



2016

*Теоретическая
и прикладная*

ЭКОЛОГИЯ

ISSN 1995-4301

№ 4



**К 20-ЛЕТИЮ СО ДНЯ
ПРИНЯТИЯ ФЦП
«УНИЧТОЖЕНИЕ
ЗАПАСОВ
ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ
В РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ»**

**МЕТОДЫ И
ТЕХНОЛОГИИ ПРИ
УНИЧТОЖЕНИИ
ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ**

**МОНИТОРИНГ
ОБЪЕКТОВ ПО
УНИЧТОЖЕНИЮ
ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ**

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ
ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ПРОЦЕССА
УНИЧТОЖЕНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ**

**РЕМЕДИАЦИЯ И
РЕКУЛЬТИВАЦИЯ**

ХРОНИКА

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ВЫПУСК ЖУРНАЛА, ПОСВЯЩЁННЫЙ
20-ЛЕТИЮ ФЦП «УНИЧТОЖЕНИЕ ЗАПАСОВ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ
В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ»

Приближается к завершению принятая в 1996 г. федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации».



В. И. Холстов, д. х. н., профессор, директор Департамента реализации конвенционных обязательств Министерства промышленности и торговли Российской Федерации

Российская Федерация выполняет взятые на себя международные обязательства в области химического разоружения. На объектах хранения и уничтожения химического оружия к настоящему времени уничтожено более 94% общих запасов химического оружия в Российской Федерации, а также все химические боеприпасы сложной конструкции.

За 20 лет реализации данной программы накоплен значительный опыт работ в плане обеспечения безопасности функционирования объектов по хранению и уничтожению химического оружия. Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» будет с честью завершена.

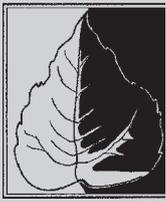
К концу 2016 г. на шести действующих объектах по уничтожению химического оружия полностью завершено уничтожение всех хранившихся боеприпасов, содержащих отравляющие вещества.

Действующим в настоящее время остается лишь один объект в пос. Кизнер Удмуртской Республики, где процесс уничтожения отравляющих веществ продолжается под постоянным контролем со стороны международной организации по запрещению химического оружия. В Кизнере уничтожено около 60% имевшихся здесь запасов отравляющих веществ.

После вывода из эксплуатации на объектах планируется проведение мероприятий по ликвидации последствий деятельности и перепрофилированию на выпуск востребованной мирной продукции в регионах, где хранилось и уничтожалось химическое оружие. Работы по ликвидации последствий деятельности должны реализовываться в рамках федеральной целевой программы «Ликвидация последствий деятельности объектов по хранению и объектов по уничтожению химического оружия в Российской Федерации на 2017–2022 гг.». В настоящее время проект программы разработан, он проходит согласование в заинтересованных министерствах и ведомствах Российской Федерации.



В. П. Капашин, д. т. н., профессор, начальник Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия при Министерстве промышленности и торговли РФ, генерал-полковник



**Теоретическая
и прикладная
ЭКОЛОГИЯ**
№ 4, 2016
<http://envjournal.ru>

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

Журнал включён в каталог периодических изданий Ульрих (Ulrich's Periodicals Directory), в библиографические базы Google Scholar и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ)

Учредитель журнала ООО Издательский дом «Камертон»

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор Т.Я. Ашихмина,

д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии Вятского государственного 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 промышленности

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

Зам. главного редактора Б.И. Кочуров,

д.г.н., профессор, ведущий научный сотрудник Института географии РАН

Ответственный секретарь С.Г. Скугорева,

к.б.н., научный сотрудник
Института биологии Коми НЦ УрО РАН

Журнал издаётся при поддержке

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет».

По вопросам публикации статей обращаться:

610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

Тел. (8332) 37-02-77. E-mail: ecolab2@gmail.com

Статьи рецензируются. Перепечатка без разрешения редакции

запрещена, ссылки на журнал при цитировании обязательны.

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

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>

Подготовлен к печати в издательстве «О-Краткое»

610000, г. Киров, Динамовский проезд, 4, оф. 101.

Тел. (8332) 32-28-39. E-mail: okrat@okrat.ru

Оригинал-макет – Татьяна Коршунова, фото на обложке –

Александр Широких, перевод – Ирина Кондакова, Григорий Кантор,

выпускающий редактор – Мария Зелаева

Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов

© Оформление. Издательство «О-Краткое»

Подписано в печать 15.10.2016. Тираж 1150 экз. Заказ № 5670.

Отпечатано в ООО «Кировская областная типография»

610004, г. Киров, ул. Ленина, 2

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ РЕДАКЦИОННЫХ СОВЕТОВ ИД «КАМЕРТОН»

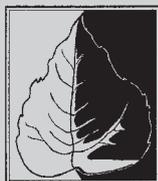
Н.П. Лавёров – председатель межведомственной комиссии при Совете безопасности РФ, академик РАН

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., профессор, директор Департамента реализации конвенционных обязательств Министерства промышленности и торговли РФ
В.Г. Ильницкий – д.э.н., директор ОАО «Научно-исследовательский проектно-изыскательский институт «Кировпроект»

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА:

В.А. Алексеев – д.т.н., профессор Ижевского государственного университета
А.М. Асхабов – д.г.-м.н., академик РАН, Председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН
С.И. Барановский – д.т.н., профессор, 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., профессор, 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 университета
Г.М. Зенова – д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Г.Я. Кантор – к.т.н., научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН
Е.Ю. Колбовский – д.г.н., профессор, в.н.с. Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Э.И. Коломиец – д.б.н., член-корреспондент НАН Беларуси, директор Института микробиологии НАН Беларуси
Л.В. Кондакова – д.б.н., профессор, зав. кафедрой экологии Вятского государственного университета
А.В. Кучин – д.х.н., член-корреспондент РАН, профессор, директор института химии Коми НЦ УрО РАН
В.Н. Лаженцев – д.г.н., член-корреспондент РАН, профессор, советник РАН
В.З. Латыпова – д.х.н., член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского федерального университета
Ли Юй – профессор, директор Института микологии Цзилинского аграрного университета, иностранный член РАН (КНР)
С.Г. Литвинцев – к.с.-х.н., и.о. проректора по науке и инновациям ВятГУ
В.А. Малинников – д.т.н., профессор, проректор Московского государственного университета геодезии и картографии
Н.В. Мищенко – д.б.н., доцент Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
А.А. Москалёв – д.б.н., зав. лаб. молекулярной радиобиологии и геронтологии Института биологии Коми НЦ УрО РАН
С.В. Пестов – к.б.н., доцент Вятского государственного университета
О.Ю. Растегаев – д.х.н., заместитель директора Государственного научно-исследовательского института промышленной экологии
С.А. Рубцова – д.х.н., старший научный сотрудник, зам. директора Института химии Коми НЦ УрО РАН
В.П. Савиных – д.т.н., член-корреспондент РАН, профессор, президент Московского государственного университета геодезии и картографии, лётчик-космонавт, дважды Герой СССР
Ф. Скапини – д.б.н., профессор Университета Флоренции (Италия)
В.А. Сысуев – д.т.н., академик РАН, директор Зонального научно-исследовательского института сельского хозяйства Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
Т.А. Трифонова – д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
М.Х. Хусейн – д.б.н., профессор Университета Ассиут (Египет)
В.Т. Юнгблюд – д.и.н., профессор Вятского государственного университета



Theoretical and applied ECOLOGY

№ 4, 2016

The journal is included in the list of the leading peer-reviewed journals and issues for publishing the main results of research for PhD and doctoral dissertations

The journal is included into Ulrich's Periodicals Directory, bibliographic databases Google Scholar and Russian Science Citation Index (RSCI)

The founder of the magazine Publishing house «Kamerton»

THE EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL «THEORETICAL AND APPLIED ECOLOGY»

Editor-in-Chief T.Ya. Ashikhmina,

Doctor in Technical Sciences, Professor, Vyatka State University, Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

Vice-Editor-in-Chief V.V. Gutenev,

Doctor in Technical Sciences, Professor, First Deputy Chairman of the State Duma Committee on Industry

Vice-Editor-in-Chief S.V. Degteva,

Doctor in Biology, Director of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

Vice-Editor-in-Chief I.G. Shirokikh,

Doctor in Biology, Rudnitskiy Zonal Research Institute of Agriculture of the North-East

Vice-Editor-in-Chief B.I. Kochurov,

Doctor in Geography, Professor, the leading researcher of the Institute of Geography RAS

Executive Secretary S.G. Skugoreva,

PhD in Biology, researcher of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

The articles are reviewed. Reprint without permission of the publisher is prohibited, links to the journal are obligatory when citing. The editorial Board is not responsible for the accuracy of the information contained in advertisements.

Address: 36 Moskovskaya st., Kirov, 610000
phone/fax: (8332) 37-02-77, e-mail: ecolab2@gmail.com

The edition is registered by Federal service for supervision in the sphere of mass communications, communication and protection of cultural heritage. Certificate of PF registration № FS 77-29059

Subscription index 82027, 48482
in the catalogue of Agency «Rospechat»

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: 39 Gilyarovskiy st., Moscow, Russia, 129110.
Tel: (495) 281-91-37, 281-97-63, Fax: (495) 281-37-98
E-mail address: info@periodicals.ru
<http://www.periodicals.ru>

Prepared for publication by the publishing house of «O-Kratkoe» of. 101, 4 Dynamoskiy proezd, Kirov, 610000
Tel. +7 (8332) 32-28-39. E-mail: okrat@okrat.ru.

Designer – Tatiana Korshunova. Cover photo – Aleksandr Shirokikh.
Translation – Irina Kondakova, Grigoriy Kantor.
Managing editor – Maria Zelaeva
Director of the publishing house
«O-Kratkoe» Evgeniy Drogov
© Publishing house «O-Kratkoe»

THE CHAIRPERSON OF THE EDITORIAL BOARDS OF THE PUBLISHING HOUSE «KAMERTON»

N.P. Laverov The Chairperson of Interdepartmental Commission of the Security Council of the Russian Federation, PRESIO MM, Academician of RAS

OF THE EDITORIAL BOARD:

V.A. Grachev Doctor in Technical Sciences, Professor, corresponding member of RAS, Chairperson of the Social Council of the Federal Service for Ecological, Technological, and Atomic Supervision
V.I. Kholstov Doctor in Chemistry, Professor, Director of the Conventional Obligations Implementation Department of the Industry and Trade Ministry of the Russian Federation
V.G. Il'nitskiy Doctor in Economics, Director of Ltd Research Project Institute «Kirovproect»

THE EDITORIAL BOARD:

V.A. Alexeyev Doctor in Technical Sciences, Professor of Udmurt State University
A.M. Askhabov Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Chairperson of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
S.I. Baranovskiy Doctor in Technical Sciences, Professor, Vice-Chairperson of the Rosatom Social Council, Chairperson of the Russian Ecological Congress
L.I. Domracheva Doctor in Biology, Professor of Vyatka State Agricultural Academy
I.E. Dubovik Doctor in Biology, Professor of Bashkir State University
G.P. Dudin Doctor in Biology, Professor of Vyatka State Agricultural Academy
G.A. Yevdokimova Doctor in Biology, Professor, Vice-Director of Research Institute of the North Industrial Ecology, Kola SC of RAS
I.A. Zhuykova Ph D in Geography, Associate Professor of Vyatka State University
G.M. Zenova Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
G.Ya. Kantor PhD in Technical Sciences, researcher of the Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
E.Yu. Kolbovskiy Doctor in Geography, the leading researcher, Professor of Lomonosov Moscow State University
E.I. Kolomiyets Doctor in Biology, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, Director of Institute of Microbiology, National Academy of Sciences of Belarus
L.V. Kondakova Doctor in Biology, Professor of Vyatka State University
A.V. Kuchin Doctor in Chemistry, corresponding member of RAS, Professor, Director of the Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Division of RAS
V.N. Lazhentsev Doctor in Geography, Professor, RAS Advisor
V.Z. Latypova Doctor in Agriculture, corresponding member of Tatarstan Academy of Sciences, Professor of Kazan Federal University
Li Yu Professor, Director of Mycology Institute of Jilin Agricultural University, Foreign Associate of RAS (China)
S.G. Litvinets acting Vice-Rector for Science and Innovation of Vyatka State University
V.A. Malinnikov Doctor in Technical Sciences, Professor, Vice-Rector of Moscow State University of Geodesy and Cartography
N.V. Mishchenko Doctor in Biology, Associate Professor of Vladimir State University named after Alexander and Nicholas Stoletovs
A.A. Moskalev Doctor in Biology, Chief of the Laboratory of Molecule Radiobiology and Gerontology of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
S.V. Pestov PhD in Biology, Associate Professor of Vyatka State University
O.Yu. Rastegayev Doctor in Chemistry, Vice-Director of State Research Institute of Industrial Ecology
S.A. Rubtsova Doctor in Chemistry, senior researcher, Vice-Director of the Institute of Chemistry the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
V.P. Savinykh Doctor in Technical Sciences, corresponding member of RAS, Professor, President of Moscow State University of Geodesy and Cartography, Pilot-Cosmonaut, twice Hero of the Soviet Union
F. Skapini Doctor in Biology, Professor of Florence University (Italy)
V.A. Sysuev Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, Director of Rudnitskiy Zonal Research Institute of Agriculture of the North-East
T.A. Trifonova Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
M.Kh. Husseyin Doctor in Biology, Professor of University of Assiut University (Egypt)
V.T. Yungblyud Doctor in History, Professor of Vyatka State University

СОДЕРЖАНИЕ

К 20-ЛЕТИЮ
СО ДНЯ
ПРИНЯТИЯ ФЦП
«УНИЧТОЖЕНИЕ
ЗАПАСОВ
ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ
В РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ»

МЕТОДЫ
И ТЕХНОЛОГИИ
ПРИ УНИЧТОЖЕНИИ
ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ

МОНИТОРИНГ
ОБЪЕКТОВ ПО
УНИЧТОЖЕНИЮ
ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ

АНАЛИТИЧЕСКОЕ
ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ПРОЦЕССА
УНИЧТОЖЕНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ

В. П. Капашин, В. И. Холстов, В. Б. Кондратьев
20 лет со дня принятия федеральной целевой программы
«Уничтожение запасов химического оружия
в Российской Федерации»6

*А. Ю. Кармишин, Т. В. Воробьёв, И. Н. Исаев,
И. В. Коваленко, А. В. Мандыч, В. С. Юсупов,
В. Ф. Чопоров* Зависимость производительности
технологических линий уничтожения боеприпасов сложной
конструкции от прочностных характеристик локализатора.....12

*А. Ю. Кармишин, А. В. Мандыч, И. Н. Исаев,
И. В. Коваленко, В. Б. Антипов* О некоторых аспектах
безопасного уничтожения обычных боеприпасов
с применением технологии уничтожения боеприпасов
сложной конструкции21

*В. П. Капашин, А. Ю. Кармишин, В. А. Воронин,
Т. В. Воробьёв, А. С. Лякин, И. В. Коваленко,
Р. В. Осокин* Методологические аспекты обеспечения
безопасности на опасных производственных
объектах: технология производства, многоуровневый
контроль, комплексная защита25

*И. Х. Ильясов, Д. О. Веткин, В. Г. Мандыч, И. Н. Исаев,
Д. С. Дубровский, С. Н. Кобцов, К. В. Андреев* Современные
альтернативы изготовления государственных стандартных
образцов состава продуктов деструкции фосфорорганических
отравляющих веществ34

*А. Г. Горохова, С. В. Язынин, А. Ю. Кармишин,
Е. В. Кинаш, Р. В. Осокин* Сезонная динамика содержания
тяжёлых металлов и мышьяка в почвах зоны защитных
мероприятий объекта по уничтожению химического оружия
в пос. Леонидовка Пензенской области40

*А. Ю. Кармишин, В. А. Круглов, Е. П. Павленко,
А. В. Помникова, В. Л. Рудь* Система государственного
экологического контроля и мониторинга в районах
уничтожения химического оружия и система
производственного экологического мониторинга объектов
по хранению и уничтожению химического оружия:
направления дальнейшего использования46

М. А. Шумилова, В. Г. Петров Адсорбция арсенит-иона
некоторыми почвами Удмуртии56

*Т. Я. Ашихмина, Л. В. Кондакова, С. Ю. Огородникова,
Л. И. Домрачева, А. Л. Коновалов, К. А. Безденежных*
Физиолого-микробиологический статус почв после
прекращения работы объекта по хранению
и уничтожению химического оружия «Марadyковский» 63

*С. Н. Кобцов, С. Н. Штыков, В. Г. Мандыч, И. Х. Ильясов,
И. Н. Исаев, Д. С. Дубровский* Титриметрическое
определение массовой доли основного вещества
в стандартных образцах состава токсичных химических
веществ и продуктов их деструкции74

**РЕМЕДИАЦИЯ
И РЕКУЛЬТИВАЦИЯ**

**ХРОНИКА
СОБЫТИЙ
И МЕРОПРИЯТИЙ**

**THE 20TH ANNIVER-
SARY OF THE ADOP-
TION OF THE FED-
ERAL TARGET PRO-
GRAM «DESTRUC-
TION OF CHEMICAL
WEAPONS STOCK-
PILES IN THE RUS-
SIAN FEDERATION»**

**METHODS AND
TECHNOLOGIES
OF CHEMICAL
WEAPONS
DESTRUCTION**

A. Yu. Karmishin, T. V. Vorobyev, M. A. Golyshov, A. Yu. Isaeva Разработка нового методического подхода к идентификации отравляющих веществ при утилизации боеприпасов сложной конструкции на российских объектах по уничтожению химического оружия 81

Ю. В. Аношкин, С. В. Язынин, А. Е. Кюстер, М. В. Ферезанова, Р. В. Осокин Расчёт термодинамических параметров люизита и иприта для создания их необходимых концентраций на газодинамических стендах при проверке методик и приборов экологического контроля 85

А. А. Янковская, И. В. Филимонов, Н. В. Завьялова, А. Н. Голинад, В. А. Ковтун Экологически безопасная биоремедиация почвы и очистка воды *in situ* от продуктов деструкции отравляющих веществ 89

А. Г. Лазыкин, А. А. Лещенко, Т. Я. Ашихмина, И. П. Погорельский, И. В. Дармов, И. А. Лундовских, И. А. Устюжанин, С. А. Шаров Оценка возможности использования растительно-микробных ассоциаций при рекультивации почвы на объекте «Марадыковский» 96

П. И. Чачило, Т. Я. Ашихмина Межрегиональная научно-практическая конференция, посвященная 20-летию реализации ФЦП «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» 105

Т. Я. Ашихмина Открытие памятной стелы, посвящённой уничтожению запасов химического оружия на Вятской земле 108

CONTENTS

V. P. Kapashin, V. I. Kholstov, V. B. Kondratyev 20 years anniversary of the adoption of the federal target program «Destruction of chemical weapons stockpiles in the Russian Federation»6

Yu. Karmishin, T. V. Vorobyev, I. N. Isayev, I. V. Kovalenko, A. V. Mandych, V. S. Yusupov, V. F. Choporov Dependence of performance of production lines of complex design ammunition destruction on strength characteristics of the localizer12

A. Yu. Karmishin, A. V. Mandych, I. N. Isaev, I. V. Kovalenko, V. B. Antipov Various aspects of safe destruction of conventional munitions using the technology of complex structure munitions destruction21

V. P. Kapashin, A. Yu. Karmishin, V. A. Voronin, T. V. Vorobyev, A. S. Lyakin, I. V. Kovalenko, R. V. Osokin Methodological aspects of ensuring safety at hazardous production facilities: production technology, multilevel control, complex protection 25

**MONITORING
OF CHEMICAL
WEAPONS
DESTRUCTION
FACILITIES**

*I. Kh. Ilyasov, D. O. Vetkin, V. G. Mandych, I. N. Isaev,
D. S. Dubrovskiy, S. N. Kobtsov, K. V. Andreyev*
Contemporary alternatives to state standard samples
of the composition of organophosphorus degradation products ..34

*A. G. Gorokhova, S. V. Yazynin, A. Yu. Karmishin,
E. V. Kinash, R. V. Osokin* Seasonal dynamics of heavy
metals and arsenic content in soils of chemical weapons
destruction facility protective zone in the settlement
of Leonidovka, Penza region40

*A. Y. Karmishin, V. A. Kruglov, E. P. Pavlenko, A. V. Pomnikova,
V. L. Rud* The system of state environmental control
and monitoring in the chemical weapons destruction areas
and the system of industrial environmental monitoring
of chemical weapons storage and destruction facilities:
the ways of its future use46

M. A. Shumilova, V.G. Petrov Adsorption of arsenite-ion
by some soils of Udmurtia56

*T. Ya. Ashikhmina, L. V. Kondakova, S. Yu. Ogorodnikova,
L. I. Domracheva, A. L. Konovalov, K. A. Bezdenezhnykh*
Physiological and microbiological status of soil after termination
of the chemical weapons storage and destruction facility
«Maradykovskiy»63

**ANALYTICAL
SUPPORT
OF CHEMICAL
WEAPONS
DESTRUCTION**

*S. N. Kobtsov, S. N. Shtykov, V. G. Mandych, I. Kh. Ilyasov,
I. N. Isaev, D. S. Dubrovskiy* Itrimeric determination
of basic substance mass fraction in standard samples
of toxic chemicals and their degradation products74

A. Yu. Karmishin, T. V. Vorobyev, M. A. Golyshev, A. Yu. Isaeva
Development of new methodical approach to identification
of toxic agents at utilization of complex design ammunition
at the Russian facilities of chemical weapons destruction81

*Yu. V. Anoshkin, S. V. Yazynin, A.E. Klyuster,
M. V. Ferezanova, R. V. Osokin* The calculation of the
thermodynamic parameters of lewisite and mustard gas for
the creation of the necessary concentration on the gas
dynamic stands when testing methods and devices
of environmental control85

**REMEDICATION AND
RECOLTIVATION**

*A. A. Yankovskaya, I. V. Filimonov, N. V. Zavyalova,
A. N. Golipad, V. A. Kovtun* Ecologically safe bioremediation
of soil and water purification in situ from chemical
warfare agents destruction products89

*A. G. Lazykin, A. A. Leshchenko, T. Ya. Ashikhmina,
I. P. Pogorelsky, I. V. Darmov, I. A. Lundovskikh,
I. A. Ustyuzhanin, S. A. Sharov* Assessment of the possibility
of using plant-microbial associations in biotechnology
of soil remediation at the facility «Maradykovskiy»96

**THE CHRONICLE
OF EVENTS
AND ACTIVITIES**

P. I. Chachilo, T. Ya. Ashikhmina Inter-regional
scientific-practical conference dedicated to the 20th anniversary
of the implementation of the federal target program
«Destruction of chemical weapons stockpiles
in the Russian Federation»105

T. Ya. Ashikhmina The opening of a memorial stele devoted
to the destruction of chemical weapons stockpiles
on the Vyatka land108

УДК 623.459.59

**20 лет со дня принятия федеральной целевой программы
«Уничтожение запасов химического оружия
в Российской Федерации»**

©2016. В. П. Капашин¹, д. т. н., профессор, начальник,
В. И. Холстов², д. х. н., профессор, директор,
В. Б. Кондратьев³, д. т. н., директор,

¹ Федеральное управление по безопасному хранению
и уничтожению химического оружия
при Министерстве промышленности и торговли Российской Федерации,
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

² Департамент реализации конвенционных обязательств
Министерства промышленности и торговли Российской Федерации,
109074, Россия, г. Москва, Китайгородский проезд, д. 7,

³ Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии,
111024, Россия, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23
e-mail: fubhuho@mail.ru

Российская Федерация в 1997 г. ратифицировала международную Конвенцию о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. Таким образом, нашим государством было принято решение об уничтожении одного из видов оружия массового поражения – химического. Общий запас химического оружия Российской Федерации на дату вступления Конвенции в силу составлял по отравляющим веществам около 40 тыс. тонн. Для реализации Конвенции была принята федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации», которой был присвоен статус президентской. 21 марта 2016 г. исполнилось двадцать лет со дня принятия данной программы. За это время было спроектировано и построено семь объектов по уничтожению химического оружия. На этих объектах по состоянию на середину 2016 г. уничтожено 93% общих запасов химического оружия Российской Федерации, а также все химические боеприпасы сложной конструкции.

Ключевые слова: химическое оружие, конвенция, федеральная целевая программа, ликвидация последствий деятельности, боеприпасы сложной конструкции, система обеспечения безопасности, завершение процесса уничтожения.

**20 years anniversary of the adoption of the federal target program
«Destruction of chemical weapons stockpiles
in the Russian Federation»**

V. P. Kapashin¹, V. I. Kholstov², V. B. Kondratyev³,

¹ Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,

² Department for implementation of Convention-related obligations,
Ministry of Industry and Trade of the RF,
7 Kitaygorodskiy Proyezd, Moscow, Russia, 109074,

³ State Research Institute of Organic Chemistry and Technology,
23 Highway Enthusiasts, Moscow, Russia, 111024,
e-mail: fubhuho@mail.ru

In 1997 the Russian Federation ratified the international Convention on the prohibition of development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction. Thus, our government adopted a decision to destroy this kind of mass destruction weapons. On the date of the Convention's entry into force the total chemical weapons stockpiles containing toxic substances in the Russian Federation was about 40 thousand tons. The Federal target program «Destruc-

tion of chemical weapons stockpiles in the Russian Federation» was adopted for implementation of the Convention, it was given the presidential status. On the 21st of March 2016 was the twentieth anniversary since the date of adoption of this program. Within this period of time seven facilities for chemical weapons destruction were designed and built. By the end of the 1st half of 2016 93% of the total chemical weapons stockpiles, as well as all chemical complex structure munitions, in the Russian Federation was destroyed.

Keywords: chemical weapons, Convention, the federal target program, chemical warfare agent destruction facility elimination, complex structure munitions, security system, chemical warfare agent destruction conclusion.

В 1992 г. Российская Федерация взяла на себя обязательства по уничтожению запасов химического оружия бывшего СССР [1]. Государство приняло самое активное участие в выработке текста будущей Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении (далее по тексту – Конвенция или Конвенция о запрещении химического оружия) [2]. Российская Федерация в 1997 г. ратифицировала международную Конвенцию о запрещении химического оружия. Таким образом, нашим государством было принято решение об уничтожении одного из видов оружия массового поражения – химического [3].

Общий запас химического оружия Российской Федерации на дату вступления Конвенции в силу составлял по отравляющим веществам около 40 тыс. тонн. Эти токсичные химикаты находились в химических боеприпасах ствольной и реактивной артиллерии, головных частях ракет и химических боеприпасах авиации, крупнотоннажных ёмкостях и бочках. Запасы химического оружия находились на 7 арсеналах, которые были расположены в шести регионах страны.

Для реализации Конвенции была принята федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» (далее по тексту – Программа УХО), которой был присвоен статус президентской [4, 5].

Функции национального (уполномоченного) органа по выполнению Российской Федерацией обязательств по Конвенции и государственного заказчика Программы УХО были возложены на Министерство промышленности и торговли Российской Федерации [6, 7].

Работы по созданию и эксплуатации объектов уничтожения химического оружия, ликвидации последствий их деятельности выполнялись и выполняются Федеральным управлением по безопасному хранению и уничтожению химического оружия при Министерстве промышленности и торговли Российской Федерации (далее по тексту – Федеральное управление) [8, 9].

21 марта 2016 г. исполнилось двадцать лет со дня принятия Программы УХО. Мы можем с уверенностью заявить, что данная программа успешно выполняется, о чём свидетельствуют факты и цифры.

За это время были спроектированы и построены семь объектов по уничтожению химического оружия (УХО). На этих объектах по состоянию на середину 2016 г. уничтожено 93% общих запасов химического оружия Российской Федерации, а также все химические боеприпасы сложной конструкции.

В различное время завершили процесс уничтожения химического оружия шесть объектов по УХО: «Горный» в Саратовской области, «Камбарка» в Удмуртской Республике, «Леонидовка» в Пензенской области, «Марядыковский» в Кировской области, «Почеп» в Брянской области, «Щучье» в Курганской области. В настоящее время функционирует только один объект по УХО – «Кизнер» в Удмуртской Республике.

За весь период эксплуатации объектов по уничтожению химического оружия не было зафиксировано случаев поражения отравляющими веществами работающего персонала и населения, проживающего вблизи этих объектов. Также в регионах хранения и уничтожения химического оружия не было зафиксировано фактов нанесения ущерба окружающей среде.

В результате строительства в указанных регионах хранения и уничтожения химического оружия значительного числа социально значимых объектов условия проживания населения только улучшились.

