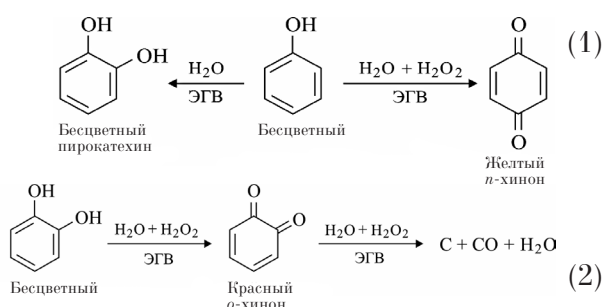
Из публикаций [4, 5] не ясно, до какой стадии разлагается фенол. Поэтому нами была сделана попытка применить высоковольтный короткоимпульсный электрический разряд не на поверхности, а непосредственно в объёме жидкости [6] с одновременным выяснением механизма разложения фенола. При этом в задачу входило полное разложение фенола до экологически «безопасных» продуктов – элементного углерода и его оксидов.

Для этой цели сточные фенолсодержащие воды подвергались электрогидравлическому воздействию (ЭГВ) [7] на установке [8].

Суть метода заключается в следующем.

Электрогидравлическим способом воздействовали на водные растворы фенола (до 5% масс.) при различных параметрах напряжения на электродах 20–30 кВ и количествах импульсов от 5 и выше. Концентрацию фенола определяли стандартным фотометрическим методом [9].

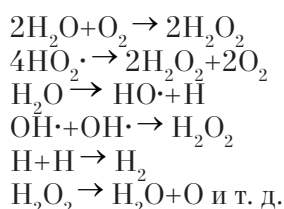
Эксперименты показали, что уже после пяти-шести импульсов фенол в данных условиях окислился без разложения до прозрачного и легко растворимого в воде пирокатехина по реакции (1) и далее (2).



Поэтому (по аналогии с [2]) было предложено ЭГ-обработку водного раствора фенола осуществлять в присутствии окислителя – перекиси водорода, количество которой рассчитывалось на полное окисление фенола до оксида углерода (II).

Известно, что при обычных условиях взаимодействие фенола с перекисью водорода затруднено. Однако перекись была выбрана нами в качестве окислителя по трём причинам.

Во-первых, H_2O_2 является доступным окислителем многотоннажной химии. Во-вторых, если коронный разряд образуют активные частицы, разлагающие фенол [5] над поверхностью воды, то при ЭГ-воздействии активные свободные радикалы появляются непосредственно в её объёме. С их участием образуется перекись водорода (качественно регистрируемая стандартными методами) и атомарный кислород по цепному механизму, в частности [10]:



В-третьих, H_2O_2 не вносит посторонних (в том числе, экологически опасных) ионов и разлагается до воды и газообразного кислорода.

При проведении экспериментов было установлено, что во всех пробах на первой стадии наблюдалось появление жёлтой окраски раствора, усиливающейся в зависимости от количества импульсов. Наличие окраски объясняется присутствием жёлтого пара-хинона (2), т. е. продукта окисления фенола, который при обычных условиях практически не образуется [11].

При дальнейшей электрогидравлической обработке происходит окисление пара-хинона до бурого по цвету продукта, связанного с образованием смеси пара-хинона и красного орто-хинона [12].

Механизм реакций (2) подтверждается (после удаления избытка перекиси водорода нагревом смеси на водяной бане при $T=60^\circ C$, в течение 30 мин.) качественной реакцией на хлорное железо [11]. При добавлении $FeCl_3$ наблюдалось изменение окраски с жёлтой (бурой) на зелёную. Появление зелёного цвета позволяет сделать вывод о механизме протекания указанных выше химических реакций по схемам (2).

Орто-хинон – соединение неустойчивое. При дальнейшем ЭГ-воздействии (2) фиксируется его окисление до углерода (присутствующего в пробе в виде мелкодисперсного порошка) и появление газообразных оксидов углерода (II) и (IV).

Отсутствие фиолетовой окраски в системе «вода – перекись водорода – фенол – $FeCl_3$ » позволяет однозначно говорить об отсутствии окисленных продуктов фенола в водно-фенольной смеси, что подтверждается качественной реакцией [11] и количественным стандартным фотометрическим методом [9].