За эти двадцать лет накоплен значительный опыт работ в плане обеспечения безопасности функционирования объектов по уничтожению химического оружия. Он требует своего осмысления, обобщения и распространения применительно к особо опасным химическим производствам.

Общие принципы обеспечения безопасности при проведении работ по хранению, перевозке и уничтожению химического оружия определены Федеральным законом от 2 мая 1997 г. № 76-ФЗ «Об уничтожении химического оружия» и включают в себя [10]:

- обеспечение приоритета охраны жизни и здоровья граждан, защиты окружающей среды;
- полное исключение или в максимальной степени снижение негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду при проведении работ по хранению, перевозке и уничтожению химического оружия;
- соблюдение требований нормативных правовых актов по безопасным для здоровья граждан и окружающей среды условиям хранения, перевозки и уничтожения химического оружия;
- лицензирование деятельности, связанной с выполнением работ и оказанием услуг по хранению, перевозке и уничтожению химического оружия;
- обязательность мониторинга окружающей среды и здоровья граждан, проживающих и работающих в зонах защитных мероприятий, государственная поддержка мероприятий по улучшению санитарно-гигиенических и экологических условий их проживания и работы;
- соблюдение санитарных норм и правил, санитарно-гигиенических, экологических нормативов и стандартов безопасности;
- обязательность государственного надзора и контроля за разработкой технологий, предпроектных и проектных материалов

по строительству объектов по уничтожению химического оружия, за эксплуатацией, уничтожением или конверсией этих объектов и ряд других принципов.

Это потребовало при создании и эксплуатации объектов по УХО решения целого комплекса важных и актуальных задач в интересах обеспечения безопасности их функционирования.

В ходе реализации ФЦП был сформирован и действует правовой режим в области химического разоружения. Российское законодательство в области обеспечения безопасности функционирования объектов по УХО и охраны окружающей среды основывается на Конституции Российской Федерации, федеральных законах, а также принятых в соответствии с ними иных нормативных правовых актов РФ.

Подготовка специалистов для организации безопасного хранения и уничтожения химического оружия – основа обеспечения безопасности функционирования химически опасных производств, к которым относятся и объекты по УХО. Базой по подготовке кадров для объектов по УХО являлся Саратовский военный институт химической и биологической безопасности Минобороны России. Для объектов по хранению и уничтожению химического оружия в стенах военного института было подготовлено более 1500 офицеров, более трёх тысяч инженерно-технических работни-



Рис. 1. Химические боеприпасы на автоматизированной поточной линии по их уничтожению

ков и обслуживающего персонала, а также 76 кандидатов в международные инспектора для международной Организации по запрещению химического оружия.

В рамках выполнения комплекса НИОКР по заказу Министерства промышленности и торговли Российской Федерации ФГУП «ГосНИИОХТ» и Федеральным управлением были разработаны технологии уничтожения всей номенклатуры отравляющих веществ, составляющих основу химического оружия Российской Федерации.

На объектах по уничтожению химического оружия был осуществлен запуск в эксплуатацию автоматизированных поточных линий по уничтожению химических боеприпасов (рис. 1).

На автоматизированных поточных линиях выполнялись следующие операции:

- транспортирование боеприпаса по технологическому потоку;
- идентификация боеприпаса по габаритным параметрам;
- шлюзование боеприпаса на стадию расснаряжения;
- контроль по массе;
- вскрытие боеприпаса;
- эвакуация ОВ с помощью специального устройства, соединённого системой гибких и жёстких трубопроводов с технологическими линиями;
- дегазация внутренней поверхности боеприпаса реагентом;
- промывка внутренней поверхности боеприпаса;
- контроль полноты дегазации;
- контроль по массе.

Завершающими операциями процесса уничтожения химических боеприпасов являлась термодегазация следовых количеств ОВ, сохранившихся в микропорах и в лакокрасочном покрытии корпусов боеприпасов.

Жидкие отходы, образующиеся в процессе УХО, подвергались высокотемпературной переработке.

Все газовые выбросы, в том числе воздух общеобменной, аварийной и местной вентиляции, подвергались многоступенчатой очистке.

Твёрдые отходы подвергались сжиганию в отдельных печах с автономными системами очистки дымовых газов.

На трёх объектах по УХО – «Леонидовка», «Марадыковский» и «Щучье» были введены в эксплуатацию автоматизированные технологические линии расснаряжения и уничтожения (ТЛ РУ) боеприпасов сложной конструкции [11].

В ходе эксплуатации была подтверждена высокая степень безопасности и надёжности функционирования как отдельных элементов ТЛ РУ, так и всей технологической линии в целом.

В сентябре 2015 г. был завершён процесс уничтожения всей номенклатуры боеприпасов сложной конструкции. С использованием ТЛ РУ было уничтожено:

- на объекте УХО «Леонидовка» – 9084 шт. химических боеприпасов;
- на объекте УХО «Марадыковский» – 1900 шт. химических боеприпасов;
- на объекте УХО «Щучье» – 133 шт. химических боеприпасов.

В ходе реализации научно-технической политики в области уничтожения химического оружия, помимо разработки технологий УХО, приоритеты были отданы созданию систем промышленной и экологической безопасности, разработке норм и правил осуществления санитарно-эпидемиологического контроля.

В срок до 2005 г. были завершены работы по установлению класса опасности и размеров санитарно-защитных зон объектов по уничтожению химического оружия, а также установлены зоны защитных мероприятий вокруг объектов по хранению химического оружия и объектов по уничтожению химического оружия.

В этот период времени были завершены исследования по разработке системы гигиенических нормативов в области уничтожения химического оружия. Были также разработаны: система средств контроля отравляющих веществ и продуктов их детоксикации, эталонная база контроля безопасности при уничтожении химического оружия; средства защиты, обеспечивающие безопасные условия труда работающего персонала объектов по уничтожению химического оружия и личного состава аварийно-спасательных бригад при проведении ими работ по ликвидации возможных аварийных ситуаций.

На объектах по УХО был создан ряд систем обеспечения безопасности процесса уничтожения химического оружия:

- автоматизированная система управления технологическим процессом;
- система производственного экологического мониторинга и прогнозирования;
- система государственного экологического контроля и мониторинга;
- система медицинского обеспечения и мониторинга;



Рис. 2. Торжественные мероприятия, посвящённые завершению процесса уничтожения химического оружия на объекте «Леонидовка»

– система информационного обеспечения процесса уничтожения химического оружия.

Нет сомнений в том, что Российская Федерация выполнит взятые на себя международные обязательства в области химического разоружения, а Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» будет с честью завершена.

Руководство страны твёрдо намерено использовать высвобожденные производственные мощности объектов по уничтожению химического оружия, которые отвечают самым современным требованиям, в интересах решения задач оборонного или хозяйственного назначения.

Для этого необходимо провести комплекс работ по выводу объектов по УХО из эксплуатации. В частности, необходимо создать технологические линии по обезвреживанию контактировавшего с ОВ оборудования и стройматериалов. Территории, на которых хранилось химическое оружие, подлежат рекультивации. Это непростая и достаточно продолжительная по времени работа.

Также мы считаем, что эти работы должны реализовываться в рамках федеральной целевой программы «Ликвидация последствий

деятельности объектов по хранению и объектов по уничтожению химического оружия в Российской Федерации на 2017–2022 годы». В настоящее время проект такой программы разработан, он проходит согласование в заинтересованных Министерствах и ведомствах Российской Федерации.

Таким образом, этап уничтожения химического оружия на объектах по УХО подходит к своему завершению. Однако это не снижает нагрузку на специалистов Федерального управления, когда требуется проведение значительного объёма работ по выводу объектов хранения и уничтожения химического оружия из эксплуатации с целью их дальнейшего перепрофилирования под решение задач оборонного и хозяйственного назначения.

Литература

1. Постановление Верховного Совета Российской Федерации от 8 июля 1992 г. № 3244-1 «Об обеспечении выполнения международных обязательств Российской Федерации в области химического, бактериологического (биологического) и токсинного оружия» // Ведомости СНД и ВС РФ. 1992. № 30. Ст. 1796.
2. «Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении». Международная конференция по



22 сентября 2016 г. в Кремле Президент Российской Федерации В. В. Путин вручил генерал-полковнику В. П. Капашину орден «За заслуги перед Отечеством» III степени за заслуги в укреплении обороноспособности страны и высокие личные показатели в служебной деятельности, проявленные при проведении работ по химическому разоружению



Г. В. Каламанов – зам. Министра промышленности и торговли РФ, В. И. Холстов – директор Департамента реализации конвенционных обязательств Министерства промышленности и торговли РФ, В. П. Капашин – начальник Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, генерал-полковник

**ОТКРЫТИЕ ПАМЯТНОЙ СТЕЛЫ В г. КИРОВЕ, ПОСВЯЩЁННОЙ
УНИЧТОЖЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ НА ВЯТСКОЙ ЗЕМЛЕ**



подписанию Конвенции. GE.92-61926, Париж, 1993. 133 с.

3. Федеральный закон от 5 ноября 1997 г. № 138-ФЗ «О ратификации Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении» // Собрание законодательства Российской Федерации. 1997. № 45. Ст. 5138.

4. Постановление Правительства Российской Федерации от 21 марта 1996 г. № 305 «Об утверждении федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» // Собрание законодательства Российской Федерации. 1996. № 14. Ст. 1448.

5. Указ Президента Российской Федерации от 13 апреля 1996 г. № 542 «О присвоении федеральной целевой программе «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» статуса президентской программы» // Собрание законодательства Российской Федерации. 1996. № 16. Ст. 1841.

6. Постановление Правительства Российской Федерации от 8 апреля 2004 г. № 190 «Вопросы Федерального агентства по промышленности» // Собрание законодательства Российской Федерации. 2004. № 15. Ст. 1484.

7. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 6 августа 2008 г. № 1128-р «О государственных заказчиках-координаторах и заказчиках федеральных целевых программ» // Собрание законодательства Российской Федерации. 2008. № 32. Ст. 3818.

8. Постановление Правительства Российской Федерации от 5 февраля 2001 г. № 87 «О Федеральном управлении по безопасному хранению и уничтожению химического оружия при Федеральном агентстве по промышленности» // Собрание законодательства Российской Федерации. 2001. № 7. Ст. 665.

9. Постановление Правительства Российской Федерации от 15 ноября 2006 г. № 690 «О внесении изменений в постановление Правительства Российской Федерации от 5 февраля 2001 г. № 87» // Собрание законодательства Российской Федерации. 2006. № 47. Ст. 4920.

10. Федеральный закон от 2 мая 1997 г. № 76-ФЗ «Об уничтожении химического оружия» // Собрание законодательства Российской Федерации. 1997. № 18. Ст. 2105; 2003. № 2. Ст. 167; 2005. № 19. Ст. 1752; 2006. № 52. Ст. 5498.

11. Капашин В.П., Холстов В.И., Краснянский А.И. Разработка технологии безопасного уничтожения боеприпасов сложной конструкции в снаряжении отравляющими веществами и неизвлекаемыми разрывными зарядами. Минпромторг России, ФУ БХ и УХО, 2014. 95 с.

References

1. The Russian Federation Supreme Council Resolution of July 8, 1992 № 3244-1 «Ensuring the implementation

of international obligations of the Russian Federation in the sphere of chemical, bacteriological (biological) and toxin weapons» // Vedomosti SND i VS RF. 1992. № 30. St. 1796 (in Russian).

2. Convention on prohibition of development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction // Mezhdunarodnaya konferentsiya po podpisaniyu Konventsii. GE.92-61926, Parizh, 1993. 133 p. (in Russian).

3. Federal Law of November 5, 1997 № 138-FZ «Ratification of the Convention on Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on Their Destruction» // Sobraniye zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 1997. № 45. St. 5138 (in Russian).

4. Resolution of the Russian Government of March 21, 1996 № 305 «On approval of the federal target program “Destruction of chemical weapons stockpiles in the Russian Federation”» // Sobraniye zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 1996. № 14. St. 1448 (in Russian).

5. Presidential Decree of April 13, 1996 № 542 «Assignment of the federal target program “Destruction of chemical weapons stockpiles in the Russian Federation”, the presidential program status» // Sobraniye zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 1996. № 16. St. 1841 (in Russian).

6. Resolution of the Russian Government of April 8, 2004 № 190 «Issues of the Federal Agency for Industry» // Sobraniye zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2004. № 15. St. 1484 (in Russian).

7. Decree of the RF Government of August 6, 2008 № 1128-r «On state customers and coordinators and customers of federal target programs» // Sobraniye zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2008. № 32. St. 3818 (in Russian).

8. Russian Federation Government Resolution of February 5, 2001 № 87 «On the Federal Department for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons at the Federal Agency for Industry» // Sobraniye zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2001. № 7. St. 665 (in Russian).

9. The Russian Federation Government Resolution of November 15, 2006 № 690 «Amending Resolution of the Russian Government dated 5 February 2001 № 87» // Sobraniye zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2006. № 47. St. 4920 (in Russian).

10. Federal Law of May 2, 1997 № 76-FZ «On chemical weapons destruction» // Sobraniye zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 1997. № 18. St. 2105; 2003. № 2. St. 167; 2005. № 19. St. 1752; 2006. № 52. St. 5498 (in Russian).

11. Kapashin V.P., Kholstov V.I., Krasnyanskiy A.I. Development of the technology of safe destruction of complex design munitions equipped with toxic substances and unrecoverable explosive charges. Minpromtorg Rossii, FU BKh i UKhO, 2014. 95 p. (in Russian).

Зависимость производительности технологических линий уничтожения боеприпасов сложной конструкции от прочностных характеристик локализатора

© 2016. А. Ю. Кармишин¹, к. т. н., доцент, начальник НИЦ, Т. В. Воробьёв¹, к. х. н.,
доцент, начальник управления, И. Н. Исаев¹, к. х. н., начальник отдела,
И. В. Коваленко¹, к. т. н., доцент, с. н. с., А. В. Мандыч¹, зам. начальника отдела,
В. С. Юсупов², д. т. н., заведующий лабораторией,
В. Ф. Чопоров², к. т. н., с. н. с.,

¹ Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49,
e-mail: fubhuho@mail.ru, choporo5@yandex.ru

Одним из способов безопасной утилизации обычных боеприпасов может являться промышленная технология уничтожения химических боеприпасов сложной конструкции. Разработанные камера уничтожения и агрегат расснаряжения являются основными элементами в составе созданной технологической линии разборки и уничтожения на объектах по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка, пос. Мирный и г. Щучье.

Длительный ресурс работы и производительность камеры уничтожения зависит от надёжной и безопасной работы основных элементов, входящих в её состав, а именно локализатора, отбойника с его составляющими.

Основной быстроизнашивающейся деталью камеры уничтожения является локализатор, требующий периодического осмотра с целью установления видимых дефектов на его внутренней поверхности, с дальнейшей заменой этого элемента. Возможно исчерпание ресурса работоспособности локализатора и за счёт невидимых изменений свойств металла.

Исследованы механические свойства металла и структура толщины стенки локализатора после различного количества подрывов. Выявлено, что структура стали практически не изменяется в зависимости от числа подрывов. Материал локализатора (сталь 15ХМ) сохранил ресурс работоспособности после 10000 подрывов, что позволяет сделать вывод о соответствующей возможности увеличения ресурса локализатора.

Результаты проведенных исследований по изучению прочностных характеристик локализатора позволили существенным образом повысить производительность технологической линии разборки и уничтожения, тем самым сократив сроки уничтожения боеприпасов сложной конструкции.

Ключевые слова: идентификация, уничтожение химического оружия, отравляющее вещество, реакционная масса, анализ.

Dependence of performance of production lines of complex design ammunition destruction on strength characteristics of the localizer

A. Yu. Karmishin¹, T. V. Vorobyev¹, I. N. Isayev¹, I. V. Kovalenko¹,
A. V. Mandych¹, V. S. Yusupov², V. F. Choporov²,

¹ Research and development center of the Federal Directorate
for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,

² A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials,
Russian Academy of Sciences,
49 Leninsky Prospekt, Moscow, Russia, 119991,
e-mail: fubhuho@mail.ru, choporo5@yandex.ru

line of destruction and destruction at chemical weapons destruction facilities in the settlement Leonidovka, the settlement Mirnyy and in the town Shchuchye.

Long service life and efficiency of the destruction chamber is dependable on safe operating of its main elements, of the localizer, chipper with its components in particular.

The most short-lasting detail of the destruction chamber is the localizer that requires control from time to time in order to find any defects on its inner surface and if there are any, the inner surface should be changed. When metal properties slightly change, the localizer gets out-of-date.

Mechanical properties of the metal and the structure of the wall thickness of localizer after its blasting are studied. It is stated that steel structure does not change no matter how many times blasting took place. The operational life of the localizer material (steel 15ХМ) is going on after 10000 blastings, thus it is possible to suggest that the localizer's service life could be prolonged.

The results of the research of strength characteristics of the localizer allowed to increase the efficiency of the technological line of destruction and destruction and to shorten the time of complex design munitions destruction.

Keywords: identification, chemical weapons destruction, poison substance, reaction mass, analysis.

Одним из способов безопасной утилизации боеприпасов может являться промышленная технология уничтожения химических боеприпасов сложной конструкции (БСК), реализованная на объектах по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка, пос. Мирный и г. Щучье.

В результате разработки этой технологии были созданы камера уничтожения (КУ) с встроенным внутри индукционным нагревателем и агрегат расснаряжения (АР), содержащий камеру расснаряжения со сверлильным устройством для вскрытия корпуса боеприпаса сверлением, удаления из него ОВ в ванну с реакционной массой и транспортные механизмы для передачи расснаряжённого боевого элемента в камеру уничтожения.

Разработанные камера уничтожения и агрегат расснаряжения являются основными элементами в составе созданной технологической линии разборки и уничтожения (ТЛ РУ).

На объектах по уничтожению химического оружия данная технология была реализована в специально возведённых промышленных корпусах во взрывозащитном исполнении, с соблюдением всех требований пожаро- и взрывобезопасности, что позволило обеспечить безопасность работающего персонала, инфраструктуры объектов и окружающей среды.

Уничтожение БСК происходит под воздействием высокой температуры (400–450 °С), которая создаётся в локализаторе. Нагрев и поддержание температуры локализатора осуществляется индукционным нагревателем. Для предотвращения разлёта осколков при уничтожении элементов БСК и повреждения внутренних частей камеры, внутренний проём локализатора перекрывается отбойником, торцевые стенки которого защищены шиберами.

Таким образом, длительный ресурс работы и производительность КУ зависит от надёжной и безопасной работы основных элементов, входящих в её состав, а именно локализатора, отбойника с его составляющими: шибера и нагревателя.

В связи с этим возникала необходимость в выполнении мероприятий по разработке конструктивных, технических и технологических решений, обеспечивающих стабильную работу КУ, увеличение её ресурса и производительности. Основой этих мероприятий являлись результаты пусконаладочных работ, начального этапа эксплуатации ТЛ РУ, сопоставительного анализа работы оборудования КУ и исследования прочностных характеристик материала локализатора после различного количества рабочих циклов нагружения при подрывах.

Основной быстроизнашивающейся деталью КУ является локализатор, требующий периодического осмотра с целью установления видимых дефектов на его внутренней поверхности с дальнейшей заменой этого элемента. Возможно исчерпание ресурса работоспособности локализатора и за счёт невидимых изменений свойств металла.

Локализатор представляет собой цельную толстостенную трубу с наружным диаметром 402 мм и толщиной стенки 75 мм из стали 15ХМ (по ГОСТ 8731-74), предназначен для размещения элементов БСК и локализации последствия взрыва.

При многократном подрыве элемента БСК в локализаторе вследствие сильного контактного (бризантного) действия взрыва в зоне подрыва (внутренняя нижняя часть полусферической поверхности локализатора) появляется углубление в виде воронки, образование которой происходит в связи с «размыванием» металла. Глубина углубления (воронки)

представляет опасность для работы устройства уничтожения, а также является препятствием для удаления осколков ранее подорванных элементов БСК и для позиционирования очередного элемента для подрыва. Вследствие этого периодически возникала необходимость исследовать прочностные характеристики материала локализатора после различного количества рабочих циклов нагружения при подрывах.

Исследования прочностных характеристик проводились на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН).

Образцы для исследования изготавливались из материала вырезанного сегмента локализатора (участка, подвергнутого наибольшей взрывной нагрузке), извлеченного из камер уничтожения модернизированных после достижения 996, 1443, 2448, 4060 и 5455 подрывов с верхнего, среднего и нижнего уровня сегмента.

Целью работы являлось исследование механических свойств металла локализатора после различного количества подрывов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- проведение испытания материала локализатора на растяжение (предел прочности, предел текучести, относительное удлинение) в зависимости от числа подрывов;
- проведение исследования микроструктуры материала локализатора в зависимости от числа подрывов;
- проведение испытания материала локализатора на ударную вязкость в зависимости от числа подрывов.

Прочность стали типа 15ХМ оценивали по пределу текучести и пределу прочности при растяжении, запас пластичности – по относительному удлинению при растяжении, работу разрушения – по ударной вязкости.

С помощью оптической микроскопии исследована структура толщины стенки локализатора в зависимости от числа подрывов. Выявлено, что структура стали практически не изменяется в зависимости от числа подрывов.

К основным механическим свойствам металлов относятся:

- прочность – сопротивление материала деформации и разрушению;
- упругость – способность материала восстанавливать свою форму и объём после

прекращения действия внешних сил или других причин, вызвавших деформацию;

- пластичность – способность материала под действием внешних сил изменять, не разрушаясь, свою форму и размеры и сохранять остаточные деформации после устранения этих сил;

- твёрдость – сопротивление материала местной пластической деформации, возникающей при внедрении в него более твёрдого тела, например, наконечника (индентора);

- вязкость – способность материала сопротивляться действию ударных нагрузок.

Первое требование, предъявляемое к большинству изделий – это достаточная прочность как свойство материала не разрушаться с течением времени под действием изменяющихся рабочих нагрузок.

Учитывая характер работы локализатора – малоцикловое ударное нагружение, можно сделать вывод, что важными механическими свойствами, определяющими стойкость локализатора, являются статическая прочность и пластичность, ударная вязкость. Механические свойства определяются по результатам механических испытаний. В качестве характеристики прочности используем предел прочности и предел текучести, в качестве характеристики пластичности – относительное удлинение образцов при растяжении. Вязкость оценивали по ударной вязкости, характеризующей работу разрушения.

Заготовки под образцы вырезали из стенки локализатора, которая испытывает наибольшие нагрузки, создаваемые циклическими подрывами в непосредственной близости от места вымывания металла подрывами.

Всего было получено по 6 образцов от пяти локализаторов, после 996, 1443, 2448, 4060 и 5455 подрывов.

а) Результаты испытаний на растяжение

Испытания проводили на разрывной машине по ГОСТ 1497-84. На рисунке 1 приведена типовая машинная диаграмма записи изменения усилия растяжения в зависимости от удлинения для образца № 4-1.

На основании индикаторной кривой «нагрузка – удлинение» строится кривая в координатах «напряжение – относительная деформация», по которой определяются характеристики прочности и пластичности: предел текучести σ_T (МПа), предел прочности σ_B (МПа) и относительное удлинение до разру-

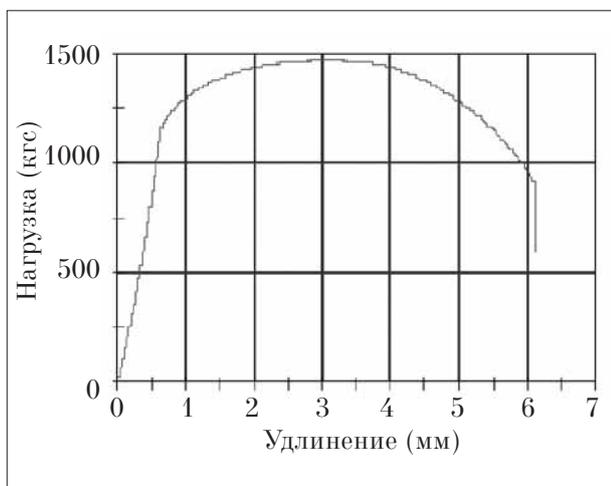


Рис. 1. Типичная кривая растяжения «нагрузка – удлинение» на примере образца № 4-1

шения δ (%), показанные на рисунке 2. При испытаниях эти характеристики определялись автоматически. Результаты испытания на растяжение приведены в таблице 1.

Сравнение результатов испытания на растяжение в зависимости от количества подрывов приведены на рисунке 4.

Из таблицы 1 и рисунка 2 следует, что механические свойства незначительно изменяются в зависимости от числа подрывов. Прочностные и пластические свойства после каждого фиксированного числа подрывов близки на внутреннем, среднем и наружном слое локализатора. На всех образцах внутренний слой имеет чуть большую прочность и меньшую пластичность, что, по-видимому, связано с технологией изготовления толсто-

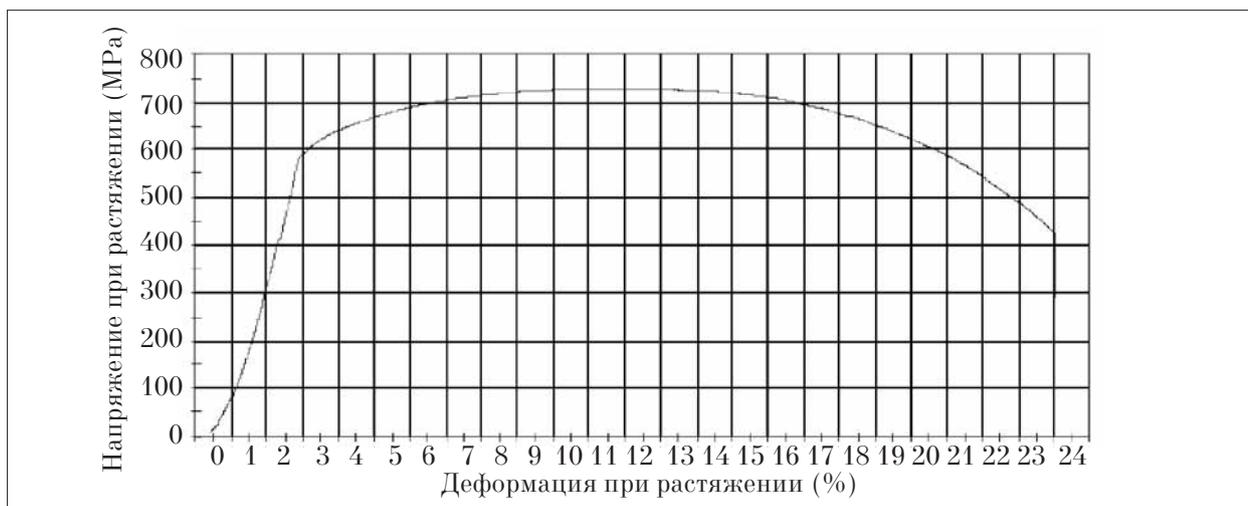


Рис. 2. Диаграмма растяжения образца № 4-1 в координатах «напряжение – деформация»

Таблица 1

Результаты испытания на растяжение материала (стали 15ХМ) локализатора в зависимости от количества подрывов

№	Относительное удлинение, δ , %	Предел текучести, σ_r , МПа	Предел прочности, σ_b , МПа	Количество подрывов	Слой
1-1	18,83	639	723	996	внутренний
1-2	21,18	605	706	996	средний
1-3	22,91	592	697	996	наружный
2-1	26,33	474	603	1433	внутренний
2-2	30,90	416	564	1433	средний
2-3	25,61	462	587	1433	наружный
3-1	22,06	618	745	2443	внутренний
3-2	23,76	524	683	2443	средний
3-3	25,98	570	725	2443	наружный
4-1	21,43	600	729	4060	внутренний
4-2	20,99	529	691	4060	средний
4-3	18,16	605	724	4060	наружный
5-1	21,66	520	653	5455	внутренний
5-2	25,00	429	594	5455	средний
5-3	23,11	482	633	5455	наружный

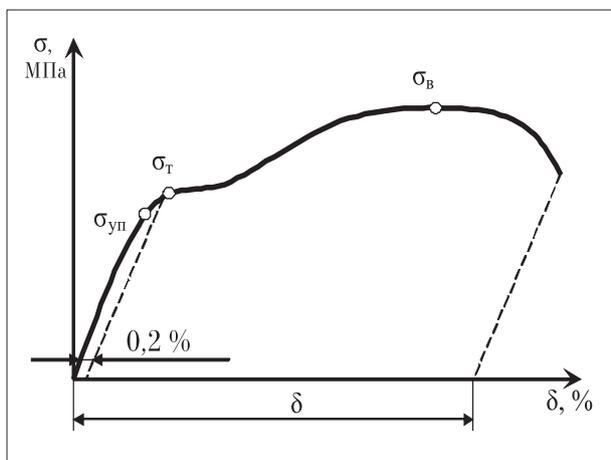


Рис. 3. Диаграмма растяжения в координатах «напряжение – деформация»: σ_т – предел текучести, σ_в – предел прочности, δ – относительное удлинение до разрушения

стенной трубы и прокаливается стали 15ХМ.

Провалов прочности и пластичности не наблюдалось ни на одном образце, что косвенно подтверждает отсутствие внутренних

трещин в металле после эксплуатации. Испытание на растяжение весьма чувствительно к наличию трещин и других дефектов.

Минимальные прочностные характеристики наблюдались после 1433 подрывов: средний по толщине локализатора предел текучести составляет 451 МПа и предел прочности – 585 МПа соответственно. Максимальные прочностные характеристики зафиксированы после 996 подрывов: средний предел текучести 612 МПа и средний предел прочности 709 МПа. Весьма близкие показатели к максимальной прочности получены на образцах после 2443 подрывов: σ_т = 571 МПа, σ_в = 718 МПа, и после 4060 подрывов: σ_т = 578 МПа, σ_в = 715 МПа. Несколько ниже средние показатели прочности после 1433 подрывов: σ_т = 451 МПа, σ_в = 585 МПа, и после 5455 подрывов: σ_т = 477 МПа, σ_в = 627 МПа. Однако такое снижение прочности вызвано не процессом эксплуатации, а флуктуацией состава стали и термообработкой. На это указывает то, что средняя пластичность после 1433 подрывов значительно выше и составляет δ = 27,6%, что

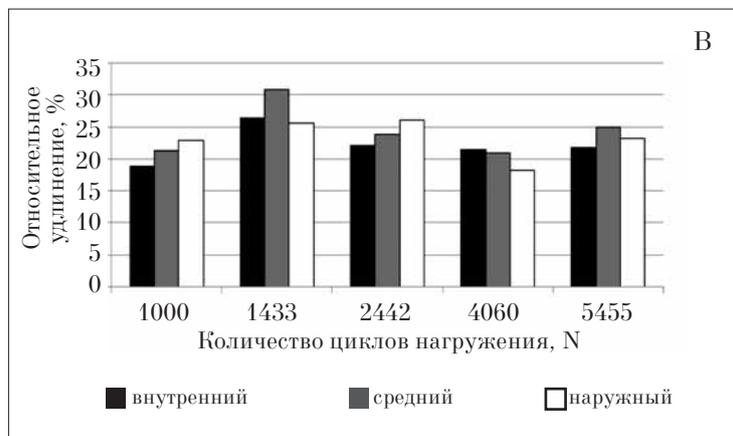
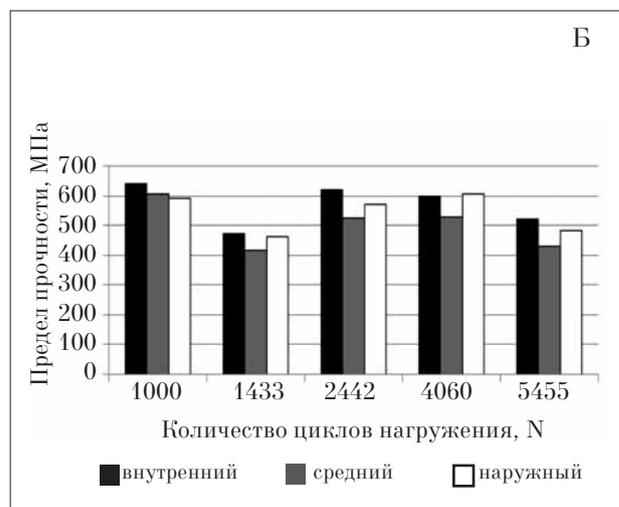
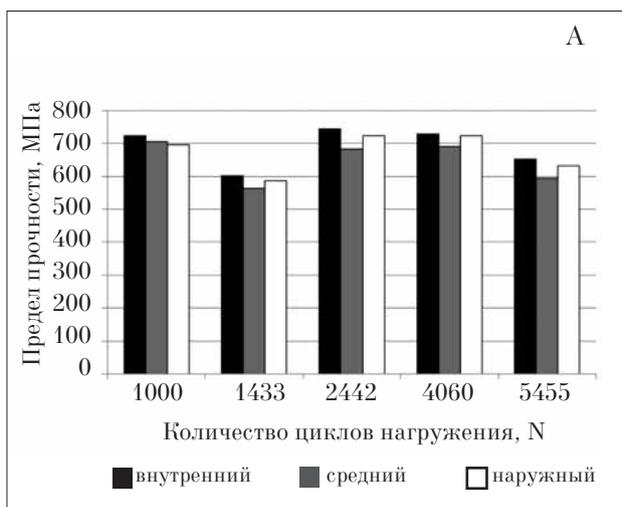


Рис. 4. Диаграмма сравнения предела прочности (А), предела текучести (Б) и относительного удлинения (В) в зависимости от числа подрывов

превышает на 10–13% пластичность стали после 1000 ($\delta = 21\%$) и 2443 ($\delta = 24\%$) подрывов. После 4060 и 5455 подрывов средний предел прочности составляет 715 и 627 МПа, что соответствует уровню предела прочности, полученному в предыдущих исследованиях (570–700 МПа). После 4060 подрывов средний предел текучести составляет 578 МПа, после 5455 подрывов – 477 МПа, при среднем относительном удлинении 20 и 23% соответственно. Таким образом, общее поглощение энергии при разрушении, которую для статических испытаний можно характеризовать $\delta \cdot \sigma_T$, остается постоянным:

$$(\delta \cdot \sigma_T)_{996} = 27 \times 451 = 12177 \text{ МПа}\cdot\%;$$

$$(\delta \cdot \sigma_T)_{1433} = 21 \times 616 = 12936 \text{ МПа}\cdot\%;$$

$$(\delta \cdot \sigma_T)_{2443} = 24 \times 571 = 13700 \text{ МПа}\cdot\%;$$

$$(\delta \cdot \sigma_T)_{4060} = 20 \times 578 = 11560 \text{ МПа}\cdot\%;$$

$$(\delta \cdot \sigma_T)_{5455} = 23 \times 477 = 10971 \text{ МПа}\cdot\%.$$

Мы видим, что после 5455 подрывов поглощение энергии до разрушения несколько ниже, чем в остальных случаях, но это не говорит о накоплении дефектов и деградации металла. Этот же вывод подтверждают испытания на ударную вязкость, которые характеризуют энергию до разрушения в динамических условиях.

б) Результаты испытаний на ударный изгиб

Для испытаний на ударный изгиб наибольшее распространение получили маятниковые копры. В данной работе испытания проводили на маятниковом копре RKP-450.

Маятниковый копер Roell Amsler RKP-450 фирмы Zwick, год выпуска 2003. Маятниковый копер предназначен для испытания материалов на их склонность к хрупкому разрушению посредством удара маятника копра по образцу, установленному на специальных опорах.

Потенциальная энергия копра 450 Дж с возможностью понижения до 300 Дж.

Копер снабжен ЭВМ, с помощью которой возможна регистрация динамической кривой деформации и разрушения (кривая «нагрузка / прогиб») и определение на данной кривой работы зарождение и распространение динамической трещины. Также благодаря этому, может быть реализована методика измерения динамической вязкости разрушения при испытании образцов с наведенной трещиной.

Основные требования к исходным компонентам, материалам или к обрабатываемым образцам для исследования. Для испытаний используются образцы с надрезом, размеры и острота которого регламентируется стандартом (ГОСТ 9454-78, ISO 148-1).

Скорость движения маятника в момент удара по образцу должна быть в пределах 4–7 м/с, что соответствует скорости деформации стандартных образцов порядка 10^2 1/с. Зная высоту подъема маятника до и после удара и его вес, можно подсчитать работу, затраченную на разрушение образца. На копре Roell Amsler RKP-450 эта работа определяется автоматически. Испытания проводили на образцах 10x10x55 мм с U-образным надрезом

Таблица 2
Результаты испытания на ударный изгиб материала (стали 15ХМ) локализатора в зависимости от количества подрывов

№	Ударная вязкость, КСУ, Дж/см ²	Количество подрывов	Слой
1-1	158	996	внутренний
1-2	150	996	средний
1-3	156	996	наружный
2-1	218	1433	внутренний
2-2	221	1433	средний
2-3	230	1433	наружный
3-1	140	2443	внутренний
3-2	152	2443	средний
3-3	158	2443	наружный
4-4	154	4060	внутренний
4-5	176	4060	средний
4-6	150	4060	наружный
5-4	202	5455	внутренний
5-5	195	5455	средний
5-6	206	5455	наружный

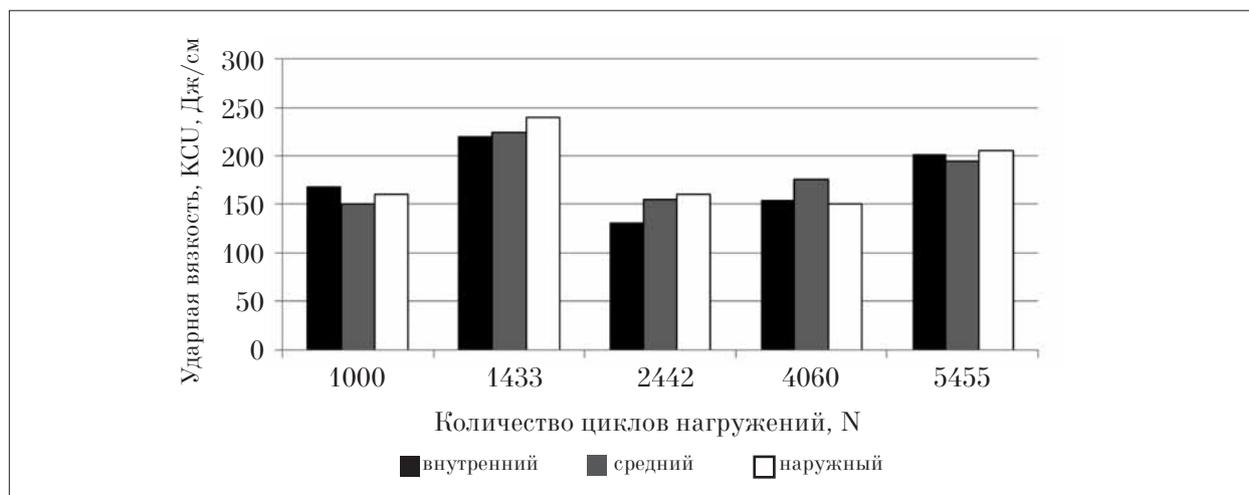


Рис. 5. Изменение ударной вязкости стали 15ХМ в зависимости от количества подрывов

в соответствии с ГОСТ 9454-78 Испытание на ударную вязкость.

Результаты проведенного исследования приведены в таблице 2. На рисунке 5 показана диаграмма полученных результатов в сравнении с ударной вязкостью образцов локализатора, полученных ранее после 1000–2500 циклов нагружения.

Анализ приведенных результатов испытания показывает, что ударная вязкость внутренних слоев анализатора при 996 подрывов составляет 158 Дж/см², среднего слоя – 150 Дж/см², а внешнего – 156 Дж/см². Дальнейшее повышение количества циклов нагружения до 1433, значение ударной вязкости повышается в среднем на 18–20%. При повышении количества циклов подрывов до 5455, значение ударной вязкости повышается до значений, полученных при 1433 подрывов.

в) Результаты измерения твёрдости.

Определение твёрдости на приборах типа ТБ осуществляется вдавливанием стального закаленного шарика (метод Бринелля) с опре-

делением твёрдости по величине поверхности оставляемого отпечатка (ГОСТ 9012-59). При измерении твёрдости металлов по Бринеллю стальной закаленный шарик диаметром D вдавливается в испытуемый образец или изделие под нагрузкой в течение определенного времени (рис. 6). В результате вдавливания шарика на поверхности образца получается отпечаток (лунка). Число твёрдости по Бринеллю, обозначаемое НВ, представляет собой отношение нагрузки P к площади поверхности сферического отпечатка F и измеряется в кгс/мм² или МПа.

Число твёрдости по Бринеллю определяется по формуле (1):

$$HВ = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1)$$

Результаты проведенного исследования приведены на рисунке 7 и таблице 3.

Анализ данных приведенных на графике рисунка 7 и в таблице 3 показывает, что твёрдость изменяется в зависимости от количества циклов нагружения. Наибольшую твёрдость приобретает материал анализатора после 1000 и 2500 подрывов, она составляет 2209 НВ и 2496 НВ соответственно. Наименьшая твёрдость после 5455 подрывов, она составляет 1990 НВ [2–5]. При повышении количества подрывов до 10000, значение твёрдости повышается до значений, полученных при 4060 подрывах.

Отсутствие скачков твёрдости при измерениях в большую или меньшую сторону говорит об отсутствии наклепа и разрыхлений структуры металла.

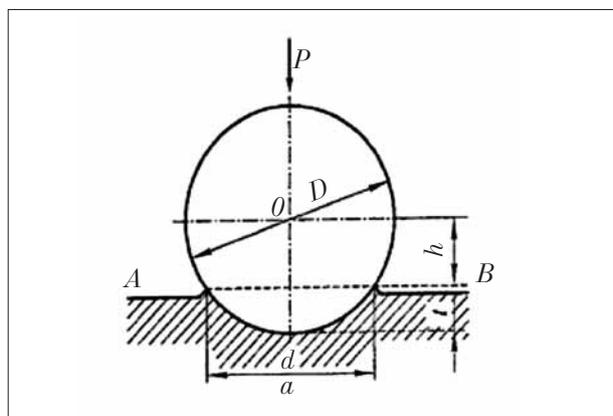


Рис. 6. Схема испытания на твёрдость по Бринеллю

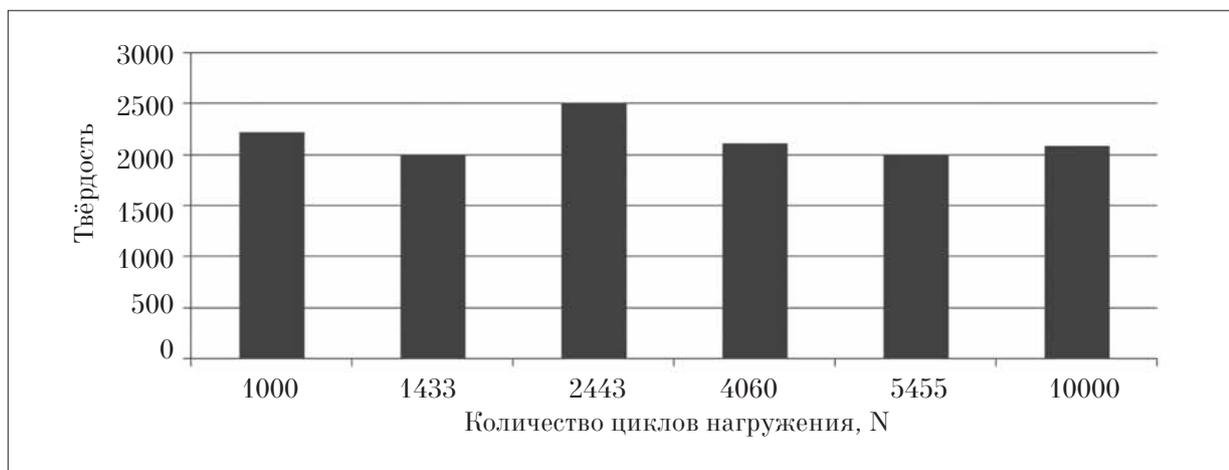


Рис. 7. Зависимость твёрдости стали 15ХМ от количества циклов нагружения

Таблица 3

Твёрдость стали 15ХМ после различного количества подрывов

№	Количество подрывов	Твёрдость, НВ
1	Исходный образец стали	2565
3	1000	2209
4	1433	1997
5	2443	2496
6	4060	2110
7	5455	1990
8	10000	2085

Нагреватель является источником электромагнитной энергии для нагрева локализатора в КУ. Нагреватель состоит из герметичного цилиндрического корпуса с центральным отверстием, внутри которого в несколько слоёв намотан жаростойкий кабель с минеральной изоляцией. Концы кабеля через сильфонный патрубок выведены из камеры в герметичный корпус и подключены к системе электропитания. При подрывах, вследствие многократного воздействия ударной волны, колебательного движения деформированного тела (локализатора), разлета высокоскоростных осколков, корпус нагревателя получает деформации и для поддержания его работоспособности необходимо проводить периодическую дефектацию.

Периодическая оценка состояния нагревателя производилась при каждой замене локализатора, а первая дефектация производилась после 5000 ± 100 подрывов при плановой замене локализатора.

При первой дефектации (после 5000 подрывов) производилась проверка электрических характеристик нагревателя, при которой замеряется активное сопротивление жилы

$R_{\text{жилы}}$ между концами кабеля и сопротивление изоляции $R_{\text{изол}}$ между жилой и нержавеющей оболочкой кабеля.

Нагреватель считается исправным если:
 $R_{\text{жилы}} = 0,09 - 0,15$ Ом при температуре 20°C ;
 $R_{\text{изол}} =$ не менее $0,5$ МОм ($U_{\text{контр}} = 500$ В) при температуре 20°C .

Согласно результатам периодической дефектации нагревателя после достижения каждого 5000 подрывов и начального этапа эксплуатации КУ ресурс нагревателей составил 16608 подрыва, что соответствует конструктивным особенностям нагревателя как источника электромагнитной энергии и условий эксплуатации.

Результаты ряда проведённых исследований по установлению прочностных характеристик материала (стали 15 ХМ) локализатора показали:

1. Прочностные характеристики материала локализатора, оцененные по пределу текучести и пределу прочности при растяжении, после 10000 подрывов изменились не существенно.

2. Пластичность материала локализатора, оцененная по относительному удлинению при

растяжении, после 100000 подрывов изменилась не существенно.

3. Надёжность материала локализатора и его способность сопротивляться хрупкому разрушению, оцененные по ударной вязкости после 10000 подрывов, изменились не существенно.

4. Исследования микроструктуры материала локализатора показали, что изменений структуры стали 15ХМ после 10000 подрывов практически не наблюдается.

Материал локализатора (сталь 15ХМ) сохранил ресурс работоспособности после 10000, что позволяет сделать вывод о возможности увеличения ресурса локализатора до 10000 подрывов.

Результаты проведенных исследований по изучению прочностных характеристик локализатора позволили существенным образом повысить производительность ТЛ РУ и тем самым сократить сроки уничтожения БСК.

Литература

1. Капашин В.П., Кармишин А.Ю., Коваленко И.В. Создание технологии уничтожения БСК // Труды седьмой всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике». Ч. II. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.

2. Капашин В.П., Холстов В.И., Мандыч В.Г., Кармишин А.Ю., Коваленко И.В., Краснянский А.И. Безопасный процесс уничтожения боеприпасов сложной конструкции – от концепции до технологии // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 29–34.

3. Кармишин А.Ю., Воронин В.А., Клустер А.Е., Коваленко И.В. Отчёт о НИР «Этапы создания и развития технологии уничтожения БСК», М.: НИЦ ФУ по БХУХО, 2015.

4. Юсупов В.С., Чопоров В.Ф., Севостьянов М.А., Арсенкин А.М. Отчёт по НИР «Техническое обследование и анализы по определению влияния взрывной нагрузки на прочностные характеристики локализатора». М.: ИМЕТ РАН, 2013.

5. Юсупов В.С., Чопоров В.Ф., Севостьянов М.А., Арсенкин А.М. Отчёт о НИР «Техническое обследование и анализы по определению влияния взрывной нагрузки на прочностные характеристики локализатора». М.: ИМЕТ РАН, 2014.

References

1. Kapashin V.P., Karmishin A.Yu., Kovalenko I.V. the technology of CDM destruction // Trudy sedmoy vsrossiyskoy konferentsii «Neobratimyye protsessy v prirode i tekhnike». Ch. II. M.: MGTU im. N.E. Baumana, 2013 (in Russian).

2. Kapashin V.P., Kholstov V.I., Mandych V.G., Karmishin A.Yu., Kovalenko I.V., Krasnyanskiy A.I. Secure decommission of complex design ammunition – from concept to technology // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2015. № 3. P. 29–34 (in Russian).

3. Karmishin A.Yu., Voronin V.A., Klyuster A.E., Kovalenko I.V. Report on the research project «The stages of creation and development of the technology of CDM destruction». M.: NITs FU po BKhUKhO, 2015 (in Russian).

4. Yusupov V.S., Choporov V.F., Sevostyanov M.A., Arsenkin A.M. Report on the research project «Technical inspection and testing for determining the impact of the blast load on the strength characteristics of the localizer». M.: IMET RAN, 2013 (in Russian).

5. Yusupov V.S., Choporov V.F., Sevostyanov M.A., Arsenkin A.M. Report on the research project «Technical inspection and testing to determine the impact of the blast load on the strength characteristics of the localizer». M.: IMET RAN, 2014 (in Russian).

О некоторых аспектах безопасного уничтожения обычных боеприпасов с применением технологии уничтожения боеприпасов сложной конструкции

© 2016. А. Ю. Кармишин¹, к. т. н., доцент, начальник НИЦ, А. В. Мандыч¹, зам. начальника отдела, И. Н. Исаев¹, к. х. н., доцент, начальник отдела, И. В. Коваленко¹, к. т. н., доцент, с. н. с., В. Б. Антипов², д. т. н., доцент,

¹ Научно-исследовательский центр Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

² 27 научный центр Министерства обороны Российской Федерации, 105005, Россия, г. Москва, пер. Бригадирский, д. 13, e-mail: fubhuho@mail.ru

Проблемы, связанные с процессами утилизации вооружения и военной техники и особенно утилизации обычных боеприпасов, присутствуют до настоящего времени, являются актуальными и требуют своего решения в части обеспечения безопасности и экологичности этих процессов.

Процессы утилизации обычных боеприпасов относятся к работам повышенной опасности, требуют наличия высококвалифицированных специалистов, оригинального технологического оборудования, производственных и складских помещений, отвечающих условиям взрывопожаробезопасности. Таким образом, все работы по утилизации обычных боеприпасов должны выполняться только на специализированных предприятиях или в специально оборудованных пунктах на арсеналах при обязательном участии и контроле разработчиков боеприпасов и технологий снаряжения.

Сложность решения вопросов технической, экологической и транспортной безопасности при промышленной утилизации обычных боеприпасов усугубляется большим разнообразием и сложностью конструкций боеприпасов, высокой пожаро- и взрывоопасностью их элементов, отсутствием практического опыта, подготовленных производств, возможностью поступления из арсеналов и баз Министерства обороны РФ на заводы отрасли боеприпасов, опасных в обращении.

Одним из способов безопасной утилизации обычных боеприпасов может являться промышленная технология уничтожения химических боеприпасов сложной конструкции, реализованная на объектах по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка, пос. Мирный и г. Щучье в специально возведённых промышленных корпусах.

В результате разработки этой технологии была создана технологическая линия разборки и уничтожения боеприпасов сложной конструкции, ориентировочная производительность которой по утилизации средств инициирования запалов гранат и взрывателей может составить до 12 кг/ч или 288 кг/сутки. Годовая производительность одной технологической линии достигает 73280 кг (0,375–3,75 млн. штук составных частей в год).

Ключевые слова: утилизация, боеприпасы сложной конструкции, безопасность, промышленная технология.

Various aspects of safe destruction of conventional munitions using the technology of complex structure munitions destruction

A. Yu. Karmishin¹, A. V. Mandych¹, I. N. Isaev¹, I. V. Kovalenko¹, V. B. Antipov²,

¹ Research and development center of the Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons, 4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,

² 27 Research center of the Russian Ministry of Defense, 13 Pereulok Brigadirskiy, Moscow, Russia, 105005, e-mail: fubhuho@mail.ru

The issues connected with the processes of weapons destruction, in particular with conventional munitions destruction, are still topical and safety is of great importance in solving them. The process of conventional munitions destruction are considered as the most dangerous and require special training and technological equipment, as well as fire-proof production and storage premises. Thus conventional munitions destruction should be fulfilled at specialized

facilities and in specially equipped sites at the arsenals and the developers of munitions and equipment technologies should look after the whole process.

The issues of technical, ecological, and transport safety during industrial utilization of conventional munitions is enhanced by a great variety and complexity of munition design, their highly flammable and explosion hazardous elements, lack of practice and special industries, and there is also a possibility that some hazardous munitions can be sent from the Ministry of Defense stores.

One of the ways of safe conventional munitions utilizing is an industrial technology of complex design munitions destruction at the chemical weapons destruction facilities in the settlement Leonidovka, in the settlementy Mirnyy, in the town Svchuchye in specially built industrial premises.

As a result a technological line of destruction and destruction of complex design munition was made, its possible productivity as for grenade detonator initiators and destructors utilizing can approach 12 kg/hour or 288 kg/day. Annual productivity of one technological line can be 73 280 kg (0.375–3.75 million components per year).

Keywords: explosive materials, initiate agents, demilitarization processing line (DPL), disposal of conventional munitions.

В ходе реформирования Министерства обороны Российской Федерации и оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации осуществляются мероприятия по ликвидации устаревших и запрещённых международными договорами вооружений и боеприпасов.

Соответствующие мероприятия проводятся в рамках федеральных целевых программ «Промышленная утилизация вооружения и военной техники на 2011–2015 годы и на период до 2020 года», «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации», «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 годы)» и регулируются отдельными постановлениями Правительства Российской Федерации.

Проблемы, связанные с процессами утилизации вооружения и военной техники, особенно утилизации обычных боеприпасов (ОБП), присутствуют до настоящего времени, являются актуальными и требуют своего решения в части обеспечения безопасности и экологичности этих процессов.

Процессы утилизация ОБП относятся к работам с повышенной опасностью, требуют наличия высококвалифицированных специалистов, оригинального технологического оборудования, производственных и складских помещений, отвечающих условиям взрыво- и пожаробезопасности.

Таким образом, все работы по утилизации ОБП должны выполняться только на специализированных предприятиях или в специально оборудованных пунктах на арсеналах при обязательном участии и контроле разработчиков боеприпасов и технологий снаряжения.

При утилизации ОБП должны достигаться следующие цели:

- возврат в хозяйственный оборот значительного количества ценных материалов и продуктов, содержащихся в боеприпасах;
- повышение сохранности, и взрыво- и пожаробезопасности арсеналов, складов и баз;
- сокращение затрат на хранение и ремонт боеприпасов;
- исключение экологически вредных способов уничтожения (утилизации) боеприпасов (выжигание, подрыв, захоронение или затопление);
- обеспечение максимальной экономической эффективности.

Проблема расснаряжения и утилизации ОБП должна базироваться на следующих основных принципах:

- обеспечение безопасности на всех этапах работы;
- применение комплексного производства, т. е. расснаряжение всех элементов боеприпасов;
- обеспечение экологической безопасности всего технологического процесса;
- обеспечение учёта боеприпасов, их элементов и получаемых взрывчатых материалов на всех этапах расснаряжения, как представляющих собой особую социальную опасность, и принятие мер по исключению их несанкционированных утерь;
- экономическая целесообразность при выборе тех или иных методов расснаряжения.

Сложность решения вопросов технической, экологической и транспортной безопасности при промышленной утилизации ОБП усугубляется большим разнообразием и сложностью конструкций боеприпасов, высокой пожаро- и взрывоопасностью их элементов, отсутствием практического опыта, подготовленных производств, возможностью посту-

пления из арсеналов и баз МО РФ на заводы отрасли боеприпасов, опасных в обращении, – имеющих повреждения, дефекты, взведённые взрыватели и т. п.

Всё это создает высокую степень риска (вероятности) аварий, травмоопасности и нанесения экологического ущерба окружающей среде.

С точки зрения оценки опасности необходимым условием возникновения пожара или взрыва при наличии в оборудовании или на рабочих местах взрывчатых материалов (ВМ) является появление источника воздействия. Таким источником могут быть искры от удара или трения, нагретые поверхности, открытое пламя, раскалённые продукты горения, искры неисправного электрооборудования или статического электричества, очаги самовозгорания.

Вероятность аварии и травмирования людей (или персонала производств) определяется по выражению:

$$V = 1 - (1 - V_1)(1 - V_2)(1 - V_3),$$

где V_1 , V_2 и V_3 – вероятность соответственно появления опасных и вредных источников, отказа средств защиты, ошибки человека (1/год).