Экспериментальная часть

Для очистки промышленных сточных фенолсодержащих вод использовалось соотношение компонентов, удовлетворяющее следующим основным химическим реакциям:

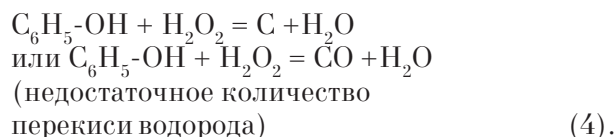
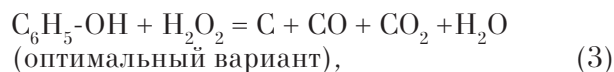


Таблица 1

Электрогидравлическое воздействие на систему «H₂O-C₆H₅OH-H₂O₂»

Напряжение на электродах, кВ	Количество импульсов	Примечание
8–25	80–100	Растворы обладают различной интенсивностью краснотурбуной окраски на качественную реакцию с хлоридом железа (III). Разложение фенола неполное
25–30	110–120	Режим воздействия оптимальный.
25–30	150–250	Увеличение количества импульсов ЭГВ приводит к лишним энергетическим затратам
35–40	110–120	Увеличение напряжения на электродах приводит к лишним энергетическим затратам
15–20	До 1000	Разложение фенола неполное. Напряжение на электродах недостаточно. Увеличение количества импульсов не эффективно

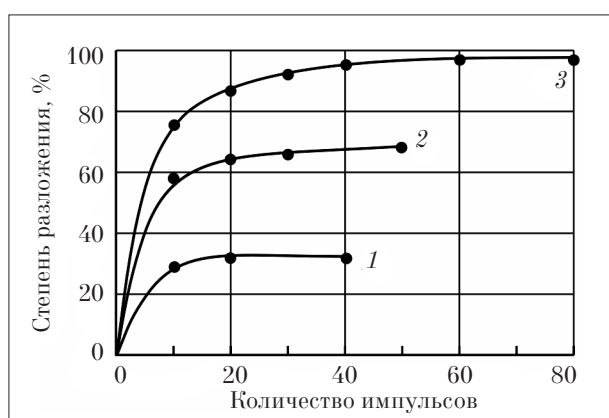


Рисунок. Зависимость степени разложения 5% раствора фенола в воде от количества импульсов электрогидравлической обработки с разрядным напряжением: 1 – 10; 2 – 20 и 3 – 30 кВ

С этой целью использовались 1000 мл сточной воды со следующими концентрациями фенола: 0,05 % масс., и 0,5% масс., а также с его значительным избытком 5,0% масс. Рассчитанное количество перекиси водорода по реакции (2) в пересчёте на его товарную концентрацию составляло 10,8, 108,5 и 1075,0% масс. соответственно. Параметры установки типа ТХ-50,0-9 [8]: напряжение 20–35 кВ, разрядная ёмкость 1,2 мкф, энергия импульса 500–600 Дж и длительность разряда 30–40 мкс.

Варианты электрогидравлического воздействия на водо-фенол-перекисную систему в зависимости от величины межэлектродного напряжения и количества импульсов представлены в таблице 1 и на рисунке. Критерием эффективности применения ЭГВ является отсутствие окраски водной системы и фиолетовой окраски качественной реакции на фенол.

Электроды можно изготовить из вольфрама, молибдена, титана или их сплавов. При этом количество импульсов и величина разрядного напряжения не зависят от глубины погружения электродов. В свою очередь, величина и стабильность поддержания электрического разряда зависят от диэлектрической проницаемости сточной воды. Поэтому изменение этих параметров подбирается экспериментально за счёт изменения расстояния между электродами. Типично эта величина меняется в пределах 1–10 мм. При величине зазора между электродами менее 1 мм наблюдается интенсивная коррозия электродов, а более 10 мм – затухание электрического разряда. Продолжительность импульса может варьировать от 5 до 10 мкс, что наиболее оптимально при работе установки с напряжением возбуждения на электродах 25–30 кВ.

Таблица 2

Сравнительный анализ влияния электрического разряда на разложение фенола в воде

Способ электрического воздействия	Степень разложения, %			Расположение электродов	Конечные продукты разложения
	Количество импульсов				
	50	100	300		
Скольльзящий (пробойный) разряд [4, 5]	–	6,7	10	Над поверхностью жидкости	–
Коронный разряд [4, 5]	–	61	90	Над поверхностью жидкости	–
ЭГ-разряд в окислительной среде	100	–	–	В объёме жидкости	C, CO, CO ₂ , H ₂ O

В таблице 2 приведён сравнительный анализ влияния скользящего, коронного [5] и электрогидравлического разрядов на разложение фенола в воде.

Таким образом, преимущество рассмотренной технологии заключается в том, что за счёт высоковольтного (разрядное напряжение 25–30 кВ) короткоимпульсного (20–30 импульсов продолжительностью 5–10 мкс каждый) электрогидравлического воздействия принципиально снижается расход электроэнергии. При этом процесс протекает при комнатной температуре с использованием стандартной перекиси водорода, не образующей с фенолом и продуктами его разложения экологически опасных соединений. Остаточные газы, выделяющиеся в виде оксидов углерода (II) и (IV), легко удаляются из очищенных вод простым кипячением или отстаиванием, а элементный углерод – простым фильтрованием. В итоге, происходит снижение концентрации фенола в промышленных и сточных водах до его следовых количеств (менее 0,0005 мг/л), т. е. менее уровня ПДК по санитарным нормам для питьевой воды [13].

Литература

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Тенишев Ю.С. Проблема очистки сточных термальных вод от фенолов. М.: Мингазпром, 1982. 35 с.
3. Черкинский С.Н. // Гигиена и санитария. 1980. № 11. С. 72–73.
4. Пат. 2136602 Россия. МПК C02F1/46. Устройство для очистки и обеззараживания воды / Н.Д. Рязанов, К.Н. Рязанов. Заявл. 01.06.1998. Опубл. 10.09.1999.
5. Пат. 2108977 Россия. МПК C02F1/48. Способ очистки сточных вод от фенола / Д.М. Медведев, В.А. Аболенцев, С.В. Коробцев, В.Л. Ширяевский. Заявл. 30.12.1992. Опубл. 20.04.1998.
6. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.
7. Пат. РФ № 2326055. Способ очистки промышленных сточных вод от фенола / Т.В. Холкина, В.П. Севостьянов, И.Д. Кособудский, П.Г. Никоноров. Опубл. 10.06.2008. Бюл. № 16.
8. Севостьянов В.П., Ракидин С.А., Пудовкин Н.Г. Установка электрогидравлического удара // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 3. С. 321–324.
9. Коренман М.И. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 358 с.
10. Севостьянов В.П., Ракидин С.А. Экстремальные физические воздействия в технологии производства изделий знакосинтезирующей электроники. Саратов: СГАП, 1999. 228 с.
11. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 622 с.
12. Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 1. М.: Иностранная литература, 1962. 132 с.
13. ГОСТ 2874-8. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. М.: Изд-во Стандартов.

Влияние среды обитания на здоровье населения и некоторые аспекты диагностики и экспертизы экологозависимой патологии

© 2013. Н. И. Хотько, д.м.н., зав. лабораторией,
Ю. Г. Радюшкин, к.т.н., зам. директора,

Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,
e-mail: info@sar-ecoinst.org

Представлен анализ основных факторов, влияющих на формирование медико-экологической ситуации в Саратовском регионе за 2002–2012 гг., на основании которого определены приоритетные задачи охраны здоровья и основные направления деятельности системы государственного экологического контроля и мониторинга по обеспечению медико-экологического благополучия населения.

Analysis of the main factors influencing the formation of medical-ecological situation in the Saratov region has been made for 2002–2012. On the basis of it health priorities and basic directions of public environmental control and monitoring activity for ensuring health and environmental well-being of the population were stated.

Ключевые слова: факторы внешней среды, эколого-гигиеническая характеристика, объекты и методы исследования, показатели здоровья, иммунный статус детей, критерии медико-экологической ситуации

Keywords: environmental factors, ecological and hygienic characteristics, objects and methods research, health, immune status, criteria for medical and environmental situation

Полиэтиологичность проблемы угрозы здоровью человека от вредных факторов окружающей среды требует выбора приоритетных направлений и индикативных критериев их оценки. Выявление факторов риска, доказательства их роли в нарушениях здоровья человека, а также количественная характеристика зависимостей вредных эффектов от уровней воздействия конкретных факторов окружающей среды является одной из фундаментальных задач медико-экологических исследований.