Опасности носят стохастический характер, т. е. могут проявиться или не проявиться. В качестве адекватной оценки принимается вероятность наступления нежелательного события, определяемая статистически:

$$V(T) = 1 - e^{-\frac{T}{T_{\text{ср}}}},$$

где $T_{\text{ср}}$ – средний срок службы оборудования; T – время.

В зависимости от вероятности аварии производственные процессы должны размещаться в специально оборудованных зданиях различной категории опасности (А1, АП, Б, В).

С 1992 г. по настоящее время в производствах расснаряжения и утилизации ОБП неоднократно происходили аварийные ситуации. В 50% случаев причиной явилось возгорание ВМ (накол крючком, поломка режущих ножей, умышленный поджог, нерегламентированное сжигание, сварочные работы). В остальных случаях причинами были наколы и разрыв.

Одним из способов безопасной утилизации ОБП может являться промышленная технология уничтожения химических боеприпасов сложной конструкции (БСК), реализованная на объектах по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка, пос. Мирный и г. Щучье.

В результате разработки этой технологии были созданы камера уничтожения (КУ) с встроенным внутри индукционным нагревателем и агрегат расснаряжения (АР), содержащий камеру расснаряжения со сверлильным устройством для вскрытия корпуса боеприпаса сверлением, удаления из него ОВ в ванну с реакционной массой и транспортные механизмы для передачи расснаряженного боевого элемента в камеру уничтожения.

В составе технологической линии разборки и уничтожения (ТЛ РУ) камера уничтожения и агрегат расснаряжения являются основными элементами.

На объектах по уничтожению химического оружия данная технология была реализована в специально возведённых промышленных корпусах во взрывозащитном исполнении, с соблюдением всех требований пожаро- и взрывобезопасности, что позволило обеспечить безопасность работающего персонала, инфраструктуры объектов и окружающей среды.

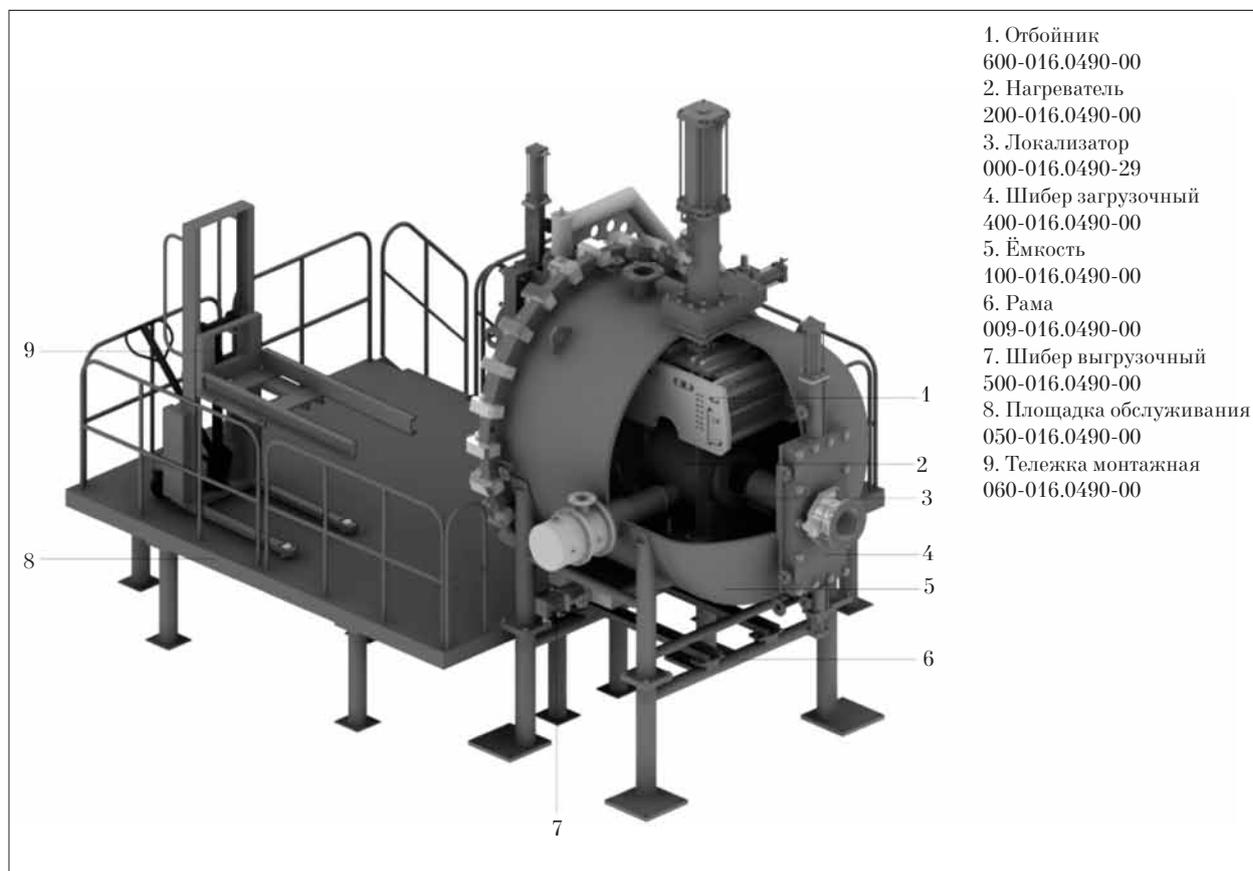
В случае использования данной технологии для уничтожения ОБП необходимо исключить стадии, связанные с извлечением ОВ и при необходимости доработать ТЛ РУ и КУ для ОБП с большим (более 0,7 кг) количеством ВМ и усовершенствовать вакуумную линию для уменьшения влияния взрывной волны на локализатор и отбойник.

Для уничтожения конструктивных элементов (КЭ) (содержащие взрывчатые вещества и пиротехнические составы), извлекаемых при разборке БСК, было разработано отдельное технологическое оборудование – установка по утилизации конструктивных элементов боеприпасов (УКЭБ) (рис.).

Камера утилизации (КУ), входящая в состав УКЭБ, является основным технологическим агрегатом, в котором осуществляется уничтожение КЭ, содержащих взрывчатые вещества и пиротехнические составы.

Конструкция камеры утилизации УКЭБ аналогична конструкции камеры уничтожения БСК ТЛ РУ.

Камера утилизации выполнена в виде горизонтальной цилиндрической ёмкости, представляющей собой обечайку с приварной эллиптической стенкой с одной стороны и фланцем с отверстиями с другой стороны, к которому прикреплена откидная эллиптическая стенка, имеющая возможность поворота вокруг вертикальной оси. В центр камеры встроено нагревательное устройство с локализатором и индукционным нагревателем.



- 1. Отбойник
600-016.0490-00
- 2. Нагреватель
200-016.0490-00
- 3. Локализатор
000-016.0490-29
- 4. Шибер загрузочный
400-016.0490-00
- 5. Ёмкость
100-016.0490-00
- 6. Рама
009-016.0490-00
- 7. Шибер выгрузочный
500-016.0490-00
- 8. Площадка обслуживания
050-016.0490-00
- 9. Тележка монтажная
060-016.0490-00

Рис. Камера утилизации конструктивных элементов БСК 000-016.0490-00

Подлежащие уничтожению КЭ после сортировки по типу укладываются в разовый контейнер (РК). РК представляют собой картонные пеналы с металлическими крышками, стянутыми между собой стальными шпильками. Внутри пенала в оправках располагаются КЭ.

Необходимо отметить, что на существующих технологических линиях уничтожения БСК и УКЭБ возможно организовать утилизацию основных частей боеприпасов (средств инициирования запалов гранат и различных типов взрывателей). Ориентировочная производительность такой технологической линии по утилизации средств инициирования запалов гранат и взрывателей может составить до 12 кг/ч или 288 кг/сутки. Годовая производительность одной технологической линии достигнет 73 280 кг (0,375–3,75 млн штук составных частей в год).

Литература

1. Капашин В.П., Кармишин А.Ю., Коваленко И.В. Создание технологии уничтожения БСК // Труды седьмой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике». Ч. II. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.

2. Капашин В.П., Холстов В.И., Мандыч В.Г., Кармишин А.Ю., Коваленко И.В., Краснянский А.И. Безопасный процесс уничтожения боеприпасов сложной конструкции – от концепции до технологии // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 29–34.

3. Кармишин А.Ю., Воронин В.А., Клыстер А.Е., Коваленко И.В. Отчёт о НИР «Этапы создания и развития технологии уничтожения БСК», шифр «Победа». М.: НИЦ ФУ по БХУХО, 2015.

References

1. Kapashin V.P., Karmishin A.Yu., Kovalenko I.V. Creating a technology of CDM destruction // Trudy sedmoy vserossiyskoy konferentsii «Neobratimyye protsessy v prirode i tekhnike». Ch. II. M.: MGTU im. N.E. Baumana, 2013 (in Russian).

2. Kapashin V.P., Kholstov V.I., Mandych V.G., Karmishin A.Yu., Kovalenko I.V., Krasnyanskiy A.I. Safe process of destruction of complex design munitions – from concept to technology // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2015. № 3. P. 29–34 (in Russian).

3. Karmishin A.Yu., Voronin V.A., Klyuster A.E., Kovalenko I.V. Report on the research project «The stages of creation and development of technologies of CDM destruction», cipher «Victory». M.: NITS FU po BKhUKhO, 2015 (in Russian).

**Методологические аспекты обеспечения безопасности
на опасных производственных объектах: технология производства,
многоуровневый контроль, комплексная защита**

© 2016. В. П. Капашин¹, д. т. н., профессор, начальник, А. Ю. Кармишин², к. т. н., доцент, начальник НИЦ, В. А. Воронин², к. т. н., доцент, заместитель начальника, Т. В. Воробьев², к. х. н., доцент, начальник управления, А. С. Лякин², к. т. н., начальник отдела, И. В. Коваленко², к. т. н., доцент, с. н. с., Р. В. Осокин², к. п. н., начальник отдела,
¹ Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,
² Научно-исследовательский центр Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,
e-mail: fubhuho@mail.ru

Система безопасности опасных производственных объектов в совокупности с системой промышленного экологического мониторинга – это разноплановая и многоуровневая система, решающая задачи по обеспечению безопасных условий труда работников, сохранению здоровья людей и снижению загрязнения окружающей среды в районе расположения опасных производственных объектов.

Установленные системой гигиенических регламентов и санитарных стандартов предельные содержания вредных веществ определяют особенности организации системы безопасности и системы промышленного экологического мониторинга.

Описана организация системы промышленного экологического мониторинга, характерная для объектов по уничтожению химического оружия.

Представлен комплекс, включающий схему организации контроля содержания вредных веществ в системе безопасности, схему организации защиты от воздействия вредных веществ в системе безопасности, а также схему взаимодействия системы безопасности и системы промышленного экологического мониторинга опасных производственных объектов.

Ключевые слова: безопасность, производственные объекты, комплексная защита, многоуровневый контроль.

**Methodological aspects of ensuring safety at hazardous production
facilities: production technology, multilevel control, complex protection**

V. P. Kapashin¹, A. Yu. Karmishin², V. A. Voronin²,
T. V. Vorobyev², A. S. Lyakin², I. V. Kovalenko², R. V. Osokin²,
¹ Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,
² Research and Development Center of the Federal Directorate
for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,
e-mail: fubhuho@mail.ru

The system of safety of hazardous industrial facilities together with the system of industrial ecological monitoring from a diversified and multilevel system providing safe working conditions for the personnel, protecting their life and health, reducing pollution in the vicinity of hazardous facilities.

Maximum possible amount of poisonous substances set by the system of hygienic rules and sanitary standards determine the organization of safety system and industrial ecological monitoring system.

Organization of the system of industrial ecological monitoring of chemical weapons storage and destruction plants is described.

In the safety system a complex including the scheme of control over poisonous substances content is presented, as well as the scheme of protection against poisonous substances, and the scheme of safety system interaction with the system of ecological monitoring of hazardous industrial facilities.

Keywords: Safety, industrial facilities, complex protection, multilevel control.

Опасные производственные объекты, в зависимости от уровня потенциальной опасности аварий на них для жизненно важных интересов личности и общества, подразделяются на четыре класса опасности [1]: I класс – опасные производственные объекты (ОПО) чрезвычайно высокой опасности; II класс – ОПО высокой опасности; III класс – ОПО средней опасности; IV класс – ОПО низкой опасности.

Основу обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия персонала ОПО и населения, проживающего вокруг ОПО, составляют гигиенические регламенты и санитарные стандарты, которые ограничивают содержание вредных веществ как в условиях производства, так и в объектах окружающей среды [2, 3].

Установленные системой гигиенических регламентов и санитарных стандартов предельные содержания вредных веществ (ВВ) определяют особенности организации системы безопасности на большинстве ОПО.

Систему безопасности на ОПО (СБ ОПО) можно представить в виде схемы (рис. 1).

Общие принципы обеспечения безопасности на ОПО основываются:

- на выборе безопасной технологии производства;
- на обеспечении требуемого уровня и периодичности контроля ВВ в объектах производственной и окружающей среды;
- на обеспечении требуемого уровня защиты (изоляция) работников от воздействия ВВ.

Указанные принципы могут быть реализованы [4]:

- заменой вредных веществ в производстве наименее вредными, сухих способов переработки пылящих материалов – мокрыми;
- выпуском конечных продуктов в непылящих формах;
- заменой пламенного нагрева электрическим, твердого и жидкого топлива – газообразным;
- ограничением содержания примесей ВВ в исходных и конечных продуктах;
- применением прогрессивной технологии производства (замкнутый цикл, автоматизация, комплексная механизация, дистанционное управление, непрерывность процессов производства, автоматический

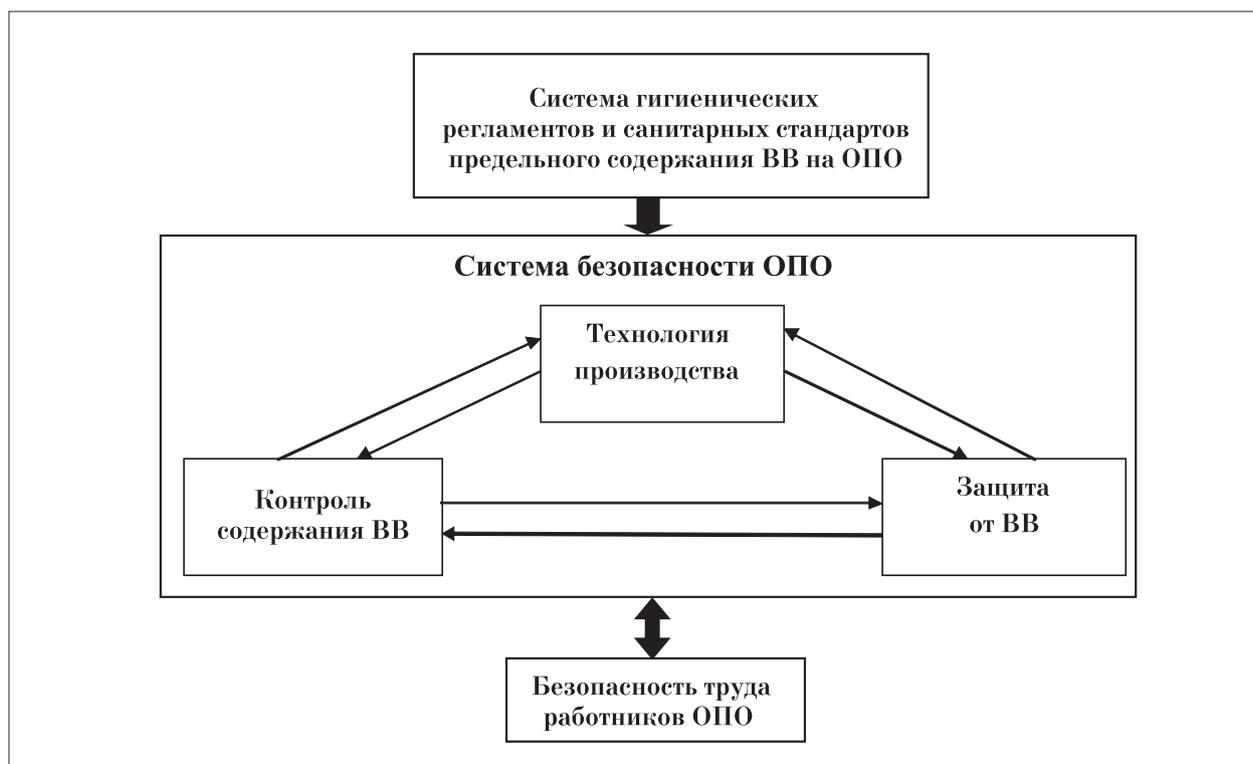


Рис. 1. Общая схема системы безопасности на ОПО

контроль процессов и операций), исключая контакт человека с вредными веществами;

- выбором соответствующего производственного оборудования и коммуникаций, не допускающих попадания ВВ в воздух рабочей зоны в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации при нормальном ведении технологического процесса, а также правильную эксплуатацию санитарно-технического оборудования и устройств;
- рациональной планировкой промышленных площадок, зданий и помещений;
- применением специальных систем по улавливанию и утилизации абгазов, рекуперацию вредных веществ и очистку от них технологических выбросов, нейтрализацию отходов производства, промывных и сточных вод;
- применением средств дегазации (обезвреживания), активных и пассивных средств взрывозащиты и взрывоподавления;
- включением в стандарты или технические условия на сырье, продукты и материалы токсикологических характеристик ВВ;
- включением данных о токсикологических характеристиках ВВ в технологические регламенты;
- контролем содержания ВВ в воздухе рабочей зоны;
- применением средств индивидуальной защиты работников ОПО.

Организация технологических процессов и производственное оборудование в соответствии с [5] должны исключать (для веществ 1 и 2 классов опасности) или резко ограничивать (для остальных веществ) возможность контакта работающих с ВВ путём проведения процесса в непрерывном замкнутом цикле, использования герметичной аппаратуры при широком применении комплексной автоматизации.

Использование веществ 1 и 2 классов опасности допускается при непрерывном технологическом процессе в замкнутом цикле, закрытых технологических процессах. В отдельных случаях допускаются периодические технологические процессы, при этом необходимо предусмотреть изоляцию особо вредных участков работы, рациональную вентиляцию и обязательное использование соответствующих средств индивидуальной защиты (СИЗ) [5].

Уровень содержания ВВ в воздухе рабочей зоны подлежит обязательному санитарному ограничению путём установления нормативов предельного их содержания в различных средах.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) ВВ в воздухе рабочей зоны – обязательные санитарные нормативы для использования при проектировании производственных зданий, технологических процессов, оборудования и вентиляции, а также для предупредительного и текущего санитарного надзора.

Содержание в организме ВВ, поступающих в него различными путями (при вдыхании, через кожу, через рот), не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК).

В соответствии с устанавливаемыми значениями ПДК или ориентировочно безопасными установками воздействия (ОБУВ) ВВ должны разрабатываться методы их контроля в воздухе рабочей зоны.

Государственный стандарт [6, 17] устанавливает, что требования к допустимому содержанию ВВ в воздухе рабочей зоны распространяются на рабочие места независимо от их расположения (в производственных помещениях, в горных выработках, на открытых площадках, транспортных средствах и т. п.).

Содержание ВВ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК), используемых при проектировании производственных зданий, технологических процессов, оборудования, вентиляции, для контроля за качеством производственной среды и профилактики неблагоприятного воздействия на здоровье работающих.

Содержание ВВ в воздухе рабочей зоны подлежит систематическому контролю для предупреждения возможности превышения ПДК.

При одновременном содержании в воздухе рабочей зоны нескольких ВВ разнонаправленного действия ПДК остаются такими же, как и при изолированном воздействии.

При одновременном содержании в воздухе рабочей зоны нескольких ВВ однонаправленного действия (по заключению органов государственного санитарного надзора) сумма отношений фактических концентраций каждого из них ($K_1, K_2 \dots K_n$) в воздухе к их ПДК ($ПДК_1, ПДК_2, \dots ПДК_n$) не должна превышать единицы.

Для каждого производственного участка должны быть определены ВВ, которые могут выделяться в воздух рабочей зоны. При наличии в воздухе нескольких ВВ контроль воздушной среды допускается проводить по наиболее опасным и характерным веществам, устанавливаемым органами государственного санитарного надзора. Отбор проб должен проводиться в зоне дыхания при характерных производственных условиях.

Контроль содержания ВВ в воздухе проводится на наиболее характерных рабочих местах. При наличии идентичного оборудования или выполнении одинаковых операций контроль проводится выборочно на отдельных рабочих местах, расположенных в центре и по периферии помещения.

Содержание ВВ в данной конкретной точке характеризуется следующим суммарным временем отбора: для токсических веществ – 15 мин, для веществ преимущественно фиброгенного действия – 30 мин. За указанный период времени может быть отобрана одна или несколько последовательных проб через равные промежутки времени. Результаты, полученные при однократном отборе или при усреднении последовательно отобранных проб, сравнивают с установленными величинами ПДК_{р.з.}.

В течение смены и (или) на отдельных этапах технологического процесса в одной точке должно быть последовательно отобрано не менее трёх проб.

При возможном поступлении в воздух рабочей зоны ВВ с остронаправленным механизмом действия должен быть обеспечен непрерывный контроль с сигнализацией о превышении ПДК [5, 6].

При использовании или образовании веществ 1 и 2 классов опасности должна предусматриваться также аварийная вентиляция для случаев возможного внезапного превышения ПДК ВВ в воздухе рабочей зоны [7].

Периодичность контроля (за исключением веществ остронаправленного действия) устанавливается в зависимости от класса опасности ВВ: для I класса – не реже 1 раза в 10 дней; для II класса – не реже 1 раза в месяц; для III и IV классов – не реже 1 раза в квартал.

В зависимости от конкретных условий производства периодичность контроля может быть изменена по согласованию с органами государственного санитарного надзора. При установленном соответствии содержания ВВ III, IV классов опасности уровню ПДК допускается проводить контроль не реже 1 раза в год.

В общем виде схема организации контроля содержания ВВ в системе безопасности на ОПО представлена на рисунке 2.

Методики и средства измерения концентраций ВВ в воздухе рабочей зоны (разрабатываемые, пересматриваемые или внедряемые) должны быть утверждены органами Роспотребнадзора и метрологически аттестованы.

Методики и средства должны обеспечивать избирательное измерение концентрации вред-

ного вещества в присутствии сопутствующих компонентов на уровне $\leq 0,5$ ПДК.

Суммарная погрешность измерений концентраций вредного вещества не должна превышать $\pm 25\%$.

Результаты измерений концентраций вредных веществ в воздухе приводят к условиям: температуре 20 °С и давлению 760 мм рт. ст.

Измерение концентраций ВВ в воздухе рабочей зоны возможно и при помощи индикаторных трубок и должно проводиться в соответствии с требованиями государственного стандарта [8, 17].

Для автоматического непрерывного контроля содержания ВВ остронаправленного действия в воздухе рабочей зоны должны быть использованы быстродействующие и малоинерционные газоанализаторы (газосигнализаторы), технические требования к которым должны быть согласованы с органами Роспотребнадзора.

Работники ОПО должны обеспечиваться спецодеждой, спецобувью и другими СИЗ от воздействия опасных и вредных производственных факторов в соответствии с требованиями охраны труда и установленными нормами.

Персонал без предусмотренных спецодежды и СИЗ к работе не допускается. Руководством ОПО должно быть организовано правильное хранение, использование, чистка, стирка и другие виды профилактической обработки специальной одежды и других СИЗ, на которые оформлены санитарно-эпидемиологические заключения в установленном порядке [6].

Средства защиты работников ОПО [9]:

- должны обеспечивать предотвращение или уменьшение действия опасных и вредных производственных факторов;
- не должны быть источником опасных и вредных производственных факторов;
- должны отвечать требованиям технической эстетики и эргономики;
- не должны изменять своих свойств при их стирке, химчистке и обеззараживании.

Выбор конкретного типа средства защиты работников ОПО должен осуществляться с учётом требований безопасности для данного процесса или вида работ.

СИЗ следует применять в тех случаях, когда безопасность работ не может быть обеспечена конструкцией оборудования, организацией производственных процессов, архитектурно-планировочными решениями и средствами коллективной защиты [9, 18].

Для наиболее жёстких условий обеспечения безопасности работников ОПО, обусловленных наличием или обращением в техноло-

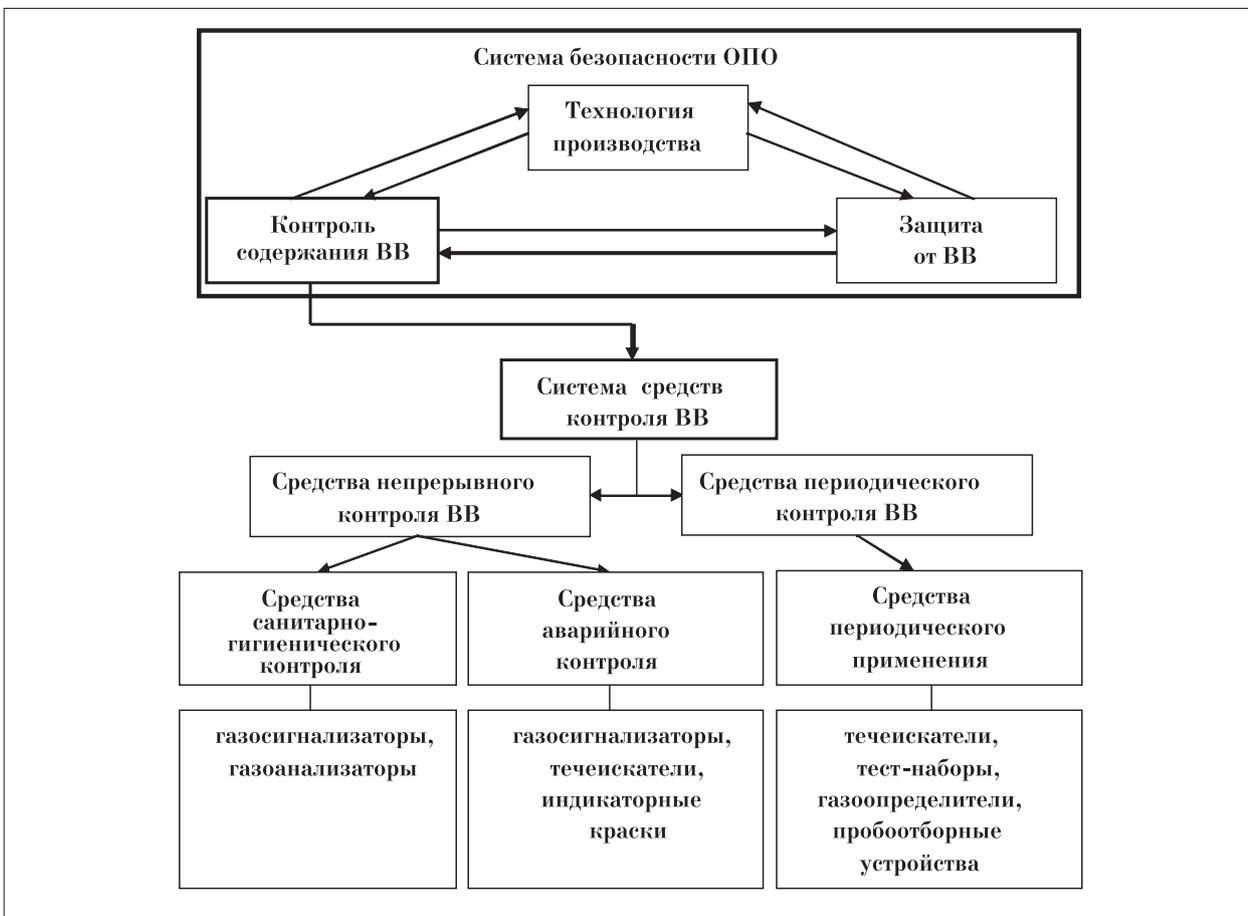


Рис. 2. Схема организации контроля содержания ВВ в системе безопасности на ОПО

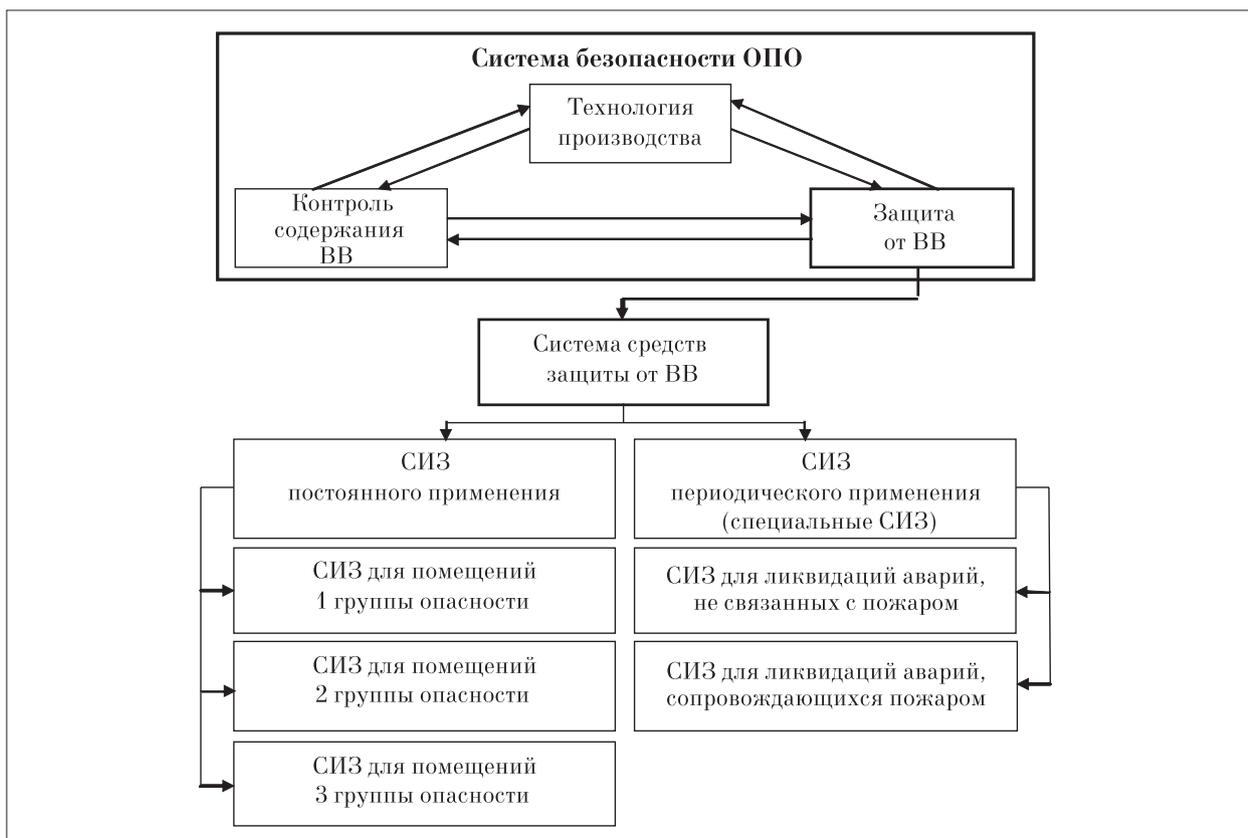


Рис. 3. Схема организации защиты от воздействия ВВ в системе безопасности на ОПО

гических процессах ВВ остронаправленного действия или I класса опасности, организация защиты от воздействия ВВ в системе безопасности на ОПО может быть представлена в виде схемы (рис. 3).