Сложившаяся неблагоприятная ситуация с загрязнением среды и состоянием здоровья людей в Приволжском федеральном округе, и, в частности, в Саратовском регионе, снижение качества и продолжительности жизни населения, неэффективность, а нередко недостаточная гигиеническая обоснованность природоохранных мероприятий, разрабатываемых без чётких количественных критериев потенциального и реального ущерба для здоровья, низкая эффективность затрачиваемых на снижение загрязнения средств, обусловленная в большинстве случаев отсутствием обязательной оценки действительного вклада того или иного предприятия в ухудшение состояния здоровья населения, не соблюдение, а в ряде

случаев недостижимость некоторых гигиенических нормативов, связанные с экономическими и техническими причинами, настоятельно требуют изменения и переноса акцентов с проблем эколого-гигиенического нормирования на количественную оценку потенциальной и реальной опасности от уровней воздействия, существующих в реальных условиях населённых мест [1, 2]. Критерии оценки зон экологического неблагополучия в настоящее время требуют определения их эффективности, выявление наиболее значимых индикаторов состояния здоровья населения и среды жизнедеятельности [3].

Промышленное освоение Саратовской области способствовало формированию на её территории зон с неблагоприятной экологической обстановкой. На территории области и в её окружении в последнее десятилетие осуществлялось уничтожение химического оружия или его компонентов (пос. Горный, пос. Леонидовка, г. Чапаевск). К значимым экологическим факторам, вызывающим ухудшение здоровья населения, относится химическое загрязнение. По данным экологической экспертизы значительная часть населения подвергалась и подвергается вредному влиянию факторов техногенного происхождения. Вы-

бор основных направлений природоохранной политики, нацеленной на снижение опасности неблагоприятных факторов окружающей среды для здоровья населения, наиболее перспективен на основе научного анализа связей между состоянием среды и здоровьем в условиях конкретного региона или города. Актуальность изучаемой проблемы определяется отсутствием стандартизованных надёжных критериев оценки экологического состояния территорий и недостаточно разработанной методологии оценки и анализа риска здоровью населения [4, 5].

Целью настоящего исследования явилось изучение здоровья человека – интегрального, системного критерия медико-экологической ситуации. Исследования проводились с 2002 г. под эгидой секции экологии РАЕ. Апробация индикативных санитарно-гигиенических критериев для выявления зон экологического неблагополучия осуществлялась в Пензенской, Ульяновской, Саратовской областях и в г. Саратове. Основной задачей явилось изучение показателей состояния здоровья населения, проживающего на территориях с различным уровнем антропогенной нагрузки. Итог – оценка риска здоровью населения в зависимости от техногенной ситуации. В последующем предполагается обосновать индикативные (гигиенические) критерии при осуществлении ретроспективного изучения состояния здоровья населения, проживающего на обследуемых территориях, для оценки степени экологического неблагополучия. В качестве модельной территории был выбран г. Саратов, который по своему промышленному потенциалу относится к крупнейшим городам РФ, причём с исключительно многопрофильной промышленностью. Главными среди отраслей являются нефтеперерабатывающая, химическая и стройиндустрия, с развитой транспортной инфраструктурой. Впервые экспертная (балльная) оценка экологического неблагополучия административных районов областного центра была дана нами в 1995 г. [6, 7].

В дальнейшей работе нами были изучены закономерности формирования загрязнения среды обитания и здоровья населения мульти индустриального центра в условиях меняющейся социально-экономической ситуации с использованием методологии оценки риска по В. А. Никифоровой [8]. Приоритетными техногенными факторами, влияющими на качество жизни, являются рост загрязнения атмосферного воздуха, почвы, водоёмов. Обоснованы региональные приори-

теты ведения социально-гигиенического мониторинга, включающие в себя выявление конкретной проблемной ситуации с анализом причинно-следственных связей и факторов риска, интегральных оценок загрязнения объектов окружающей среды и здоровья населения, в условиях комплексной антропогенной нагрузки. Научно обоснованы мероприятия, направленные на повышение адаптационных возможностей организма, базирующиеся на результатах анализа негативных факторов окружающей среды и условий жизнедеятельности, индивидуальных возможностей организма. Для подтверждения многокомпонентного и многофакторного воздействия среды обитания на состояние здоровья населения рассмотрены количественные зависимости между изучаемыми явлениями. В последующем с помощью компаративного анализа данных в изменяющихся условиях (реализации Федеральных адресных инвестиционных программ – ФАИП) выбраны показатели, отражающие изменения качества окружающей среды и здоровья. Дополнительно значимость данных показателей обоснована с применением оценки экономических потерь, обусловленных «экологической компонентой» в формировании потерь здоровья [9, 10]. Направления и объём выполненных в 2005–2012 гг. исследований представлены в таблице 1.

Проблема загрязнения *атмосферного воздуха* остаётся в числе приоритетных гигиенических проблем, связанных с риском для здоровья населения Саратовской области. Основными загрязняющими контролируемыми веществами в г. Саратове и крупных городах области (по количеству исследований) являлись: оксид углерода, пыль, сернистый газ, оксиды азота, формальдегид, углеводороды, бензол и его производные.

Отмечен большой вклад загрязнения атмосферного воздуха в суммарную заболеваемость детей (примерно 29%), а также на частоту заболеваемости органов дыхания. Лепта атмосферных загрязнений в развитие хронических болезней миндалин и аденоидов, хронического бронхита составляет 35,2% и 34,3% соответственно. Участие атмосферного загрязнения в формировании анемий, болезней эндокринной системы и обмена веществ, органов пищеварения и мочеполовой системы несколько меньше и составляет соответственно 26,4; 16,3; 18,1; 12,4%.

Вклад загрязнения атмосферного воздуха в суммарную заболеваемость взрослого населения хотя и ниже, чем у детей, но составляет порядка 10%.

Таблица 1

Объекты, объём и методы исследований

Направление исследований	Объекты и методы исследования	Объём исследований (количество анализов)
Эколого-гигиеническая характеристика факторов окружающей среды	Атмосферный воздух Санитарно-химические исследования	170 000
	Состояние водных объектов. Водоснабжение населения. Питьевая вода. Качество содержания фтора Санитарно-химические, оксикологические, органолептические исследования	63240
	Почва, твёрдые бытовые отходы Санитарно-химические исследования	6770
Медико-демографические показатели здоровья населения. Анализ	Соматическая заболеваемость населения взрослого, детей и подростков.	960 человек
	Первичная медицинская документация; отчёты ЛПУ, органов государственной статистики. Анкетирование.	более 4 тыс.
	Проведение исследований и оценка физического развития	284
Оценка эффективности ФАИП	Эффективность медицинская, социальная, экономическая	

Оценивая в целом экологическое состояние воздушной среды Саратовской агломерации, следует отметить, что, несмотря на снижение валовых выбросов загрязняющих веществ, связанных с экономическим застоем, оно не сопровождается стабилизацией, и тем более улучшением атмосферного воздуха, снижением неблагоприятного влияния на здоровье горожан.

В настоящее время наряду с общепринятыми критериями здоровья населения всё чаще используются показатели иммунного статуса организма [11]. Известно, что самая чувствительная часть населения к неблагоприятным факторам окружающей среды – дети. Нами изучались показатели иммунитета у детей в промышленных (I группа) и административных районах (II группа), где промышленные объекты практически отсутствуют (табл. 2).

Таблица 2

Содержание сывороточных иммуноглобулинов (Ig) у детей, проживающих в различных условиях внешней среды

Класс Ig	Содержание Ig (г/л)		p
	I гр.	II гр.	
A	1,12 ± 0,04	0,56 ± 0,04	<0,01
M	1,40 ± 0,52	1,16 ± 0,08	<0,01
G	1,40 ± 0,40	8,7 ± 0,04	<0,05

Изменения указывают на напряжённость адаптационных процессов иммунитета у детей городов I-ой группы (повышен уровень Ig). Разносторонние отклонения в системах кроветворения, иммунитета, ферментов можно связать с воздействием загрязнённого атмосферного воздуха. В группе I отмечается частое снижение резистентности – большинство детей болели по 4 и более раз в году. Сниженная резистентность организма, повышенная заболеваемость сочеталась с увеличенной частотой выявленных у них функциональных отклонений в системе кроветворения, иммунитета, цитохимических показателях. Были установлены достоверные различия в структуре здоровья контингентов детского населения проживающего в разных городах (Заводской район г. Саратова, микрорайон «Ахуны» г. Пензы).

Выявлены достоверно более высокие значения иммунологических показателей среди детей, проживающих в условиях интенсивного атмосферного загрязнения г. Саратова – Заводской район (табл. 3).

Результаты исследования дают основание предполагать, что накопление IgG и IgA происходит в результате нарушения иммунного статуса детей группы риска, а комплекс загрязнителей оказывает сенсibiliзирующее действие. Такой вывод подтверждается результатами заболеваемости аллергическими болезнями детей указанных районов. По

итогах комплексных обследований была обоснована перспективная программа профилактических мероприятий [12].