Необходимо отметить, что в тесном взаимодействии с системой безопасности на ОПО должна функционировать система производственного экологического мониторинга ОПО (ПЭМ ОПО).

Система ПЭМ ОПО является важным элементом в общей системе обеспечения безопасности функционирования ОПО.

Как и в случае с системой безопасности ОПО, на систему ПЭМ ОПО также распространяются требования гигиенических регламентов и санитарных стандартов предельного содержания ВВ. В общем случае взаимодействие систем безопасности ОПО и ПЭМ ОПО можно представить в виде схемы (рис. 4).

Одной из особенностей всех ОПО является наличие санитарно-защитной зоны.

В соответствии с [2], вокруг объектов и производств, являющихся источниками воздействия на среду обитания и здоровье человека, устанавливается специальная территория с особым режимом использования – санитарно-защитная зона (далее – СЗЗ), размер которой обеспечивает уменьшение воздействия загрязнений на атмосферный воздух до значений,

установленных гигиеническими нормативами, а для предприятий I и II класса опасности – как до значений, установленных гигиеническими нормативами, так и до величин приемлемого риска для здоровья населения.

Для промышленных объектов и производств, сооружений, являющихся источниками воздействия на среду обитания и здоровье человека, в зависимости от мощности, условий эксплуатации, характера и количества выделяемых в окружающую среду загрязняющих веществ, а также с учётом предусматриваемых мер по уменьшению неблагоприятного влияния их на среду обитания и здоровье человека, в соответствии с санитарной классификацией промышленных объектов и производств, устанавливаются следующие ориентировочные размеры санитарно-защитных зон [10]:

- промышленные объекты и производства первого класса опасности – 1000 м;
- промышленные объекты и производства второго класса опасности – 500 м;
- промышленные объекты и производства третьего класса опасности – 300 м;
- промышленные объекты и производства четвертого класса опасности – 100 м;
- промышленные объекты и производства пятого класса – 50 м.

По своему функциональному назначению СЗЗ является защитным барьером, обеспечивающим уровень безопасности населения при эксплуатации объекта в штатном режиме.

Критерием для определения размера СЗЗ является неперевышение на её внешней границе и за её пределами ПДК вредных и загрязняющих веществ.

В связи с вышесказанным, объектами контроля в системе ПЭМ ОПО могут быть [11–13, 17]: воздух рабочей зоны и промплощадки; воздух санитарно-защитной и жилой зон близлежащих населённых пунктов; вода на выходе из очистных сооружений ОПО; поверхностные и подземные воды в зонах контроля; почва промплощадки, санитарно-защитной зоны ОПО и близлежащих населённых пунктов.

Основными целями работы системы ПЭМ ОПО являются: постоянное получение оперативной информации о содержании вредных веществ и общепромышленных загрязнителей в контролируемых зонах ОПО; оценка и прогноз изменения состояния окружающей среды; предупреждение о создающихся критических ситуациях, вредных или опасных для здоровья людей и окружающей среды.

Система ПЭМ ОПО направлена на решение следующих задач:

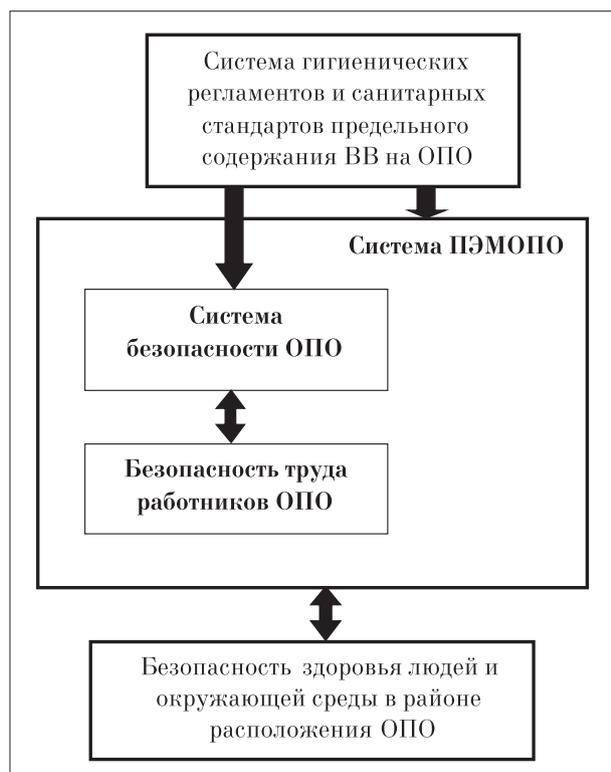


Рис. 4. Общая схема взаимодействия системы безопасности и системы ПЭМ ОПО

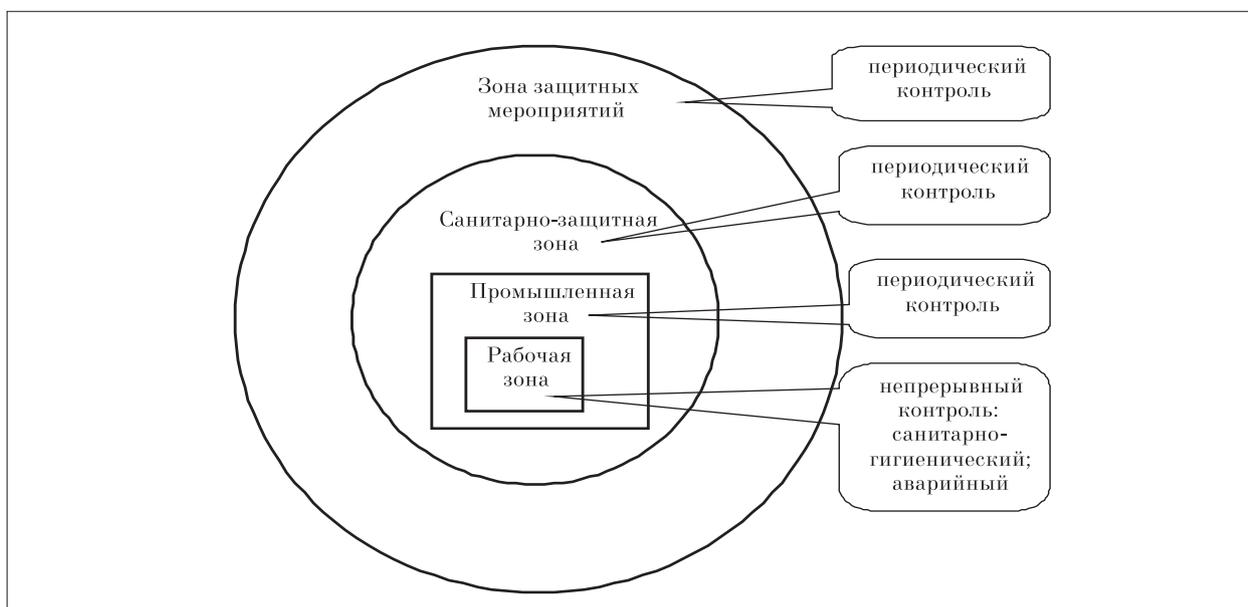


Рис. 5. Принципиальная схема организации системы ПЭМ, характерная для объектов по уничтожению химического оружия

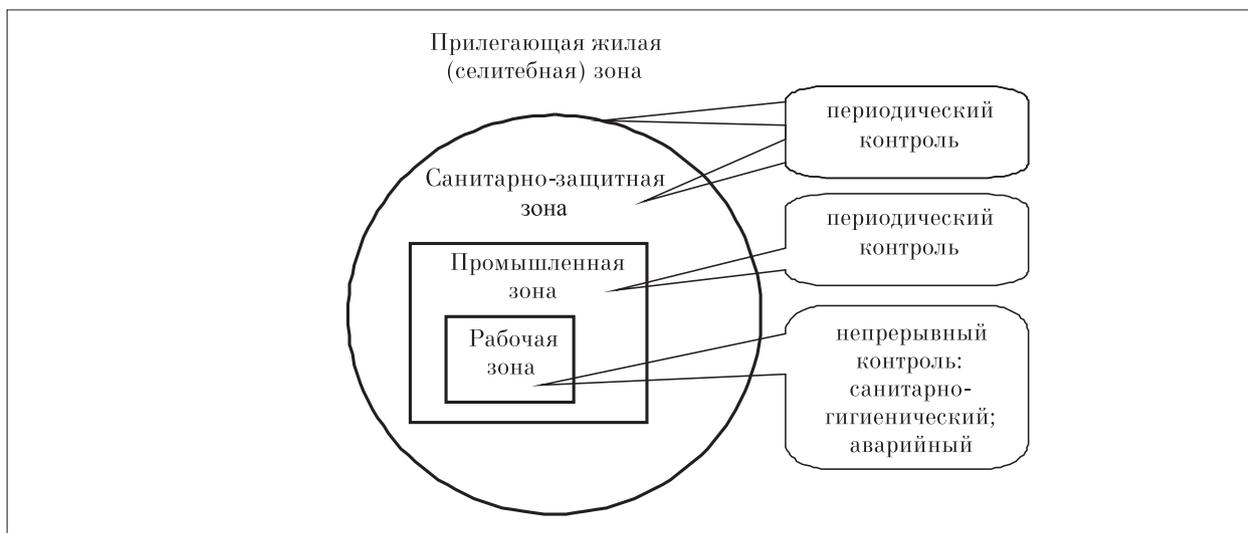


Рис. 6. Принципиальная схема организации системы ПЭМ для других ОПО

- аварийный контроль и оповещение о появлении опасных концентраций ВВ в контролируемых зонах (при необходимости);
- обеспечение санитарно-гигиенических норм труда работников ОПО, контроль воздуха рабочей и промышленной зон ОПО на уровне предельно допустимых концентраций ($ПДК_{р.з.}$);
- химико-аналитическое обеспечение функционирования технологического процесса;
- контроль $ПДК_{в.в.}$ ВВ в воздухе санитарно-защитной зоны ($ПДК_{а.в.}$) для оценки соответствия ОПО нормативным требованиям;
- оценка состояния окружающей среды в контролируемых зонах, определение

и учет количества ВВ, поступающих в окружающую среду, предупреждение о превышении предельно допустимых выбросов ($ПДВ$);

- обработка, систематизация и протоколирование полученной информации, определение максимальных и усреднённых значений концентраций контролируемых веществ в заданный интервал времени, передача соответствующим органам информации о химической обстановке и прогнозе её изменения.

Принципиальные схемы организации системы ПЭМ представлены на рисунках 5 и 6.

Характерной отличительной особенностью системы ПЭМ, приведённой на рисунке 5,

является наличие зоны защитных мероприятий [14].

Зона защитных мероприятий (ЗЗМ) – территория вокруг объекта по хранению химического оружия (ХО) или объекта по уничтожению ХО, в пределах которой осуществляется специальный комплекс мероприятий, направленный на обеспечение коллективной и индивидуальной защиты граждан, защиты окружающей среды от возможного воздействия токсичных химикатов вследствие возникновения чрезвычайных ситуаций. Площадь указанной зоны зависит от расчётного или нормируемого безопасного уровня загрязнения окружающей среды и утверждается Правительством Российской Федерации [15].

Таким образом, ЗЗМ относится не к штатному, а к аварийному режиму функционирования объектов по хранению ХО либо объектов по уничтожению ХО. Аварийные ситуации для объектов по хранению и объектов по уничтожению ХО отличны по своему характеру. Поэтому ЗЗМ были установлены отдельно как для объектов по хранению ХО, так и для объектов по уничтожению ХО.

В соответствии с [16] определён специальный комплекс мероприятий, направленный на обеспечение коллективной и индивидуальной защиты граждан, защиты окружающей среды от возможного воздействия токсичных химикатов вследствие возникновения чрезвычайных ситуаций, которые принципиально могут возникнуть на объектах по хранению ХО, либо на объектах по уничтожению ХО.

Представленная на рисунке 6 схема организации системы ПЭМ является наиболее характерной, достаточной и универсальной для всех ОПО.

Задачи контроля ВВ на ОПО возможно решить путём создания системы ПЭМ с оптимальной иерархией.

Основной принцип контроля ВВ в системе ПЭМ ОПО заключается в определении перечня приоритетных загрязнителей, подлежащих обязательному контролю с выделением общепромышленных и специфических веществ. Перечень приоритетных загрязнителей, подлежащих обязательному контролю, определяется:

- веществами, обладающими высоким уровнем токсического воздействия (с эффектом кумуляции) на человека и животных;
- веществами, оказывающими влияние на прилегающую территорию в штатном и аварийных режимах работы предприятия;

– общепромышленными загрязняющими веществами, которые обязательны для контроля.

Таким образом, система безопасности ОПО в совокупности с системой ПЭМ ОПО – это разнотранспортная и многоуровневая система, решающая задачи по обеспечению безопасных условий труда работников ОПО, сохранению здоровья людей и снижению загрязнения окружающей среды в районе расположения ОПО.

Литература

1. Федеральный закон от 21 июля 1997 года № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».
2. Федеральный закон от 30 марта 1999 года № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения».
3. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / Под ред. Ю.А. Рахманина, В.В. Семенович, А.В. Москвина. СПб.: НПО «Профессионал», 2007. 766 с.
4. Санитарно-эпидемиологические правила СП 2.2.2.1327-03 «Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту». М.: Роспотребнадзор России, 2003.
5. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М.: Госстандарт СССР, 1976.
6. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Госстандарт СССР, 1988.
7. Санитарно-эпидемиологические правила СП 2.2.1.1312-03 «Гигиенические требования к проектированию вновь строящихся и реконструируемых промышленных предприятий». М.: Роспотребнадзор России, 2003.
8. ГОСТ 12.1.014-84. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Метод измерения концентраций вредных веществ индикаторными трубками. М.: Госстандарт СССР, 1984.
9. ГОСТ 12.4.011-89. Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. Москва, Госстандарт СССР, 1984.
10. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов. М.: Роспотребнадзор России, 2003.
11. Капашин В.П. Химическое разоружение. Производственный экологический мониторинг. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2000. 160 с.
12. Капашин В.П., Кутын Н.Г., Мартынов В.В., Ферезанова М.В., Чупис В.Н. Экологический мониторинг

опасных производственных объектов: опыт создания и перспективы развития. М.: Научная книга, 2010. 526 с.

13. Холстов В.И., Кондратьев В.Б., Петрунин В.А., Демидюк В.В. Современные инженерные решения и действующие системы производственного контроля безопасности – залог экологически чистого уничтожения химического оружия в России // Рос. хим. журнал. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). Том LI. 2007. № 2. С. 43–48.

14. Капашин В.П., Толстых А.В., Назаров В.Д. Научно-технический отчёт «Обоснование исходных данных для проведения работ в зонах защитных мероприятий по хранению и уничтожению химического оружия и созданию системы производственного экологического мониторинга». М.: Ассоциация РОСТ, 2000.

15. Федеральный закон от 2 мая 1997 г. № 76-ФЗ «Об уничтожении химического оружия» // Собрание законодательства Российской Федерации. 1997. № 18. Ст. 2105; 2003. № 2. Ст. 167; 2005. № 19. Ст. 1752; 2006. № 52. Ст. 5498.

16. Постановление Правительства Российской Федерации от 24 февраля 1999 г. № 208 «Об утверждении Положения о зоне защитных мероприятий, устанавливаемой вокруг объектов по хранению химического оружия и объектов по уничтожению химического оружия» // Собрание законодательства Российской Федерации. 1999. № 10. Ст. 1234.

17. Капашин В.П., Назаров В.Д., Кармишин А.Ю., Фережанова М.В., Коваленко И.В. Система средств химического контроля отравляющих веществ при уничтожении химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 14–18.

18. Хохлов Р.В., Кармишин А.Ю., Коваленко И.В., Таранченко Ю.Ф., Василькова Е.А. Система средств индивидуальной защиты, используемых на объектах по уничтожению химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 129–134.

References

1. Federal Law of July 21, 1997 № 116-FZ «On industrial safety of hazardous production facilities» (in Russian).

2. Federal Law of March 30, 1999 № 52-FZ «On sanitary-epidemiological welfare of population» (in Russian).

3. Hygienic standards of chemical content in the environment / Eds. Yu.A. Rakhmanin, V.V. Semenova, A.V. Moskvina. SPb.: NPO «Professional», 2007. 766 p. (in Russian).

4. Sanitary rules SP 2.2.2.1327-03 «Hygienic requirements to organization of technological processes, production equipment and working tools». М.: Rospotrebnadzor Rossii, 2003 (in Russian).

5. GOST 12.1.007-76. Harmful substances. Classification and general safety requirements. М.: Gosstandart SSSR, 1976 (in Russian).

6. GOST 12.1.005-88. Occupational safety standards system. General hygiene requirements to the working zone air. М.: Gosstandart SSSR, 1988 (in Russian).

7. Sanitary rules SP 2.2.1.1312-03 «Hygienic requirements to the design of newly constructed and reconstructed industrial enterprises». М.: Rospotrebnadzor Rossii, 2003 (in Russian).

8. GOST 12.1.014-84. Occupational safety standards system. The air of the working area. The method of measuring the hazardous substances concentration with indicator tubes. М.: Gosstandart SSSR, 1984 (in Russian).

9. GOST 12.4.011-89. Occupational safety standards system. Protection of workers. General requirements and classification. М.: Gosstandart SSSR, 1984 (in Russian).

10. The sanitary-epidemiological rules and norms SanPiN 2.2.1/2.1.1.1200-03. Sanitary protection zones and sanitary classification of enterprises, buildings and other objects. М.: Rospotrebnadzor Rossii, 2003 (in Russian).

11. Kapashin V.P. Chemical disarmament. Industrial environmental monitoring. Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 2000. 160 p. (in Russian).

12. Kapashin V.P., Kutin N.G., Martynov V.V., Ferezanova M.V., Chupis V.N. Environmental monitoring of hazardous production facilities: the experience of creation and development prospects. М.: Nauchnaya kniga, 2010. 526 p. (in Russian).

13. Kholstov V.I., Kondratyev V.B., Petrunin V.A., Demidyuk V.V. Modern engineering solutions and current production safety monitoring systems – the key to environmentally friendly destruction of chemical weapons in Russia // Ros. khim. zhurnal (Zh. Ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva). Tom LI. 2007. № 2. P. 43–48 (in Russian).

14. Kapashin V.P., Tolstykh A.V., Nazarov V.D. Scientific and Technical Report «Justification of the initial data for work in the areas of protective measures for chemical weapons storage and destruction and creation of industrial environmental monitoring system». М.: Assotsiatsiya ROST, 2000 (in Russian).

15. Federal Law of May 2, 1997 № 76-FZ «On chemical weapons destruction» // Sborniki zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 1997. № 18. Ст. 2105; 2003. № 2. Ст. 167; 2005. № 19. Ст. 1752; 2006. № 52. Ст. 5498 (in Russian).

16. Government Resolution of February 24, 1999 № 208 «On Approval of the zone of protective measures, established around chemical weapons storage facilities and chemical weapons destruction facilities» // Sborniki zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 1999. № 10. Ст. 1234 (in Russian).

17. Kapashin V.P., Nazarov V.D., Karmishin A.Yu., Ferezanova M.V., Kovalenko I.V. The system of means of chemical control over toxic substances during chemical weapons decommission // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2015. № 3. P. 14–18 (in Russian).

18. Khokhlov R.V., Karmishin A.Yu., Kovalenko I.V., Taranchenko Yu.F., Vasilkova Ye.A. The system of personal protective equipment used at chemical weapons destruction facilities // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2015. № 3. P. 129–134 (in Russian).

**Современные альтернативы изготовления
государственных стандартных образцов
состава продуктов деструкции
фосфорорганических отравляющих веществ**

© 2016. И. Х. Ильясов, к. х. н., с. н. с., Д. О. Веткин, к. х. н., с. н. с.,
В. Г. Мандыч, к. т. н., профессор, первый заместитель начальника,
И. Н. Исаев, к. х. н., доцент, начальник научно-исследовательского отдела,
Д. С. Дубровский, м. н. с., С. Н. Кобцов, к. х. н., н. с., К. В. Андреев, м. н. с.,
Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а
e-mail: stask@bk.ru, fubhuho@mail.ru

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава продуктов деструкции отравляющих веществ необходимы не только для контроля процессов уничтожения химического оружия, но и для экологического мониторинга состояния окружающей среды в районах расположения объектов по уничтожению химического оружия.

К продуктам деструкции фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) относятся, в частности, моноалкиловые эфиры метилфосфоновой кислоты и некоторые пирометилфосфонаты.

Представляется актуальным изготовление ГСО состава продуктов деструкции ФОВ, минуя стадии получения их токсичных промежуточных соединений.

Предложен способ синтеза дихлорангидрида пирометилфосфоновой кислоты и возможность его использования для синтеза производных пирометилфосфоновой кислоты и метилфосфоновой кислоты для изготовления ГСО состава продуктов деструкции фосфорорганических отравляющих веществ.

Ключевые слова: государственные стандартные образцы, фосфорорганические отравляющие вещества, продукты деструкции, способы синтеза

**Contemporary alternatives to state standard samples
of the composition of organophosphorus degradation products**

I. Kh. Ilyasov, D. O. Vetkin, V. G. Mandych, I. N. Isaev,
D. S. Dubrovskiy, S. N. Kobtsov, K. V. Andreyev,
Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,
e-mail: stask@bk.ru, fubhuho@mail.ru

State standard reference samples (SSRS) of poisonous substances destruction products are needed not only for control over the processes of chemical weapons destruction but also for ecological monitoring of the environment in the vicinity of chemical weapons destruction plants.

Products of organophosphorous poisons destruction (OPP) include monoalkyl esters of methylphosphonic acid and some pyromethylphosphonates.

It is topical to prepare SSRS of OPP destruction products, omitting the states of generating their toxic interstitial compounds.

A way of synthesis of pyromethylphosphonic acid dichloride is suggested as well as the possibility of its use for the synthesis of pyromethylphosphonic acid compounds and methylphosphonic acid for preparing SSRS of organophosphorous substances destruction products.

Keywords: State standard reference samples, organophosphorous poisons, destruction products, ways of synthesis.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава продуктов деструкции (ПД) фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), к которым, в частности, относятся моноалкиловые эфиры метилфосфоновой кислоты (МФК) и некоторые пирометилфосфонаты, необходимы не только для контроля процессов уничтожения химического оружия (ХО), но и для экологического мониторинга состояния окружающей среды в районах расположения объектов по уничтожению ХО [1–3].

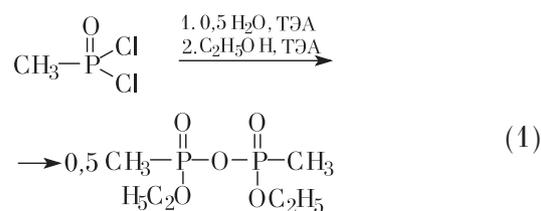
Изготовление ГСО состава ПД ФОВ связано с непосредственным синтезом, выделением и очисткой достаточно токсичных промежуточных соединений, например, соответствующих хлорсодержащих аналогов ФОВ. Таким образом, разработка простых и безопасных способов синтеза ПД ФОВ, минуя стадии получения токсичных соединений, для изготовления ГСО их состава является актуальной задачей.

Пирометилфосфоновая кислота относится к известному фосфорорганическому соединению и является одним из промежуточных продуктов получения дихлорангида метилфосфоновой кислоты (ДХА МФК), являющегося основой производства ФОВ и их ПД.

Сведения о способах синтеза, физико-химических свойствах и применении дихлорангида пирометилфосфоновой кислоты (ДХА ПМФК) в качестве исходного соединения для синтеза ПД ФОВ в научно-технической литературе отсутствуют.

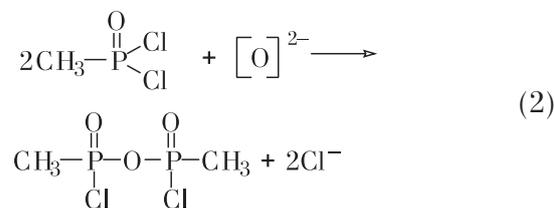
В предложенном способе [4] получения пирометилфосфонатов последовательной обработкой ДХА МФК водой и спиртами в присутствии триэтиламина (ТЭА), например,

по схеме 1, на первой стадии предполагается образование промежуточного ДХА ПМФК:



Многочисленное воспроизведение процесса с изобутанолом показало значительное содержание в реакционных массах (РМ) метилфосфоновой кислоты, О-изобутилметилфосфоната и О,О'-диизобутилметилфосфоната. Выходы целевого О,О'-диизобутилпирометилфосфоната не превышали 50%. В связи с этим целесообразно было выделить ДХА ПМФК в индивидуальном состоянии и исследовать его взаимодействие со спиртами и другими нуклеофильными реагентами.