Среди наиболее важных факторов, влияющих на состояние здоровья населения, на одном из первых мест, безусловно, стоит водоснабжение населения и качество *питьевой воды*.

Процент неудовлетворительных по санитарно-химическим показателям проб питьевой воды сократился в 2012 г. Вместе с тем отмечается чрезвычайно высокий уровень загрязнения как придонных отложений, так и воды Волгоградского водохранилища. К основным загрязнителям относятся нефтепродукты, фенолы, соли тяжёлых металлов, пестициды. Применяемые технологии и приёмы водоподготовки не соответствуют классу используемого водисточника. Длительное потребление питьевой воды с повышенным уровнем загрязнения химическими веществами (меди, никеля, фтора) природного и антропогенного характера является одной из причин развития различных соматических заболеваний. В таблице 4 приведены сведения о содержании соединений фтора в питьевой воде из водопроводной сети.

Загрязнение почвы. Напряжённая экологическая ситуация в числе других причин определяется неудовлетворительным санитарным состоянием почвы, выполняющей функцию универсального экологического адсорбента, нейтрализатора загрязнений органической и минеральной природы. Почва как основной накопитель химических веществ техногенной природы является фактором окру-

жающей природной среды, неблагоприятное влияние которого на условия жизни населения и его здоровье особенно возрастает в последние годы.

Оценка риска, связанная с химическим загрязнением окружающей среды, проведена в соответствии с руководством по оценке риска [13]. Для оценки комплексной химической нагрузки и выявления опасности вредного действия веществ определялись коэффициенты опасности (Н_Q) и индексы опасности (Н_I).

В ходе исследования на территориях, различных по уровню техногенной нагрузки, изучено состояние здоровья населения. Анализ показателей здоровья проведён по двум районам: более загрязнённому – Заводскому и менее загрязнённому – Октябрьскому. Результаты медицинских осмотров изучения первичной медицинской документации и социологических опросов с учётом зон проживания нами опубликованы ранее [3, 14]. Можно отметить, что по числу предъявляемых жалоб и результатам медицинских осмотров, состояние здоровья жителей Заводского и Октябрьского районов относительно одинаково. Вместе с тем у наблюдаемой группы мальчиков (15–17 лет) 59,7+–10,3% отмечена тенденция к некоторому ускорению формирования скелета. Биологический возраст, при учёте рентгенологических показателей у призывников, проживающих в промышленной зоне, в половине случаев превышал паспортный.

Выводы

1. Результаты многолетних исследований позволяют сделать вывод о том, что определе-

Таблица 3

Уровень сывороточных иммуноглобулинов у детей, проживающих в районах с различным уровнем атмосферных загрязнений (M ± m)

Класс Ig	Группа риска (I гр.)	Контрольная группа (II гр.)	p
A	1,35 ± 0,1	1,02 ± 0,08	< 0,01
M	1,32 ± 0,09	0,93 ± 0,04	< 0,001
G	14,24 ± 0,42	10,3 ± 0,35	< 0,001

Таблица 4

Качество питьевой воды из водопроводной сети централизованного водоснабжения по содержанию фтора

Год	Число исследованных проб питьевой воды	Содержание фтора в воде				
		менее 0,5 мг/л	в т. ч. менее 0,2 мг/л	1 ПДК	2 ПДК	3 ПДК
2005	816	–	–	57	–	–
2006	589	276	59	12	–	–
2007	320	188	73	–	–	–
2008	230	104	114	11	3	–
2009	767	379	179	99	1	–
2010	1535	826	584	24	50	51

на корреляционная связь при формировании негативных тенденций динамики состояния здоровья городского населения с комплексом факторов окружающей среды. Для выяснения причинно-следственных связей состояния здоровья населения и состояния окружающей среды необходимо дальнейшее развитие системы экологического и социально-гигиенического мониторинга. Нами создан макет экологического атласа области с учётом экспертной (балльной) оценки степени потенциальной опасности территорий.

2. Теоретические и методические аспекты оценки медико-экологической безопасности и эффективности профилактических мероприятий на основе пространственно-временного анализа показателей состояния окружающей среды и здоровья населения позволяют выявить индикативные показатели и оценить эффективность программно-целевого подхода к решению природоохранных проблем территорий с неблагоприятной экологической ситуацией. Индикативные показатели эффективности целевых программ медико-экологической направленности характеризуются гигиеническими, социальными и экономическими показателями.

3. Существует необходимость разработки и внедрения методологии диагностики экологически обусловленной патологии с целью оптимизации мероприятий по оздоровлению населения и среды его обитания.

Литература

1. Беляков В.Д. Региональные проблемы здоровья населения России // М.:ВИНИТИ. 1993. 334 с.
2. Беляев Е.Н. Роль санэпидслужбы в обеспечении санитарно-эпидемиологического благополучия населения Российской Федерации. М.: Издательско-информационный центр Госкомитета санэпиднадзора РФ, 1996. 416 с.
3. Khotko N. Influence of environmental factors on the health of the population (by the example of Saratov region) // Actual problems of environmental security of territories and population: Proceedings of the internat conference. 2000. Thailand, Bangkok-Pattaya. P. 78–84.

4. Khotko N., Dmitriev A.P., Doblo A.D. Per identificare i fattori causali di ecologicamente causato malattie nella regione del Volga // Medico-ecologici sicurezza, riabilitazione e protezione sociale della popolazione nelle strutture di ricovero considerando che: materiali XV Simposio internazionale. Italia, Torino. 2004. P. 130–135

5. Khotko N., Thupis V., Dmitriev A.P. The regional problems of environmental monitoring soil and solid waste disposal areas // Veterinary and agricultural sciences: state and prospects of development in XXI century: XIX International Scientific and Practical Conference. 2012. London/Odessa. P. 246–253

6. Коломиец В.В. Медико-экологическое районирование Саратова: Дисс. ... канд. мед. наук., Саратов:ВНИПЧИ «Микроб», 1965. 143с

7. Хотько Н.И., Журавлёва Л.Л., Чупис В.И. К проблеме влияния факторов химической опасности на здоровье населения // Медико-биологические аспекты обеспечения химической безопасности Российской Федерации. СПб: ЭЛБИ-СПб, 2012. С. 65–68.

8. Никифорова В. А. Гигиеническое обоснование индикативных показателей оценки экологического благополучия урбанизированных территорий: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Иркутск: АФ УРАМН, 2009. 34 с.

9. Хотько Н.И., Радюшкин Ю.Г Экологическая характеристика природных и антропогенных экосистем г. Саратова и состояние общественного здоровья горожан // Экология и жизнь: Статьи XXIV Междунар. науч.- практ. конфер. Пенза. 2013. С. 162–165

10. Олейникова Е.В. Экологическая эпидемиология – научно-практическое направление в диагностике и экспертизе экологозависимой патологии: Дисс. ... доктора мед. наук. СПб. ФГУП «НИИГПЭЧ». 2009. 182 с.

11. Охупкина В.Ю. Экотоксиканты и аутоиммунные заболевания человека // Теоретическая и прикладная экология. 2011. №2. С. 93–101

12. Khotko N., Dmitriev A. Regional health-environmental problems // Proceedings of the IX International Congress on immunorehabilitation and rehabilitation medicine. Turkey. Antalya. 2003. P. 102–106

13. Р. 2.1.10.1920-04 «Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду».

14. Хотько Н.И., Радюшкин Ю.Г. Опыт экологической оценки техногенных и естественных факторов среды в развитии иммунотоксических состояний // Экология и жизнь: Статьи XXIV Междунар. науч.- практич. конф. Пенза, 2013. С. 159–162.

К публикации принимаются статьи в соответствии с тематикой журнала, объемом (включая подписи к рисункам, таблицы, аннотацию и список литературы) до 16 машинописных страниц.

В предлагаемых для публикации научных статьях должно содержаться: обоснование актуальности; четкая постановка целей и задач исследования; методика, результаты и их обсуждение, заключение или выводы. Заглавие должно быть кратким (8–10 значащих слов), информативным и по возможности точно отражать содержание статьи. Статья должна иметь индекс УДК.

К статье прилагается аннотация на русском и английском языках (объемом до 400 знаков). В английском переводе перед текстом аннотации помещается английское название статьи: инициалы и фамилия автора в английской транскрипции, название учреждения и почтовый адрес на английском языке.