ДХА ПМФК (бесцветная жидкость, $T_{\text{кип.}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ мм}$) был выделен с высоким выходом фракционированием РМ, полученных нагреванием смесей ДХА МФК с известными конденсирующими агентами:



На рисунках 1–4 представлены спектры ПМР и ЯМР P^{31} (10%-ные растворы в CDCl_3 ,

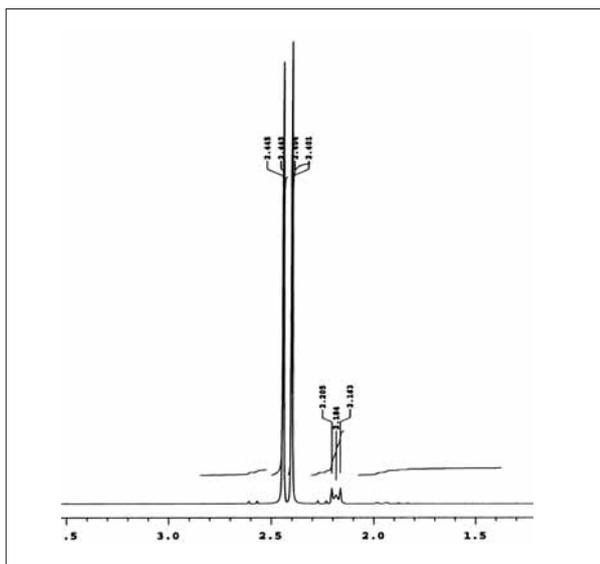


Рис. 1. Спектр ПМР исходного ДХА МФК

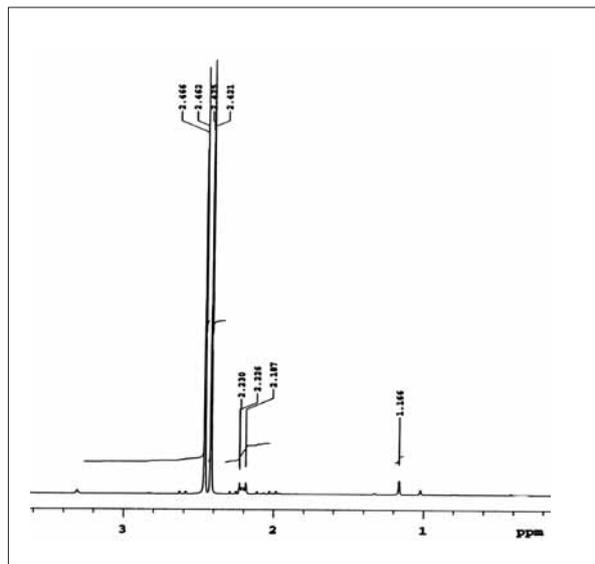


Рис. 2. Спектр ПМР исследуемого соединения (ДХА ПМФК)

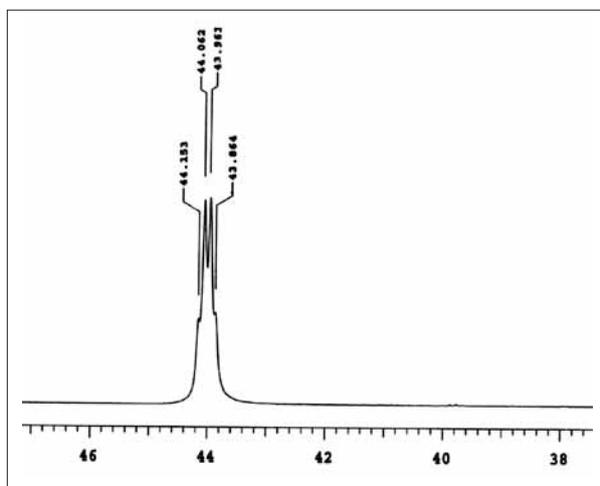


Рис. 3. Спектр ЯМР P^{31} исходного ДХА МФК

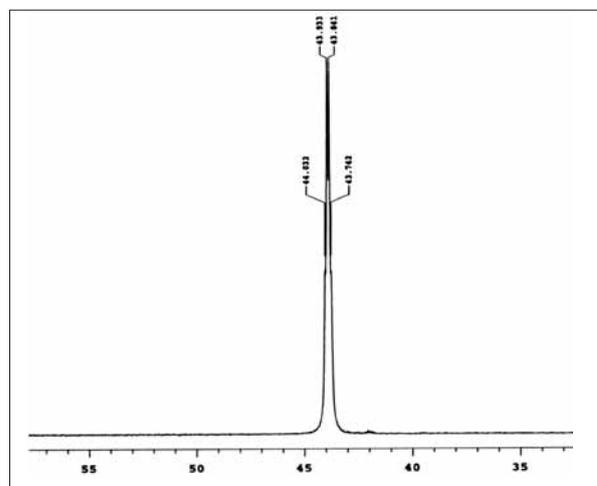


Рис. 4. Спектр ЯМР P^{31} исследуемого соединения (ДХА ПМФК)

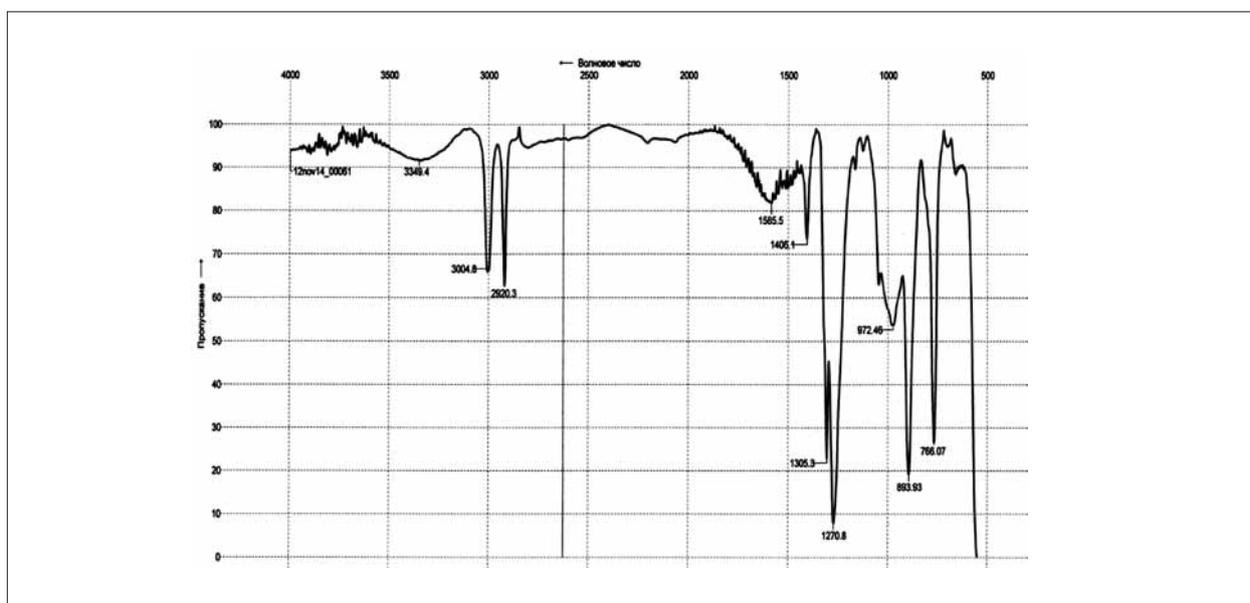


Рис. 5. ИК-спектр исследуемого соединения (ДХА ПМФК)

внутренний эталон – тетраметилсилан, внешний эталон – 10%-ная ортофосфорная кислота) исследуемого ДХА ПМФК и ДХА МФК, взятого для сравнения.

Анализ рисунков 1–4 показывает, что виды сигналов в спектрах ПМР и ЯМР P^{31} согласуются с общими представлениями. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) и констант спин-спинового взаимодействия (J_{P-H} , Гц) протонов и атомов фосфора в ДХА МФК и ДХА ПМФК близки и находятся в пределах погрешности определения, что не позволяет строго отнести полученное соединение к ДХА ПМФК. Тем не менее, это не исключает того, что практически одинаковые значения химических сдвигов атомов, особенно фосфора, являются признаком, например, близкой электрофильности атомов фосфора в ДХА МФК и в ДХА ПМФК.

На рисунках 5–6 представлены ИК-спектры ДХА ПМФК и ДХА МФК, взятого для сравнения [5], которые практически идеально совпадают, что можно объяснить близким набором химических связей и атомных группировок исследуемых соединений. Однако широкая полоса поглощения в области $\nu = 900–1100 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре, характерная для связи P-O-P, позволяет отнести исследуемое соединение к пирофосфонатам.

В базе данных масс-спектров NIST 08 сведения о ДХА ПМФК отсутствуют. При проведении масс-спектрометрического анализа на газовом хроматографе растворов исследуемого вещества (ДХА ПМФК) при высокой концентрации вещества (1 мг/мл) в гексане в присутствии N,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамида (BSTFA) обнаруживается лишь

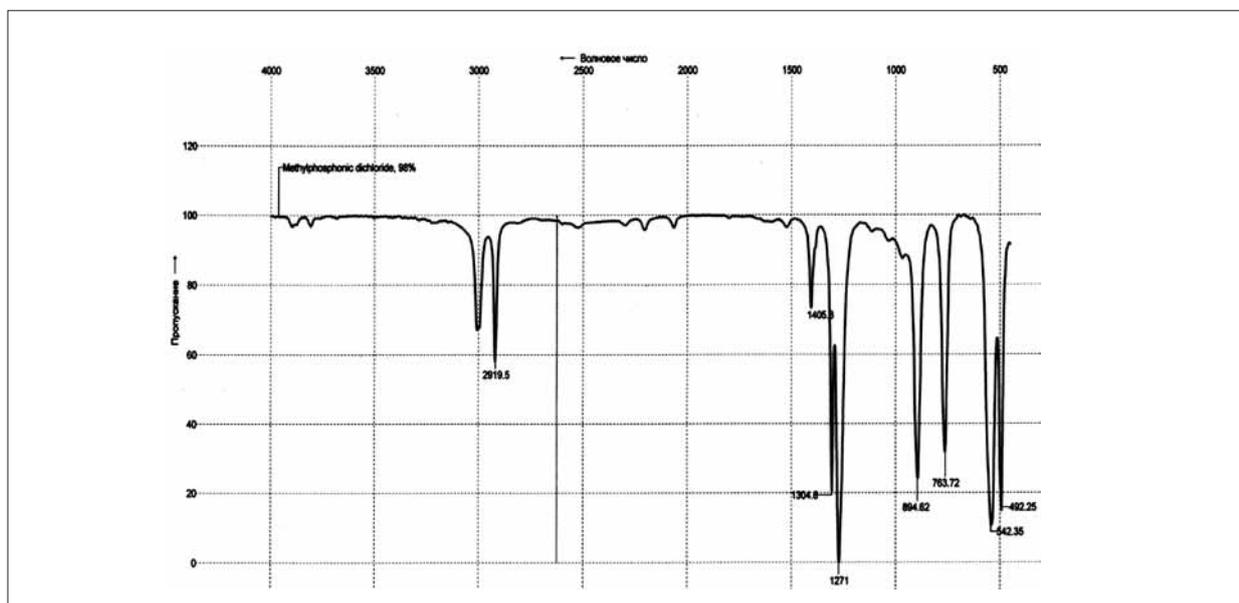


Рис. 6. ИК-спектр ДХА МФК

слабый пик, соответствующий масс-спектру ДХА МФК, в то время как пик ДХА ПМФК отсутствует, что говорит о том, что данное соединение в условиях эксперимента не хроматографируется.

Результаты хромато-масс-спектрометрии продуктов взаимодействия ДХА ПМФК с нуклеофильными реагентами в условиях микросинтеза (0,5–1,0 г исследуемого соединения в хлороформе) для максимального исключения влияния побочных процессов, в частности,

гидролиза, на состав реакционных масс представлены на рисунках 7–8.

Суммарный процесс взаимодействия ДХА ПМФК с ДЭА может быть представлен схемой:

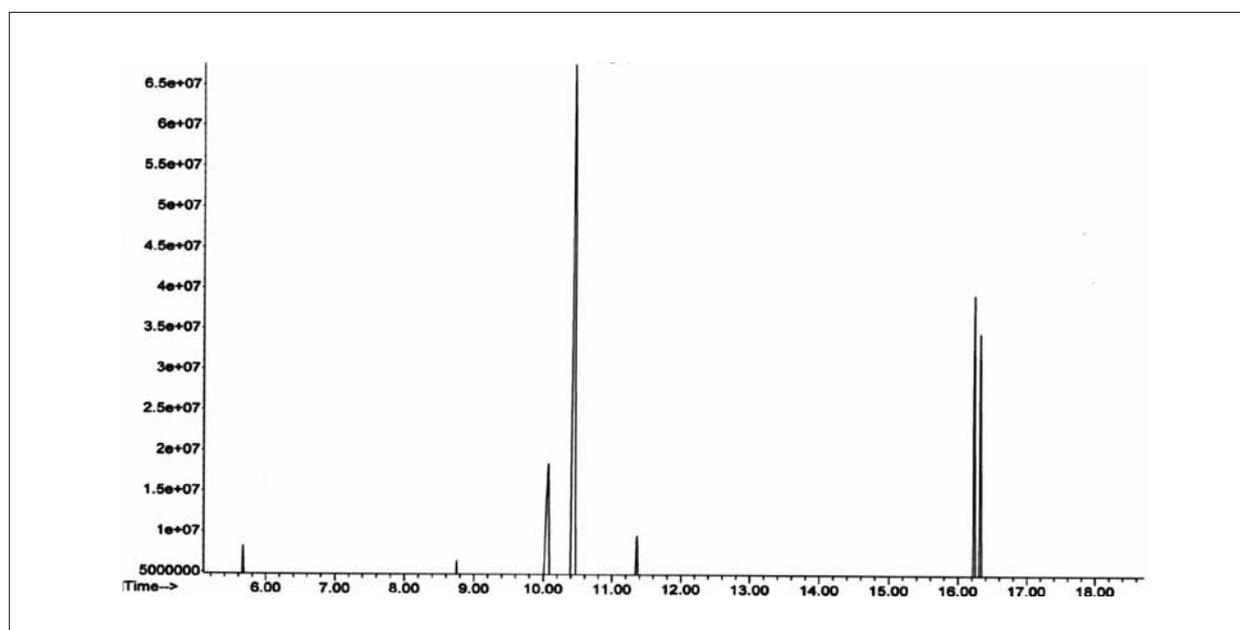
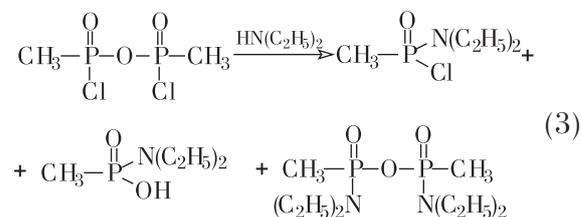


Рис. 7. Хроматограмма продуктов взаимодействия исследуемого соединения (ДХА ПМФК) с диэтиламино (ДЭА) в мольном соотношении 1:4 в хлороформе:
 1 – N,N-диэтиламидометилхлорфосфонат; 2 – O-триметилсиллил-N,N-диэтиламидометилфосфонат;
 3 – N,N,N',N'-тетраэтилдиамидопирометилфосфонат

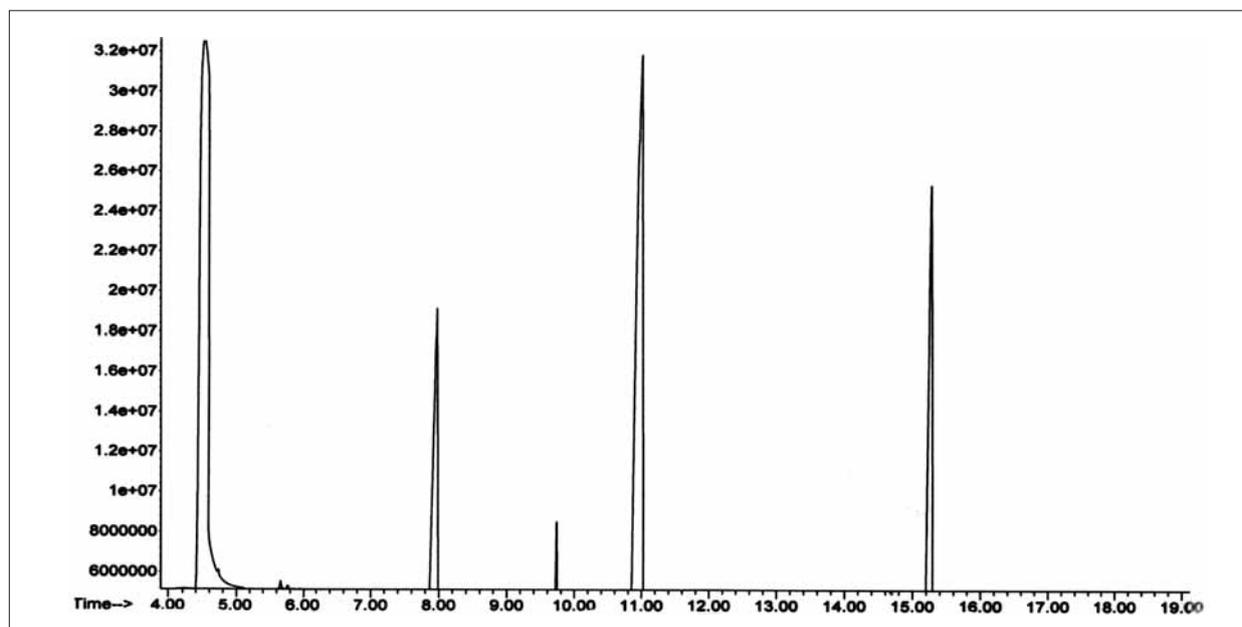
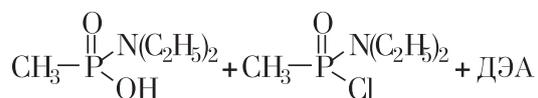
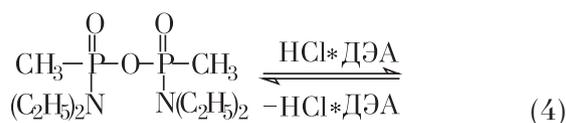
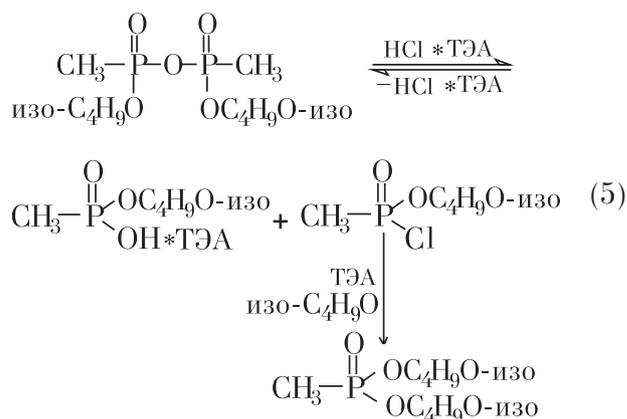


Рис. 8. Хроматограмма продуктов взаимодействия исследуемого соединения (ДХА ПМФК) с изобутиловым спиртом и ТЭА в мольном соотношении 1:2:2 в хлороформе: 1 – О-изобутилметилхлорфосфонат; 2 – О-изобутилметилфосфонат; 3 – О,О'-диизобутилметилфосфонат; 4 – О,О'-диизобутилпирометилфосфонат

Получение в условиях эксперимента N,N,N',N'-тетраэтилдиамидопиро-метилфосфоната подтверждает структуру ДХА ПМФК. Присутствие в РМ N,N-диэтил-амидометилхлорфосфоната и N,N-диэтил-амидометилфосфоната можно объяснить протеканием равновесной реакции (схема 4) в гомогенных условиях, так как добавление к РМ даже ТЭА (акцептор хлористого водорода) не приводит к существенному изменению вида хроматограммы.



Анализ состава РМ от взаимодействия ДХА ПМФК с изобутиловым спиртом в присутствии ТЭА в гомогенной среде позволяет заключить, что первоначально образуется равновесная смесь О,О'-диизобутилпирометилфосфоната, О-изобутилметилхлорфосфоната и О-изобутилметилфосфоната, из которой О-изобутилметилхлорфосфонат выводится в виде О,О'-диизобутилметилфосфоната с образованием его смеси с О-изобутилметилфосфонатом (рис. 9):



Приблизительная оценка интенсивности пиков веществ на хроматограммах РМ от взаимодействия изобутанола с ДХА ПМФК показывает несоответствие их количественного состава стехиометрии реакций. Причиной этого, вероятно, является протекание иных реакций: например, замещение остатка хлорметилфосфоновой кислоты, а не аниона хлора, на изобутоксигруппу в ДХА ПМФК и в промежуточном хлорангидриде О-изобутилового эфира ПМФК. Это может быть связано с существованием ДХА ПМФК и хлорангидрида О-изобутилового эфира ПМФК, как минимум, в двух устойчивых конформационных состояниях с различным

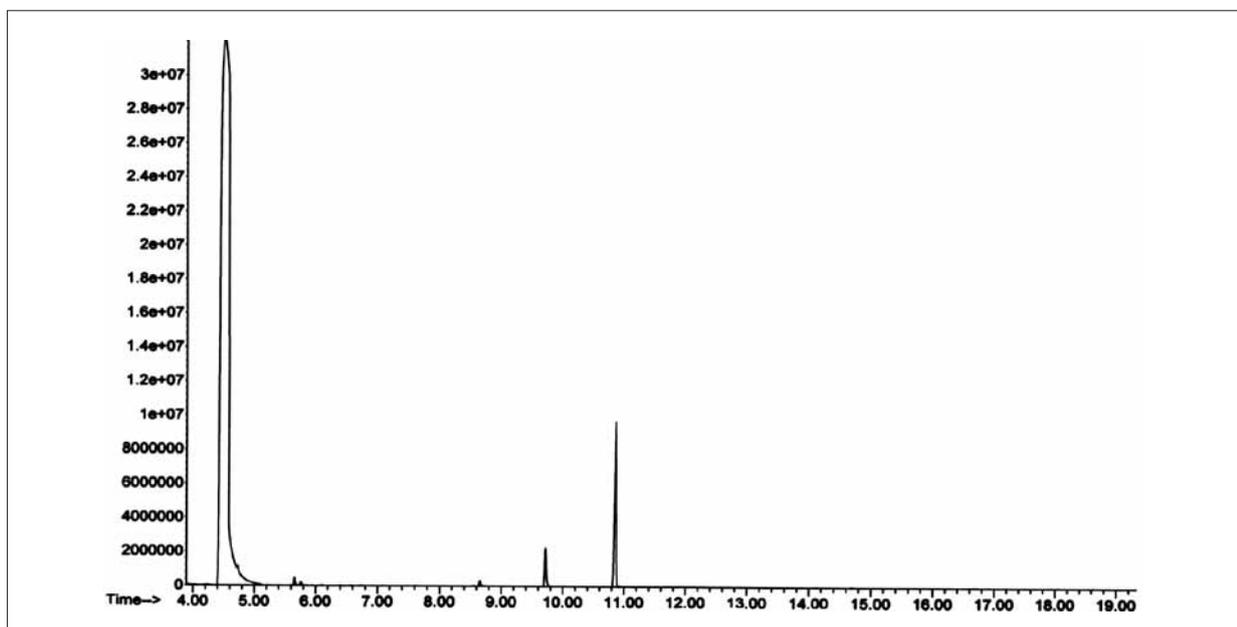


Рис. 9. Хроматограмма продуктов взаимодействия ДХА ПМФК с изобутиловым спиртом и ТЭА в мольном соотношении 1:3:3 в хлороформе:
1 – О-изобутилметилфосфонат; 2 – О,О'-диизобутилметилфосфонат

отношением в стереохимическом плане к изобутанолу при образовании переходного комплекса.

В целом, проведенные ИК-, ЯМР P^{31} -, ПМР-спектроскопические исследования и идентифицированные методом хромато-масс-спектрометрии продукты взаимодействия исследуемого соединения с нуклеофильными реагентами с высокой степенью достоверности подтверждают структуру синтезированного ДХА ПМФК и возможность его использования для синтеза производных ПМФК и МФК, в том числе ПД ФОВ, для изготовления ГСО их состава.

Литература

1. Экологический мониторинг опасных производственных объектов: опыт создания и перспективы развития (на примере систем экологического контроля и мониторинга объектов по уничтожению химического оружия). Монография / Под ред. В.Н. Чуписа. М.: Научная книга, 2010. 526 с.

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

3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Загребин Е.М., Памфилов С.О. Разработка и использование в системах химико-аналитического контроля объектов по уничтожению химического оружия государственных стандартных образцов токсичных химикатов и продуктов

их деструкции // Рос. хим. журнал. 2007. Т. 51. № 2. С. 118–121.

4. Патент СССР 170496 МПК С 071 УДК 547.419.1 (088.8) Евдаков В.П., Мизрах Л.И., Сизова Г.П. «Способ получения пирофосфатов и пирофосфонатов».

5. Спектральная библиотека к ИК фурье-спектрометру «ФТ-801».

References

1. Environmental monitoring of hazardous production facilities: the experience of creation and development prospects (by the example of the systems of ecological control and monitoring of chemical weapons destruction facilities). Monograph / Ed. V.N. Chupis. M.: Nauchnaya kniga, 2010. 526 p. (in Russian).

2. Ashikhmina T.Ya. A comprehensive environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction facilities. Kirov: Vyatka, 2002. 544 p. (in Russian).

3. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Zagrebina Ye.M., Pamfilov S.O. Development and use of systems, chemical and analytical control over chemical weapons destruction facilities dealing with state standard samples of toxic chemicals and their degradation products // Ros. khim. zhurnal. 2007. T. 51. № 2. P. 118–121 (in Russian).

4. Patent SSSR 170496 MPK S 071 UDK 547.419.1 (088.8) Yevdakov V.P., Mizrakh L.I., Sizova G.P. «Method of getting pyrophosphates and pyrophosphonates» (in Russian).

5. The spectral library to IR Fourier spectrometrometer «FT-801» (in Russian).

УДК 908.470.40.+504.05

Сезонная динамика содержания тяжёлых металлов и мышьяка в почвах зоны защитных мероприятий объекта по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка Пензенской области

© 2016. А. Г. Горохова¹, к. б. н., м. н. с., С. В. Язынин¹, к. т. н., начальник, А. Ю. Кармишин², к. т. н., доцент, начальник НИЦ, Е. В. Кинаш¹, к. х. н., начальник отдела, Р. В. Осокин², к. п. н., начальник отдела,

¹ Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

² Научно-исследовательский центр Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а, e-mail: gor_anna78@mail.ru, fubhuho@mail.ru

В период с апреля 2008 г. по октябрь 2012 г. проведены исследования содержания тяжёлых металлов и мышьяка в пробах почв, находящихся под лесной растительностью, и воды, отобранной на правобережной части водосборной площади Пензенского водохранилища в зоне защитных мероприятий объекта по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка Пензенской области.

Отбор проб производился на пробных площадках системы государственного экологического мониторинга объекта уничтожения химического оружия. На описанных выше площадках пробы отбирались ежемесячно с апреля по октябрь. Результаты измерений подвергались статистической обработке и сравнивались со средними фоновыми показателями для серых лесных почв Пензенской области, рассчитанными на основе данных ФГБУ НПО «Тайфун», Росгидромета, а также принятых для них предельно допустимых концентраций.

Сезонные колебания концентраций изученных химических элементов в почвах зоны защитных мероприятий объекта уничтожения химического оружия имеют различный характер.

Наиболее ярко они выражены у меди и цинка, которые входят в состав ферментов и активно поглощаются растениями. Изменения концентраций этих химических элементов связаны с ритмами функционирования лесных экосистем, а не с техногенным воздействием.

Стабильное содержание в почве никеля и мышьяка определяется тем, что они требуются растениям в ультрамалых концентрациях. Поэтому биологическая аккумуляция не оказывает заметного влияния на их концентрации в почве.

Свинец в физиологических процессах у растений вообще не участвует, что исключает сезонную динамику его содержания в почве.

Ключевые слова: мышьяк, тяжёлые металлы, экологический мониторинг.

Seasonal dynamics of heavy metals and arsenic content in soils of chemical weapons destruction facility protective zone in the settlement of Leonidovka, Penza region

A. G. Gorokhova¹, S. V. Yazynin¹, A. Yu. Karmishin², E. V. Kinash¹, R. V. Osokin²,

¹ Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons, 4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,

² Research and Development center of the Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons, 4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487, e-mail: gor_anna78@mail.ru, fubhuho@mail.ru

From April 2008 to October 2012 the research had been carried out of heavy metals and arsenic content of in the samples of forest soil and of water collected in the right side of the water catchment area of the Penza water basin in the zone of protective measures of the chemical weapons storage and destruction facility in the settlement Leonidovka, Penza region.

Sampling was made at the experimental areas of the system of state ecological monitoring of the chemical weapons destruction facility. At the above-mentioned areas sampling had been made monthly, from April to October. The results of measuring were statistically processed and compared with the average background results for gray forest soil in Penza region calculated on the database of FGBU NPO «Taifun», Rosgidromet, as well as on the basis of the accepted maximum admissible concentration.

Seasonal fluctuations of concentration of the chemicals under research in soil of the protective zone of the chemical weapons destruction facility vary. The most prominent fluctuations are for copper and zinc which are a part of the enzyme composition and are actively absorbed by facilities. Changes in their concentration are connected with the rhythms of forest ecosystems, not with technogenic impact.

The amount of nickel and arsenic is constant due to facilities require but very ultra-small amounts of these chemicals. Thus biological accumulation is not influential as for their concentration in soil.

As for lead, this chemical is not processed by facilities, thus there is no seasonal dynamics of this element in soil.

Keywords: arsenic, heavy metals, environmental monitoring.

Одним из важнейших практических аспектов экологического мониторинга является интерпретация цифровых данных, получаемых в результате измерений. Любые статистически достоверные отклонения от средних фоновых показателей должны быть правильно объяснены в отчетной документации. В связи с этим особую актуальность приобретает изучение закономерностей сезонной динамики концентраций. Значимость этой проблемы на примере фосфора, железа и марганца показана в работах [1–3]. В отношении сезонной динамики концентраций других элементов информация отсутствует. Лишь в отношении свинца имеются краткие сведения [2].

Объектом исследований являлись пробы почв, находящихся под лесной растительностью, и воды, отобранные на правобережной части водосборной площади Пензенского водохранилища в зоне защитных мероприятий (ЗЗМ) объекта уничтожения химического оружия (УХО) в пос. Леонидовка Пензенской области.

Для изучения содержания металлов в серых лесных почвах и воде открытых водотоков отбор проб осуществлялся в пределах ЗЗМ объекта УХО в пос. Леонидовка Пензенской области. Отбор проб производился на пробных площадках системы государственного экологического мониторинга объекта УХО. На каждой из них изучались морфологические особенности строения почвенных профилей, описание которых проводили в соответствии с ГОСТ 27593-88. Названия почвенных разновидностей приводятся по ГОСТ 28168-99.

Полученные в ходе исследований данные были подвергнуты математико-статистической обработке, которая проводилась с помощью пакета прикладных программ для ПЭВМ (Microsoft Excel 2003), а также профессионального пакета для обработки и анализа статистической информации «Statistica V 5.5А».

Исследования проводились с апреля 2008 г. по октябрь 2012 г. на базе Центральной экоаналитической лаборатории Регионального Центра государственного экологического контроля и мониторинга по Пензенской области ФБУ «ГосНИИЭНП». При этом использовались архивные данные этого учреждения.

Для определения массовых концентраций валовых форм тяжёлых металлов применялся метод рентгено-флуоресцентной спектроскопии с волновой дисперсией, основанный на выделении характеристических линий флуоресцентного излучения исследуемого образца, возбуждаемого излучением острофокусной рентгеновской трубки, регистрации интенсивности этих линий и пересчёта их в концентрации соответствующих элементов. Спецификой названного метода анализа является то, что он позволяет определять истинные валовые формы химических элементов. Определение осуществляли согласно методике измерений М049-П/04 при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектроскан-Макс GF1E.

Для определения массовых концентраций тяжёлых металлов и мышьяка в пробах природных вод использовались методики измерений, допущенные для целей государственного экологического контроля и входящие в «Перечень методик, внесённых в государственный реестр методик количественного химического анализа». Определение проводили фотометрическим методом при помощи фотометра фотоэлектрического КФК-3-01. Содержание меди, цинка, никеля, свинца и мышьяка в почвах района исследований изучалось в период с 2008 г. по 2012 г. На описанных выше площадях пробы отбиралось ежемесячно с апреля по октябрь. Результаты измерений подвергались статистической обработке и сравнивались со средними фоновыми показателями для серых лесных почв Пензенской области, рассчитан-

ными на основе наших данных в ФГБУ НПО «Тайфун», Росгидромета, а также принятых для них предельно допустимых концентраций (ПДК) (табл. 1).

Среднее валовое содержание меди, цинка, никеля, свинца и мышьяка находится в границах предельно допустимых концентраций. Лишь для светло-серых лесных супесчаных маломощных почв наблюдается небольшое превышение. Для мышьяка оно значительно больше. Это является геохимической особенностью региона [4].

Изученные разновидности серых лесных почв достоверно отличаются друг от друга по содержанию меди, цинка и мышьяка. Содержание меди, никеля и мышьяка зависит от количества органического вещества в почве, то есть в богатых гумусом темно-серых и серых лесных почвах их концентрации выражаются максимальными показателями. Для цинка и свинца подобных зависимостей не установлено; имеющиеся между почвенными разновидностями отличия находятся в пределах ошибки измерений (табл. 1).

Таким образом, при организации государственного и производственного мониторинга места пробоотбора необходимо привязывать к одним и тем же почвенным разновидностям, лучше к одним и тем же пробным площадям. Это позволит максимально избежать различий в получаемых результатах.

Как показало сравнение данных, полученных за три года наблюдений, валовое содержание меди в рассматриваемых почвах ока-

зывается стабильным. Данные, полученные на пробных площадях в разные годы, выражаются близкими значениями и находятся в пределах ошибки измерений. Таким образом, каких-либо тенденций в плане увеличения/уменьшения содержания рассматриваемого элемента в почвах или влияния количества выпадающих осадков на этот показатель выявить не удалось.

Сравнение валового содержания меди в почвах района исследований по сезонам показало, что в течение вегетационного периода оно изменяется (рис. 1). На всех пробных площадках проявлялась одна и та же закономерность: максимальные концентрации наблюдаются весной, минимальные – осенью. Описанная динамика связана с биогенной миграцией этого элемента. Растения активно поглощают медь в связи с тем, что содержащиеся её соединения входят в состав хлоропластов листьев, распускание и рост которых создают повышенную потребность в этом элементе [1]. Таким образом, в течение всего вегетационного периода происходит снижение концентраций меди в почве. После листопада этот процесс приостанавливается. Начинается разложение подстилки и разрушение сложных металлоорганических комплексов до простых растворимых в воде соединений, которые вымываются в корнеобитаемый слой почвы при таянии снега в первой половине апреля.

Как показало сравнение данных, полученных за три года наблюдений, валовое содержание цинка в рассматриваемых почвах оказывается стабильным. Данные, получен-

Таблица 1

Средние показатели валового содержания Cu, Zn, Ni, Pb и As в почвах района исследований в 2008–2012 гг.

Подтип почвы	Содержание металлов и мышьяка, мг/кг				
	Cu	Zn	Ni	Pb	As
Тёмно-серая лесная среднемощная тяжелосуглинистая	50,80±17,60	72,01±14,69	32,01±13,13	23,51±10,49	12,04±5,68
Серая лесная контактно-луговая легкосуглинистая	51,0±13,82	70,03±19,16	32,00±12,64	25,03±12,62	11,31±6,61
Светло-серая лесная супесчаная, среднемощная	20,10±7,13	80,06±27,63	11,20±7,31	29,01±11,35	9,52±4,75
Светло-серая лесная супесчаная, маломощная	20,02±8,44	81,10±32,10	10,51±5,66	38,52±11,77	9,51±3,28
Средний фоновый показатель для серых лесных почв	26,0	61,0	61,0	30,0	13,0
ПДК	55,0	100,0	85,0	30,0	2,0
НСР (P≥95%)	14,62	9,83	9,61	9,35	2,65

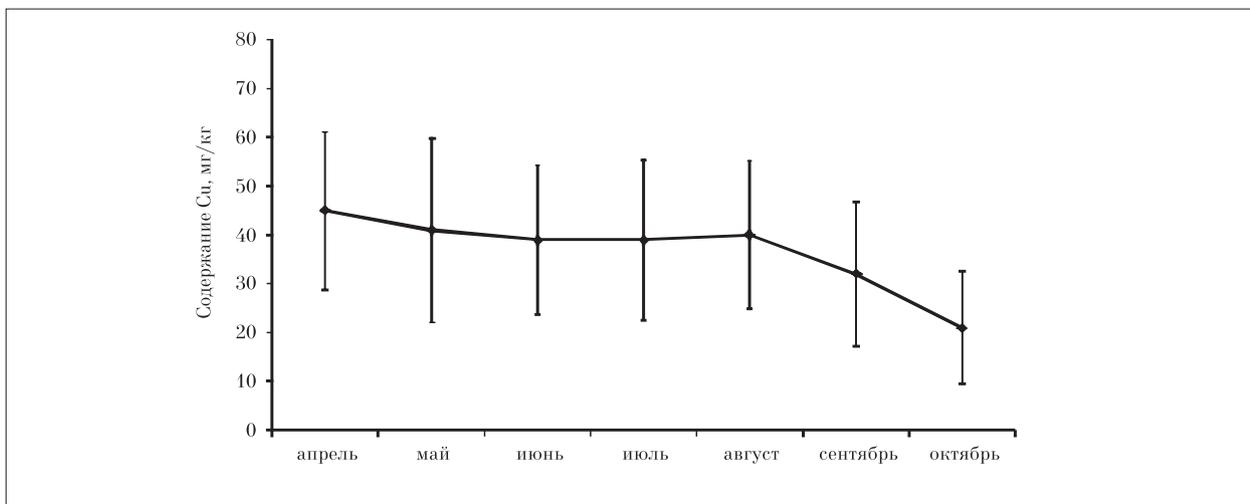


Рис. 1. Сезонная динамика содержания Cu в почвах района исследований

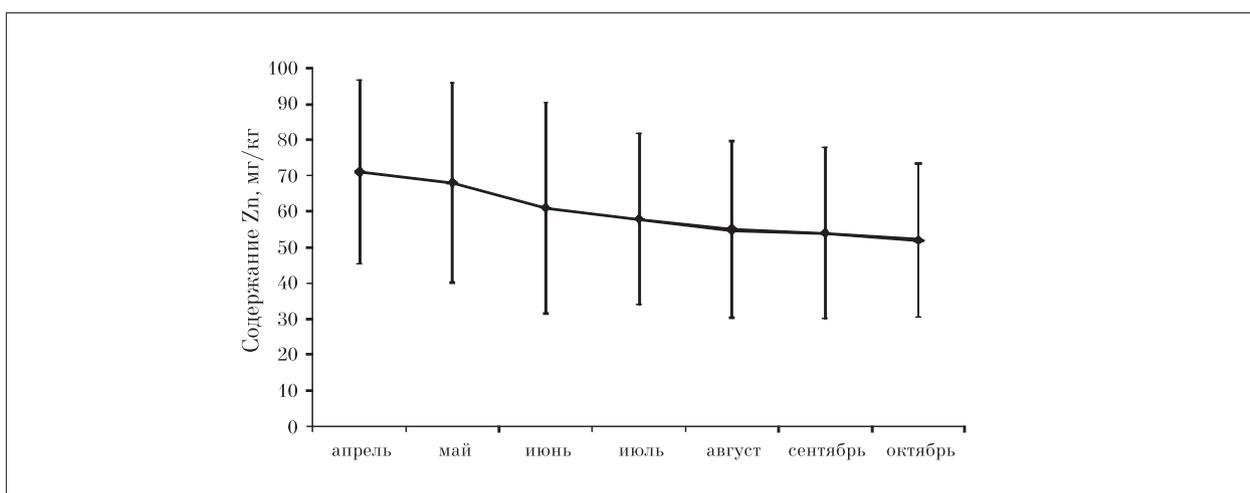


Рис. 2. Сезонная динамика содержания Zn в почвах района исследований

ные на пробных площадях в разные годы, выражаются близкими значениями и находятся в пределах ошибки измерений. Таким образом, каких-либо тенденций в плане изменения содержания рассматриваемого элемента в почвах или влияния количества выпадающих осадков на этот показатель выявить не удалось.

Сравнение концентраций валового содержания цинка в почвах района исследований по сезонам показало, что в течение вегетационного периода они изменяются. Во всех точках пробоотбора проявилась одна и та же закономерность: максимальные концентрации наблюдаются весной ($71,0 \pm 25,6$ мг/мл), минимальные – осенью ($52,0 \pm 21,32$ мг/мл). Описанная динамика очень сходна с динамикой поступления меди и связана с вовлечением цинка в биогеохимический цикл. Цинк, как и медь, является важнейшим жизненно необходимым для растений элементом. Он входит в состав фермента карбоангидразы – фермента, катализирующего реакцию гидратации и де-

гидратации углекислоты. Содержание цинка в этом ферменте составляет 0,3%. Цинк участвует в построении и других весьма важных ферментных систем [5], то есть его функциональная роль сходна с функциональной ролью меди. Локализация фермента карбогидралазы в листьях определяет максимальную потребность растений в данном элементе в период их распускания и интенсивного роста. Поэтому в течение вегетационного периода происходит снижение концентраций цинка в корнеобитаемом слое почвы. После листопада этот процесс приостанавливается. Начинается разложение подстилки и сложных металлоорганических комплексов до простых растворимых в воде соединений, которые высвобождаются в верхние слои почвы при таянии снега в первой половине апреля (рис. 2).

Содержание никеля в почвах района исследований остается стабильным. В разные годы результаты измерений выражаются близкими значениями.

Во всех местах пробоотбора валовое содержание никеля в почвах изучалось по сезонам. Во всех точках пробоотбора его содержание в разные сезоны остается достаточно стабильным. Хотя никель и входит в состав некоторых ферментов, его значимость для растений по сравнению с медью и цинком оказывается намного ниже. Поэтому биогенную миграцию этого элемента проследить не удаётся: если сезонное изменение концентрации валовых форм имеет место, оно лежит за пределами чувствительности приборов (рис. 3).

Уровень фонового содержания свинца для лесных почв Пензенской области составляет 48 мг/кг.

Как показало сравнение данных, полученных за три года наблюдений, валовое содержание свинца в рассматриваемых почвах оказывается стабильным. Данные, полученные на исследуемых площадях в разные годы, выражаются близкими значениями и находятся в пределах ошибки измерений. Таким образом, каких-либо тенденций увеличения/уменьшения содержания рассматриваемого элемента в

почвах или влияния количества выпадающих осадков на этот показатель выявить не удалось.

Сравнение валового содержания свинца в почвах районов исследования по сезонам показано на рисунке 4. На пробных площадках полученные результаты выражались сходными количественными показателями, отличия между которыми находились в пределах ошибки измерений. Это значит, что сезонная динамика в содержании свинца не выражена. Свинец не является жизненно важным элементом для растений, поэтому его биогенная миграция не прослеживается.

Содержание валовых форм мышьяка в рассматриваемых почвах оказывается стабильным. Данные, полученные на пробных площадях в разные годы, выражаются близкими значениями и находятся в пределах ошибки измерений. Таким образом, каких-либо тенденций в плане изменения содержания рассматриваемого элемента в почвах, или влияния количества выпадающих осадков на этот показатель не выявлено.

Изучалось валовое содержание мышьяка в почвах исследуемых районов по сезонам. На

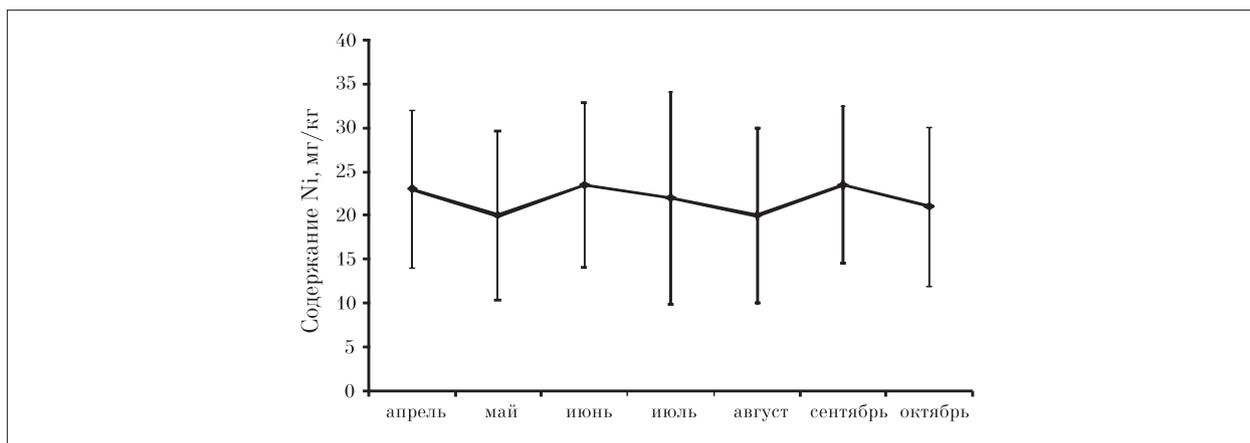


Рис. 3. Сезонная динамика содержания Ni в почвах района исследований

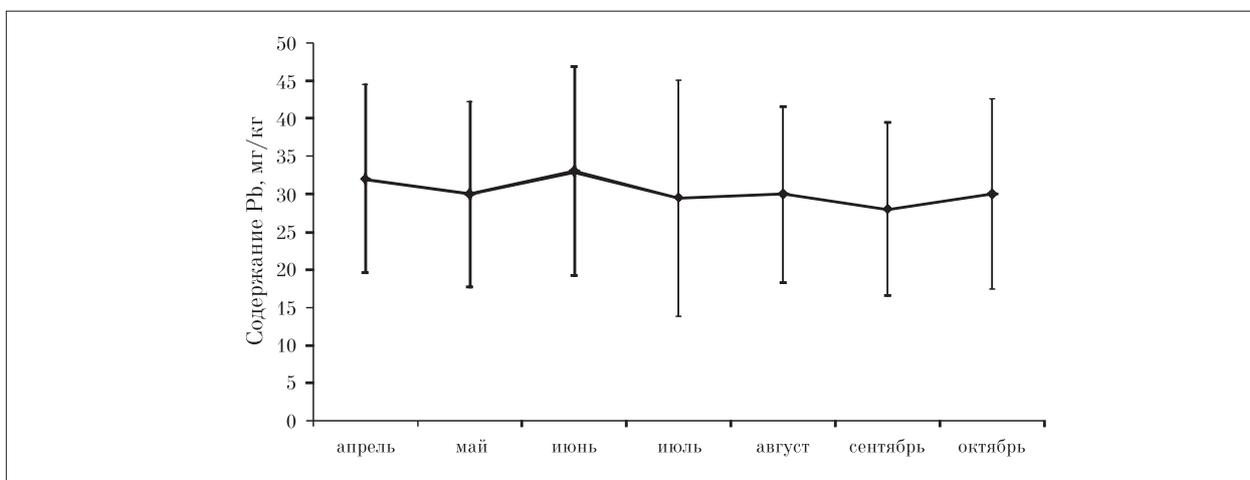


Рис. 4. Сезонная динамика содержания Pb в почвах района исследований

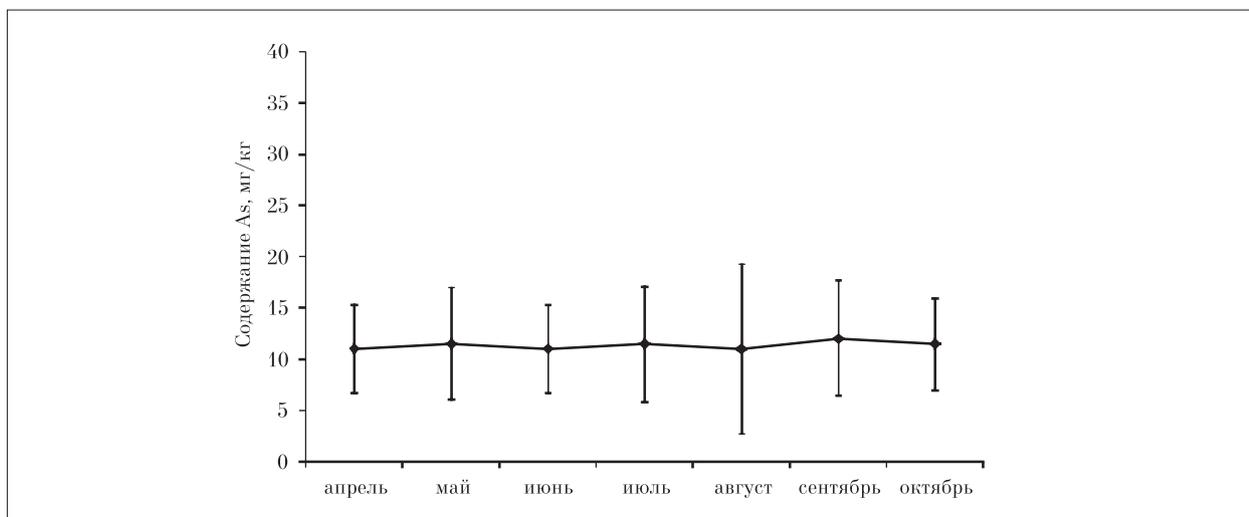


Рис. 5. Сезонная динамика содержания As в почвах района исследований

всех пробных площадях полученные результаты выражались сходными количественными показателями, отличия между которыми находятся в пределах ошибки измерений. Это значит, что сезонная динамика в содержании мышьяка не выражена. Растительность поглощает этот элемент в ничтожно малых количествах, поэтому его биогенная миграция не прослеживается (рис. 5).

Сезонные колебания концентраций изученных химических элементов в почвах ЗЗМ объекта УХО имеют различный характер. Наиболее ярко они выражены у меди и цинка, которые входят в состав ферментов и активно поглощаются растениями. Изменения концентраций этих химических элементов связаны с ритмами функционирования лесных экосистем, а не с техногенным воздействием. Стабильное содержание в почве никеля и мышьяка определяется тем, что они требуются растениям в ультрамалых концентрациях. Поэтому биологическая аккумуляция не оказывает заметного влияния на их концентрации в почве. Свинец в физиологических процессах у растений не участвует, что также исключает сезонную динамику его содержания в почве.

Литература

1. Иванов А.И., Костычев А.А., Ильин Д.Ю. Динамика содержания свинца, марганца и железа в почвах и поверхностных природных водах ЗЗМ объекта уничтожения химического оружия // Мониторинг природных экосистем. Пенза: РИО ПГСХА, 2008. С. 68–73.
2. Иванов А.И., Озерова Н.С. Сезонная динамика содержания фосфора в воздухе и природной воде в окрестностях станции Леонидовка Пензенской области //

Мониторинг природных экосистем. Сборник статей. Пенза: Зищ ПГСХА, 2008. С. 74–77.

3. Иванов А.И., Озерова Н.С. Фосфор в природных средах зоны защитных мероприятий объекта УХО в окрестностях станции Леонидовка Пензенской области // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 4. С. 60–64.
4. Акименков Н.В., Иванов А.И., Менялин С.А. К вопросу о содержании мышьяка в почвах европейской части России // Мониторинг экологически опасных промышленных объектов и природных экосистем: сборник статей V Международной научно-практической конференции. Пенза: РИО ПГСХА, 2011. С. 22–32.
5. Рубин Б.А. Курс физиологии растений: Учебник для ун-тов. М.: Высш. школа, 1976. С. 548–552.

References

1. Ivanov A.I., Kostychev A.A., Ilin D.Yu. The dynamics of lead, manganese, and iron in soils and natural surface waters of the protective area of the chemical weapons destruction facility // Monitoring of natural ecosystems // Monitoring prirodnykh ekosistem. Penza: RIO PGSKhA, 2008. P. 68–73 (in Russian).
2. Ivanov A.I., Ozerova N.S. Seasonal dynamics of phosphorus in the air and natural water in the vicinity of the station Leonidovka, Penza region // Monitoring prirodnykh ekosistem. Sbornik statey. Penza: Zishch PGSKhA, 2008. P. 74–77 (in Russian).
3. Ivanov A.I., Ozerova N.S. Phosphorus in the natural environment of the zone of protective measures of the chemical weapons destruction facility in the vicinity of the station Leonidovka, Penza region // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2008. № 4. P. 60–64 (in Russian).
4. Akimenkov N.V., Ivanov A.I., Menyalin S.A. On the issue of arsenic content in soils of the European part of Russia // Monitoring ekologicheskii opasnykh promyshlennykh obyektov i prirodnykh ekosistem: sbornik statey V Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Penza: RIO PGSKhA, 2011. P. 22–32 (in Russian).
5. Rubin B.A. Plant Physiology Course: Textbook for universities. M.: Vyssh. shkola, 1976. P. 548–552 (in Russian).

УДК 623.459.004.74

Система государственного экологического контроля и мониторинга в районах уничтожения химического оружия и система производственного экологического мониторинга объектов по хранению и уничтожению химического оружия: направления дальнейшего использования

© 2016. А. Ю. Кармишин², к. т. н., доцент, начальник НИЦ, В. А. Круглов¹, начальник отдела, Е. П. Павленко², к. в. н., с. н. с., А. В. Помникова¹, начальник группы, В. Л. Рудь², к. х. н., с. н. с.,

¹ Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

² Научно-исследовательский центр Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а, e-mail: fubhuho@yandex.ru

В статье изложены новые (по состоянию на 01.01.2015 г.) организационные и технические особенности эксплуатации на объектах по хранению и уничтожению химического оружия «Леонидовка», «Марадьковский», «Почеп», «Щучье» и «Кизнер» функционирующих системы государственного экологического контроля и мониторинга в районах уничтожения химического оружия и системы производственного экологического мониторинга, созданных на этих объектах в 1996–2015 гг.

Представлены общие суммы затрат Федерального бюджета (2000–2015 гг.) на создание, содержание и модернизацию системы государственного экологического контроля и мониторинга и системы производственного экологического мониторинга каждого объекта по хранению и уничтожению химического оружия.

Обоснованы направления использования материально-технической базы (в частности, технических средств мониторинга) систем государственного экологического контроля и мониторинга и производственного экологического мониторинга.

Ключевые слова: химическое разоружение, объект по хранению и уничтожению химического оружия, система государственного экологического контроля и мониторинга, система производственного экологического мониторинга, технические средства мониторинга, вывод из эксплуатации, направления использования материально-технической базы.

The system of state environmental control and monitoring in the chemical weapons destruction areas and the system of industrial environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction facilities: the ways of its future use

A. Y. Karmishin², V. A. Kruglov¹, E. P. Pavlenko², A. V. Pomnikova¹, V. L. Rud²,

¹ Federal management on safe storage and destruction of chemical weapons, 4 a St. Sadovniki, Moscow, 115487,

² Research centre of Federal management on safe storage and destruction of chemical weapons, 4 a St. Sadovniki, Moscow, 115487, e-mail: fubhuho@yandex.ru

The article describes new (for 01.01.2015) organizational and technical features of operation at the chemical weapons storage and destruction facilities «Leonidovka», «Maradykovskiy», «Pochep», «Shchuchye», and «Kizner», functioning within the system of state ecological control and monitoring in areas of chemical weapons destruction and the industrial environmental monitoring system developed at these sites in 1996–2015.

The total amounts of expenses of the Federal budget (2000–2015) for creation, maintenance and modernization of the system of state environmental control and monitoring and industrial environmental monitoring system of each facility of chemical weapons storage and destruction is presented.

The directions of resource and technical base (in particular, technical means of monitoring) of the systems state environmental control and monitoring and production and environmental monitoring are proved.

Keywords: chemical disarmament, the chemical weapons storage and destruction facility, the system of state environmental control and monitoring, the system of industrial ecological monitoring, hardware monitoring, destructioning, the use of material and technical base.

Законодательной базой обеспечения безопасного уничтожения химического оружия (ХО) в районах размещения объектов по хранению и уничтожению химического оружия (ОХУХО) в шести регионах РФ является Федеральный закон «Об уничтожении химического оружия» (1997) [1]. Закон устанавливает правовые основы по организации государственного надзора в области уничтожения ХО и по обеспечению безопасности граждан и защиты окружающей среды при проведении комплекса работ по уничтожению ХО.

В частности, статья 10 закона определяет, что государственный надзор в области уничтожения ХО осуществляется уполномоченным (национальным) органом РФ по выполнению Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожения, а также уполномоченными федеральными органами исполнительной власти при осуществлении в пределах их компетенции Федерального государственного надзора в области промышленной безопасности, Федерального государственного санитарно-эпидемиологического надзора, Федерального государственного экологического надзора, Федерального государственного строительного надзора и других видов государственного контроля (надзора) в соответствии с законодательством РФ.