Все материалы должны быть набраны в текстовом редакторе Word книжным шрифтом (14 кегль) с одной стороны листа бумаги стандартного формата (A4). На странице рукописи должно быть не более 30 строк, отпечатанных через 1,5 интервала, в каждой строке не более 65 знаков, включая пробелы между словами. Все поля рукописи должны быть не менее 20 мм. Размер абзацного отступа – 5 знаков.

Ссылки на литературу даются цифрами в квадратных скобках по порядку упоминания в тексте.

Список литературы прилагается в конце статьи. Приводятся фамилии всех авторов и полное название цитируемой работы. Следует строго соблюдать следующий порядок библиографического описания.

Для журнальных статей:

1. Кабиров Р.Р., Сагитова А.Р., Суханова Н. В. Разработка и использование многокомпонентной тест-системы для оценки токсичности почвенного покрова городской территории // *Экология*. 1997. № 6. С. 408-411.

2. Gautret P., De Wit R., Camoin G., Golibic S. Are environmental conditions recorded by the organic matrices associated with precipitated calcium carbonate in cyanobacterial microbialites? // *Geobiology*. 2006. V. 4. № 2. P. 93-107.

Для сборников научных трудов, материалов конференций и тезисов докладов:

1. Левин С.В., Гузев В.С., Асеева И.В., Бабьева И.П., Марфенина О.Е., Умаров М.М. Тяжелые металлы как фактор антропогенного воздействия на почвенную микробиоту // *Микроорганизмы и охрана почв*. М.: Изд-во МГУ, 1989. С. 5-46.

2. Мишарин С.И., Колесниченко А.В., Антипина А.И., Войников В.К. Влияние низких температур на синтез белков озимой ржи и пшеницы // 2-й Съезд Всерос. о-ва физиологов раст.: Тез. докл. Ч. 2. М. 1992. С. 139.

3. Ханисламова Г.М. Использование коллембол для лабораторной оценки токсичности загрязня-

ющих почву соединений // *Проблемы охраны окружающей среды на Урале*. Уфа. 1995. С. 152–157.

Для авторефератов диссертаций:

1. Ступникова И.В. Термостабильные белки злаков в период низкотемпературной адаптации: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Иркутск: СИФИБР СО РАН. 2001. 20 с.

Для монографий:

1. Гублер Е.В., Генкин А.А. Применение непараметрических критериев статистики в медико-биологических исследованиях. Л.: Медицина, 1973. 141 с.

Таблицы не должны быть громоздкими. Каждая таблица должна иметь порядковый номер и название. Табличный материал приводится в тексте. Нумерация таблиц сквозная. Не следует повторять и пересказывать в тексте статьи цифры и данные таблиц.

Рисунки предоставляют с приложением подрисуночных подписей для всех рисунков на отдельной странице. Рисунки снабжаются всеми необходимыми цифровыми или буквенными обозначениями, пояснениями в подписях к ним. Иллюстративные материалы выполняются в программах Corel DRAW, Adobe Photoshop, Adobe Illustrator. Электронный вариант каждой таблицы и рисунка записывается в отдельный файл в формате программы, в которой они были созданы. Подписи к иллюстрациям следует давать отдельным списком. Фотоснимки (размером не менее 9x12 см) представляются с четким контрастным изображением и хорошо проработанными деталями. На обороте иллюстрации необходимо указать фамилию автора, название статьи и номер рисунка. Ксерокопии не принимаются.

Направляемая в редакцию статья должна быть подписана всеми авторами с указанием фамилии, имени и отчества (полностью) и содержать следующие данные: наименование организации, в которой выполнена работа, должность, учёная степень и звание, почтовый адрес, телефоны (рабочий и домашний) факс, адрес электронной почты автора (соавтора), отпечатанные на отдельном листе. В названиях учреждений не следует использовать сокращения.

Для публикации представляется электронный вариант (на магнитном носителе или пересылкой по электронной почте) и распечатка статьи в 2 экземплярах. К статье прилагается экспертное заключение о возможности публикации материалов в открытой печати.

При несоблюдении этих требований статья не рассматривается редакцией и возвращается авторам на доработку. Статьи проходят обязательное рецензирование. Решение о принятии их для публикации в журнале принимается на заседании редколлегии.

Экземпляр журнала с опубликованной статьёй авторам не высылается и распространяется только по подписке. Гонорар не выплачивается. Электронный вариант и бумажная копия статьи автору не возвращаются.

**ЦЕНТРАЛЬНАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**



**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ПО КОНТРОЛЮ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ НОРМАТИВОВ**



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