В сфере экологической безопасности уполномоченные федеральные органы исполнительной власти при проведении государственного надзора в области уничтожения ХО осуществляют следующие полномочия:

- проведение государственных санитарно-гигиенической, экологической и других экспертиз технологий, предпроектных и проектных материалов по строительству объектов по уничтожению ХО, технической и эксплуатационной документации на технологическое оборудование этих объектов;
- проведение мероприятий по контролю за безопасностью ведения работ по хранению, перевозке и уничтожению ХО и состоянием окружающей среды на объектах по хранению ХО и объектах по

уничтожению ХО, в зонах защитных мероприятий (ЗЗМ), а также по маршрутам перевозки ХО;

- издание, в пределах своих полномочий, предписаний по обеспечению безопасности ведения работ по хранению, перевозке и уничтожению ХО, безопасности граждан и защиты окружающей среды;

- оценку достаточности и эффективности средств обеспечения безопасности граждан, защиты окружающей среды и разработку требований по повышению эксплуатационной надёжности и безопасности технологического оборудования на объектах по хранению ХО и объектах по уничтожению ХО;

- проведение мероприятий по контролю за соблюдением требований указанного выше Федерального закона, других федеральных законов и иных нормативных правовых актов, устанавливающих требования по безопасности граждан и защиты окружающей среды при проведении работ по хранению, перевозке и уничтожению ХО;

- участие в разработке и осуществлении научно-технических программ, методическом и техническом обеспечении мониторинга за состоянием здоровья граждан и окружающей среды при проведении работ по хранению, перевозке и уничтожению ХО;
- участие в приёмке в эксплуатацию систем мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды.

Федеральными органами исполнительной власти и органами исполнительной власти субъектов РФ, уполномоченными осуществлять экологический надзор, определены Федеральная служба по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзор) и Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет).

Правовые основы государственной политики в области охраны окружающей среды и полномочия указанных органов исполнительной власти определяются Федеральным законом «Об охране окружающей среды» (2002). Закон различает:

– государственный экологический контроль, целями которого является обеспечение разумного использования природных ресурсов и качественной окружающей среды; его основная задача – это обеспечение соблюдения экологического законодательства, экологических норм, правил и нормативов, выполнение мероприятий по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов всеми государственными органами, предприятиями, организациями независимо от подчинённости, их должностными лицами и иными работниками, а также гражданами; федеральным органом исполнительной власти, уполномоченным осуществлять государственный экологический контроль, является Росприроднадзор;

– государственный экологический мониторинг, целями которого является наблюдение за состоянием окружающей среды, в том числе за состоянием окружающей среды в районах расположения источников антропогенного воздействия и воздействием этих источников на окружающую среду, а также в целях обеспечения потребностей государства, юридических и физических лиц в достоверной информации, необходимой для предотвращения и (или) уменьшения неблагоприятных последствий изменения состояния окружающей среды; федеральным органом исполнительной власти, уполномоченным осуществлять государственный экологический мониторинг, является Росгидромет.

Кроме того, статья 67 Федерального закона «Об охране окружающей среды» (2002) предписывает юридическим лицам и индивидуальные предпринимателям организовывать производственный экологический контроль в целях обеспечения выполнения в процессе хозяйственной и иной деятельности мероприятий по охране окружающей среды, рациональному использованию и восстановлению при-

родных ресурсов, а также в целях соблюдения требований в области охраны окружающей среды, установленных законодательством в области охраны окружающей среды.

В силу высокой специфичности ОХУХО, уникальности приборной и методической базы, а также специального характера решаемых проблем по контролю и мониторингу отравляющих веществ (ОВ) и продуктов их деструкции в окружающей среде было принято решение о создании систем государственного экологического контроля и мониторинга (СГЭКиМ) в районах уничтожения ХО для непрерывного государственного экологического контроля и мониторинга в районах расположения ОХУХО, их санитарно-защитных зонах (СЗЗ) и ЗЗМ.

Примерное количество гражданского населения, проживающего в районах размещения ОХУХО, на которых проводятся работы по хранению и уничтожению ХО, представлено в таблице 1.

Для решения этих новых и сложнейших задач специалистами ФУБХУХО, ФБУ «ГосНИИЭНП» и ГУ «НПО «Тайфун» при непосредственном взаимодействии со специалистами Росприроднадзора и Росгидромета был разработан и впоследствии реализован проект СГЭКиМ в интересах органов исполнительной власти РФ, органов государственной власти субъектов РФ, органов местного самоуправления.

Государственным заказчиком (в настоящее время – Минпромторг России) президентской федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» (Программа) в кратчайшие сроки был выполнен взаимосогласованный комплекс работ по созданию СГЭКиМ, включающий в себя обеспечение необходимым кадровым и научным потенциалом, а также современной лабораторной базой. Для обеспечения функционирования СГЭКиМ привлекались специализированные

Таблица 1

Количество гражданского населения, проживающего в районах размещения ОХУХО

Наименование и место расположения объектов по хранению и уничтожению химического оружия	Количество населения, проживающего в радиусе 10 км, тыс. чел.
«Леонидовка» (пос. Леонидовка, Пензенская область)	~ 10
«Почеп» (г. Почеп, Брянская область)	~ 23
«Марадыковский» (пос. Мирный, Кировская область)	~ 5
«Кизнер» (пос. Кизнер, Удмуртская Республика)	~ 28
«Щучье» (г. Щучье, Курганская область)	~ 15

организации и специализированный учебно-методический центр для развития и сопровождения работ в сфере контроля и мониторинга ОХУХО, на базе которого проводилась работа по разработке и апробации методического обеспечения и обучение кадров для создаваемых региональных систем. В ходе работы для всех регионов были разработаны и согласованы с надзорными органами проекты региональных СГЭКиМ; согласованы структура и порядок функционирования СГЭКиМ; решены вопросы о выделении помещений, необходимых для размещения лабораторных комплексов; созданы нормативно-правовые, нормативно-технические и инструктивно-методические документы, регламентирующие функционирование СГЭКиМ.

В 2006 г. работа по созданию, государственной аккредитации и вводу в эксплуатацию региональных центров ГЭКиМ (РЦ ГЭКиМ) во всех регионах РФ, на территории которых проводится уничтожение ХО, была завершена в полном объеме. Сегодня СГЭКиМ является одним из ключевых элементов в общей системе обеспечения химической безопасности функционирования ОХУХО (рис.). Как известно, РФ завершает уничтожение своих запасов ХО, остаётся открытым вопрос о дальнейшем использовании существующих СГЭКиМ в районе каждого ОХУХО после завершения работ по уничтожению ХО [2].

Система государственного экологического контроля и мониторинга окружающей среды в районах уничтожения химического оружия

СГЭКиМ – специально созданная для ОХУХО организационно-техническая система наблюдения за состоянием объектов мониторинга (атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод, донных отложений, почвы, снежного покрова) и контроля (дымовых выбросов, сбросов, объектов размещения отходов), отражения динамики происходящих в них изменений и составления прогноза развития ситуации. За основу системы взяты современные достижения в области моделирования процессов рассеивания загрязняющих веществ в окружающей среде.

Основными целями безотказного функционирования СГЭКиМ являются:

- постоянное получение оперативной информации о качественном и количественном содержании ОБ, продуктов их деструкции и общепромышленных загряз-

нителей в контролируемых зонах ОХУХО (слежение);

- оценка и прогноз изменения состояния окружающей среды;
- предупреждение о создающихся / возможных критических ситуациях, вредных или опасных для здоровья людей и окружающей среды [3].

На практике СГЭКиМ реализуется силами и средствами РЦ ГЭКиМ, расположенными в каждом субъекте РФ, где ведутся работы по хранению и уничтожению ХО (рис.). В состав каждого РЦ ГЭКиМ входят:

- центральная аналитическая лаборатория по контролю экологических нормативов на ОХУХО и мониторингу природных объектов в СЗЗ и ЗЗМ (ОБ и продуктов их деструкции, специфических и общепромышленных веществ);
- лаборатория биомониторинга и биотестирования для количественной оценки токсичности объектов природной среды, а также отходов, образующихся при функционировании ОХУХО;
- информационный центр.

Все лаборатории РЦ ГЭКиМ укомплектованы высококвалифицированным персоналом, современными аналитическими приборами и оборудованием за счёт средств Программы, непрерывно обеспечиваются расходными материалами и реактивами, в том числе необходимыми пробоотборными автомобилями и комплектами экспресс-анализа. Все лаборатории имеют государственные аттестаты аккредитации на выполнение работ по контролю и мониторингу специфических (ОБ и продуктов их детоксикации) и общепромышленных загрязняющих веществ.

В рамках выполнения требований законодательства РФ в области охраны окружающей среды РЦ ГЭКиМ обеспечивают выполнение следующих мероприятий:

- контроль и мониторинг источников антропогенного воздействия на окружающую среду;
- контроль и мониторинг загрязнения абиотических компонентов окружающей среды (мониторинг внутри СЗЗ; мониторинг за пределами СЗЗ, но в пределах ЗЗМ; наблюдение за подземными (скважины) и грунтовыми (поверхностными) водами);
- контроль и мониторинг биоты (наблюдение за растительным и животным миром);
- оказание помощи руководству ОУХО по прогнозированию, поддержке и принятию управленческих решений;

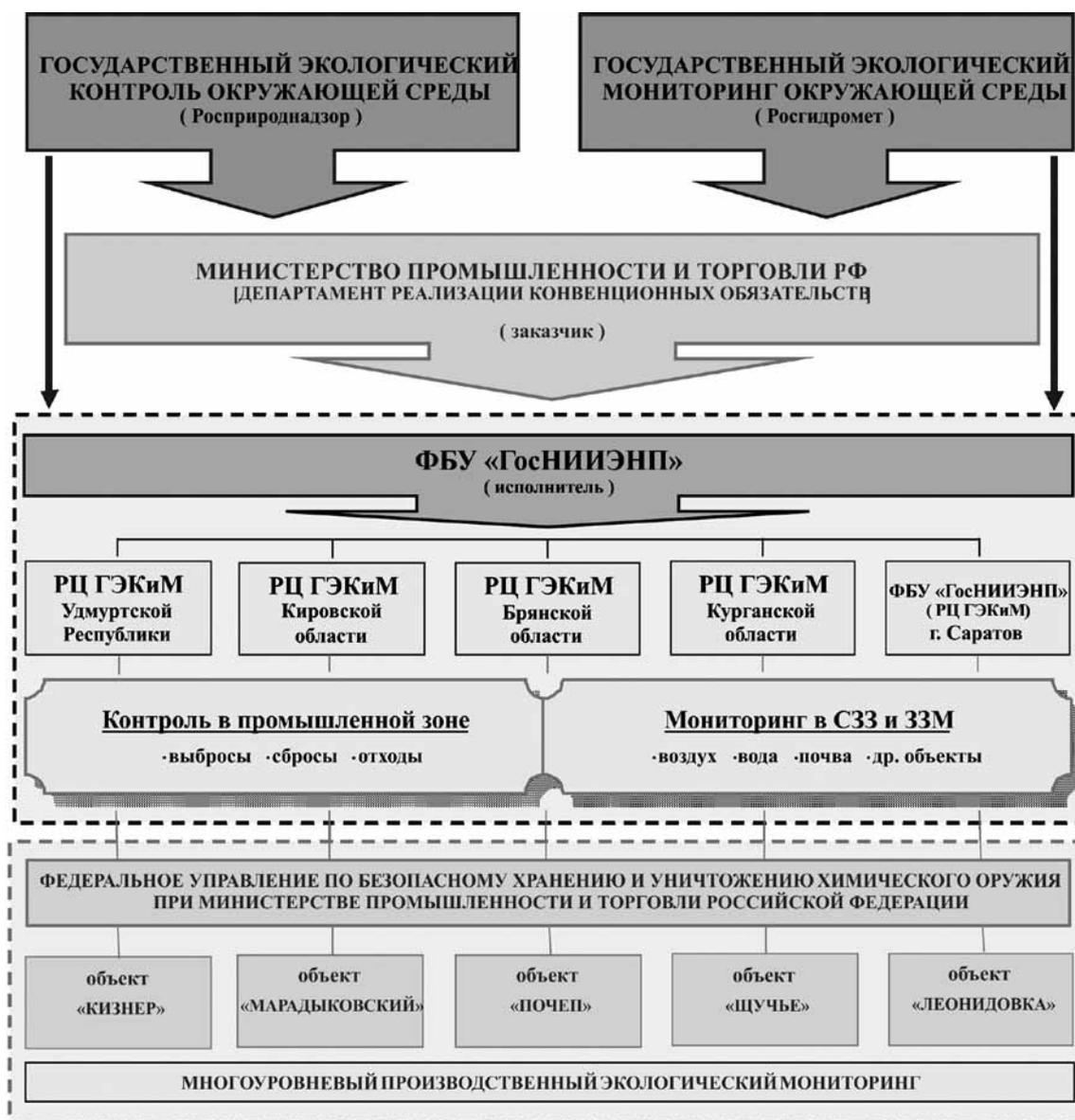


Рис. Структурная схема экологического контроля и мониторинга окружающей среды в районе ОХУХО (по состоянию на 01.01.2015 г.)

- наблюдение за метеорологической обстановкой;
- обеспечение функционирования и совершенствования экологических информационных баз данных (сбора, хранения, ведения, анализа и обработки информации о состоянии окружающей среды в районе расположения ОХУХО);
- информационно-просветительская деятельность.

На всех ОХУХО с помощью РЦ ГЭКиМ проводится плановый контроль источников загрязнения природных сред (выбросы, сбросы, отходы), а также мониторинг компонентов природных сред в СЗЗ и ЗЗМ (атмосферный воздух, природная и грунтовая воды, почвен-

ный покров, донные отложения, снежный покров и др.).

Атмосферный воздух контролируется по 8 показателям, природная вода, грунтовые воды, снежный покров – по 26 показателям, почвенный покров, донные отложения – по 13 показателям. Валовые объёмы проводимых аналитических и биологических исследований в рамках государственного экологического контроля и мониторинга на каждом ОХУХО в среднем составляют около 240 точек и объектов контроля суммарно по 110 показателям [3], что составляет свыше 40 000 компонентоопределений в год.

Созданная СГЭКиМ обеспечивает проведение государственного экологического контроля и мониторинга ОХУХО со стороны

специально уполномоченных органов государственной исполнительной власти (Росприроднадзора, Росгидромета).

Общая сумма затрат федерального бюджета на создание и содержание СГЭЖиМ в период с 2000 по 2015 гг. составила более 1,5 млрд руб.

Система производственного экологического мониторинга

Вместе с тем, для выполнения мероприятий по обеспечению комплексной безопасности процесса уничтожения ХО проектом строительства каждого ОХУХО было предусмотрено создание системы производственного экологического мониторинга (ПЭМ) [3–7].

Целью системы ПЭМ на ОХУХО является постоянное получение оперативной и достоверной информации о содержании ОВ, продуктов их деструкции и общепромышленных загрязнителях в контролируемых зонах, о возможном их поступлении в окружающую среду, а также о динамике изменения уровня концентраций загрязнителей.

При этом система ПЭМ выполняет следующие задачи на каждом ОХУХО:

- обеспечение аварийного (автоматического) контроля воздуха рабочей зоны ОХУХО с возможностью определения концентраций ОВ на уровне 100–1000 ПДК_{р.з.} и оповещение о появлении таких концентраций;
- обеспечение санитарно-гигиенических норм труда работающего персонала путём непрерывного автоматического контроля воздуха рабочей зоны ОХУХО на уровне ПДК отравляющих веществ (1 ПДК_{р.з.}) и оповещение о появлении таких концентраций;
- обеспечение санитарно-гигиенических норм труда работающего персонала путём определения загрязнённости ОВ поверхностей технологического оборудования на соответствие установленным предельно допустимым уровням (ПДУ);
- обеспечение соответствия ОХУХО требованиям экологических и гигиенических нормативов путём определения ПДК отравляющих веществ и нормируемых веществ (продуктов деструкции ОВ и общепромышленных загрязнителей) в воздухе СЗЗ и ЗЗМ ежедневным отбором проб с последующим их анализом в лаборатории мониторинга окружающей среды (МОС);
- химико-аналитическое обеспечение контроля параметров технологического процесса уничтожения ХО (анализ промежуточных продуктов технологического

процесса, входной контроль (анализ) используемого сырья, выходной контроль (анализ) продуктов деструкции ОВ и сточных вод) осуществляется технологической лабораторией и лабораторией контроля безопасности производства ОХУХО;

– обработка, систематизация и протоколирование полученной информации, прогноз изменения химической обстановки на ОХУХО;

– передача этой информации в заинтересованные инстанции (органы исполнительной власти субъекта РФ, в надзорные органы (Росприроднадзор, Росгидромет, Роспотребнадзор, Ростехнадзор), правительство субъекта РФ и другие учреждения, уполномоченные в сфере экологического контроля и мониторинга).

Система ПЭМ состоит из следующих подсистем: подсистема мониторинга технологического процесса; подсистема мониторинга рабочей и промышленной зон ОХУХО; подсистема мониторинга СЗЗ; подсистема наблюдения за метеорологической обстановкой; подсистема мониторинга за пределами СЗЗ, но в пределах ЗЗМ; подсистема наблюдения за подземными и грунтовыми водами; подсистема мониторинга животного и растительного мира; подсистема сбора, хранения, анализа, обработки информации о состоянии окружающей среды в районе расположения ОХУХО; подсистема прогнозирования, поддержки и принятия управленческих решений на ОХУХО.

Эти подсистемы позволяют осуществлять:

- производственный контроль санитарно-гигиенических нормативов рабочей зоны и на промышленной площадке, а также в СЗЗ и ЗЗМ;
- экологический контроль за соблюдением нормативов, установленных для данного объекта;
- непрерывный мониторинг состояния атмосферного воздуха с помощью автоматических стационарных постов контроля (АСПК), установленных в населённых пунктах ЗЗМ (отслеживанию подлежат ОВ, продукты деструкции и общепромышленные загрязнители);
- периодический контроль загрязнителей с помощью технических средств мобильных лабораторий в зоне, попадающей под техногенное влияние объекта;
- сбор и представление соответствующим службам ОХУХО информации о результатах определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, воде и почве, про-

водимых с помощью технических средств системы ПЭМ;

- представление по соответствующим формам и регламентам информации надзорным органам;
- оперативную поддержку принятия руководством ОХУХО решений при возникновении чрезвычайной ситуации;
- обеспечение предупреждения возникновения аварийных ситуаций и ликвидации их последствий;
- оценку эффективности и достаточности мероприятий, направленных на минимизацию выбросов и сбросов в окружающую среду.

Основные элементы системы ПЭМ: информационно-аналитический центр; лаборатория МОС, оснащённая высокочувствительными и специфичными отечественными и зарубежными химико-аналитическими приборами и оборудованием; передвижные лаборатории контроля воздушной среды; передвижные лаборатории контроля воды и почвы; стационарные посты контроля воздушной среды; пробоотборные машины; автоматические газоанализаторы и газосигнализаторы ОБ; стационарные пробоотборные устройства; тест-наборы; анализаторы-течеискатели (индикаторы локальной заражённости); сеть

подземных скважин; сеть площадок для проведения биомониторинга.

Система ПЭМ процесса уничтожения ХО функционирует независимо от СГЭКиМ. Но полученные в результате функционирования системы ПЭМ данные о состоянии окружающей среды в районах ОХУХО также поступают и в соответствующие РЦ ГЭКиМ. Система ПЭМ является уникальной многоуровневой системой по обеспечению экологической безопасности окружающей среды и сохранению жизни и здоровья людей, все уровни являются условными.

На 1-м уровне (табл. 2) осуществляется контроль воздуха рабочей зоны посредством автоматических газосигнализаторов и газоанализаторов санитарно-гигиенического и аварийного контроля. Функционирование 1-го уровня системы позволяет выполнять ежедневно в зависимости от ОХУХО до нескольких миллионов измерений с дублированием показателей инструментальным методом посредством отбора проб в рабочей зоне (смылов с технологического оборудования, с различных других поверхностей и т.д.) специалистами многопрофильной лаборатории.

На 2-м уровне (табл. 3) посредством отбора проб воздуха происходит анализ венти-

Таблица 2

Возможности технических средств производственного экологического мониторинга на объектах по уничтожению химического оружия: I уровень контроля воздуха рабочей зоны

ОХУХО	Наименование приборов контроля: их количество, шт. / возможности каждого прибора, измерений в сутки					
	ГСБ-М	СИП-100	ГАИ-1	ГАИ-Д1	«Терминатор ...»	«Лоза»
«Почеп»	76 / 96	16 / 86400	54 / 86400	–	ФОВ-1: 6/96	–
«Марадыковский»	50 / 96	10 / 86400	–	–	–	–
«Леонидовка»	100 / 96	21 / 86400	11 / 86400	11 / 5760	ФОВ-1: 2/96	–
«Щучье»	72 / 96	–	–	11 / 5760	ФОВ-1: 96 / 96 ФОВ-100: 31 / 96	–
«Кизнер»	69 / 96	25 / 86400	–	–	ФОВ-1: 7 / 96	3 / 86400

Таблица 3

Возможности технических средств производственного экологического мониторинга на объектах по уничтожению химического оружия: II уровень контроля вентиляционных выбросов

ОХУХО	Наименование прибора контроля: их количество, шт. / возможности каждого прибора, измерений в сутки	
	MIR-9000 контроль NO, NO ₂ , O ₂ , HF, SO, SO ₂ , H ₂ O в веттвыбросах	
«Почеп»	1 / 86400	
«Марадыковский»	2 / 86400	
«Леонидовка»	2 / 86400	
«Щучье»	2 / 86400	
«Кизнер»	1 / 86400 (MIR-IS: 3 / 86400)	

Таблица 4

Возможности технических средств производственного экологического мониторинга на объектах по уничтожению химического оружия: III уровень контроля состояния окружающей среды в зоне защитных мероприятий

ОХУХО	Наименование автоматических приборов контроля в составе поста АСПК: их количество, шт. / возможности каждого прибора, измерений в сутки					
«Почеп»	Автоматизированный стационарный пост контроля атмосферного воздуха АСПК – 4 ед.					
	CO12MA (CO)	AF22MA (SO ₂)	HC51A (CO _x)	VOC71M (пыль)	AC-32M (NO, NO ₂)	«Терминатор ФОВ-1»*
	1 / 86400					1 / 96
«Марады-ковский»	Автоматизированный стационарный пост контроля атмосферного воздуха АСПК – 3 ед.					
	ГАММА-ЕТ (CO, CO _x)	ЕТ-909 (NO, NO ₂ , NO _x)	К-100 (SO ₂)	С-310 (CO ₂)	Икар-Мини-2**	«Терминатор ФОВ-1»
	1 / 2880				1 / 96	
«Леонидовка»	Автоматизированный стационарный пост контроля атмосферного воздуха АСПК – 2 ед.					
	ГАММА-ЕТ (CO, CO _x)	ЕТ-909 (NO, NO ₂ , NO _x)	К-100 (SO ₂)	С-310 (CO ₂)	Икар-Мини-2	«Терминатор ФОВ-1»
	1 / 2880				1 / 96	
«Щучье»	Автоматизированный стационарный пост контроля атмосферного воздуха АСПК – 11 ед.					
	AC-32M (NO, NO ₂)	CO12IA (CO)	AF22MA (SO ₂)	HC51A (CO _x)	VOC71M (пыль)	«Терминатор ФОВ-1»
	1 / 86400					1 / 96
«Кизнер»	Автоматизированный стационарный пост контроля атмосферного воздуха АСПК – 5 ед.					
	AF22MA (SO ₂)	HC51A (CO _x)	CO12MA (CO)	AC-32M (NO, NO ₂)	VOC71M (пыль)	«Терминатор ФОВ-1»
	1 / 86400					1 / 96
В том числе используются по две передвижных лаборатории контроля атмосферного воздуха, оснащённых идентично АСПК						

Примечание: * – контроль специфических загрязнителей; ** – контроль пыли.

ляционных выбросов, как с помощью автоматических средств контроля, так и с помощью ручного отбора проб с последующим анализом в лаборатории МОС, здесь же происходит периодический анализ проб почвы, донных отложений, снежного покрова, подземных и грунтовых вод промышленной площадки ОХУХО.

На 3-м уровне (табл. 4) система ПЭМ осуществляет мониторинг окружающей среды в районе расположения населённых пунктов и в особо неблагоприятных местах ЗЗМ, где с высокой степенью вероятности возможно максимальное загрязнение окружающей среды. На этом уровне осуществляется автоматический контроль состояния атмосферного воздуха с помощью автоматизированных стационарных постов контроля атмосферного воздуха (АСПК) и периодический отбор проб

исследуемых сред с последующим анализом их в лаборатории МОС (табл. 5).

Все уровни действуют параллельно, независимо друг от друга и защищают от вероятных ошибок и отказов на предыдущих уровнях. Суммарное количество автоматических и инструментальных анализов составляет более 10 млн. измерений.

Системы ПЭМ на ОХУХО функционируют в двух режимах [3].

Первый режим предназначен для использования при нормальном (проектном) режиме функционирования ОУХО и обеспечивается автоматическими газоанализаторами и (или) газосигнализаторами с чувствительностью на уровне 1 ПДК_{р.з.}, которые устанавливаются на территории ОХУХО в местах возможных утечек ОВ (производственная зона, зона хранения); набором аналитических методик для

Таблица 5

Среднесуточное количество инструментальных исследований химико-аналитическими лабораториями объектов по хранению и уничтожению химического оружия

ОХУХО	Количество инструментальных исследований, анализов
«Почеп»	438
«Марадыковский»	400
«Леонидовка»	250
«Щучье»	600
«Кизнер»	430

определения загрязнителей в атмосферном воздухе, воде, почве и других контролируемых средах на уровне ПДК (ОБУВ) населённых мест; средствами дистанционного определения метеопараметров на контролируемом участке; средствами сбора, обработки, анализа и передачи информации.

Второй режим системы ПЭМ предназначен для выполнения ликвидационных мероприятий, в том числе анализа ситуации в аварийной обстановке и оказания помощи принятия решений. При данном режиме используются противохимические укрытия, локальная система оповещения и иные меры обеспечения безопасности с целью сохранения жизни и здоровья людей и минимизации (локализации) экологических последствий.

Все технические средства анализа используются в программно-технических средствах (моделях) для прогнозирования распространения облака токсичных веществ в атмосфере с учётом имеющихся метеоданных, набором моделей для оценки характеристик источника загрязнения, управляющей информационно-аналитической системой по ликвидации последствий аварийных ситуаций.

Возможные направления использования материально-технической базы системы ГЭКиМ и системы ПЭМ

Результатом совместного функционирования систем ГЭКиМ и ПЭМ на ОХУХО по обеспечению комплексной безопасности процесса уничтожения химического оружия является отсутствие случаев превышения нормативов качества окружающей среды по специфическим показателям и общепромышленным загрязнителям. Кроме того, угроз химического загрязнения окружающей среды не выявлено, экологическая обстановка в районах остаётся стабильной, на всём протяжении процесса уничтожения ХО не зафиксировано аварий, аварийных ситуаций и инцидентов.

До настоящего времени отсутствуют конкретные решения по дальнейшему использованию материально-технической базы системы ГЭКиМ. Направления её применения могут быть разнообразными. Например, либо передача и использование приборов и оборудования в научно-исследовательских учреждениях, подведомственных Росгидромету и Росприроднадзору с целью проведения комплекса мероприятий по контролю и мониторингу окружающей среды в регионах расположения, либо передача в ведение иных заинтересованных организаций или учреждений для создания на базе РЦ ГЭКиМ подразделений, проводящих работы по мониторингу окружающей среды в интересах органов исполнительной власти субъектов РФ, либо применение технических средств мониторинга в интересах химически опасных объектов субъектов РФ.

Материально-техническую базу системы ПЭМ объектов по хранению и уничтожению ХО можно использовать также в различных сферах и направлениях. Одно из направлений – это включение постов АСПК в ведомственную наблюдательную сеть территориальных подразделений Росгидромета, которое в настоящее время прорабатывается Минпромторгом России. Элементы системы ПЭМ, расположенные на ОХУХО, могут быть использованы при создании на их территории предприятий химической промышленности. Кроме того, приборы и оборудование лабораторий могут использоваться в интересах органов исполнительной власти субъектов РФ для контроля и мониторинга окружающей среды.

Учитывая значительные бюджетные затраты, после завершения выполнения комплекса мероприятий по уничтожению химического оружия на ОХУХО необходимо принять решение о передаче соответствующего специализированного оборудования систем ГЭКиМ и ПЭМ заинтересованным организациям и учреждениям в установленном законом порядке с целью дальнейшего его использования по назначению.

Заключение

В целях обеспечения ГЭЖиМ окружающей среды при выполнении РФ конвенционных обязательств по уничтожению запасов ХО в период с 1996 по 2015 гг. в рамках Программы разработана, создана и успешно функционирует многоуровневая система экологического контроля и мониторинга ОХУ-ХО и окружающей среды в СЗЗ и ЗЗМ как со стороны государства (СГЭЖиМ), так и со стороны заказчика (система ПЭМ) – это комплекс независимого друг от друга обеспечения экологической безопасности, позволяющий обеспечить безопасность здоровья населению при уничтожении запасов ХО и предотвратить угрозы загрязнения окружающей среды.

В результате выполнения многопланового комплекса мероприятий по обеспечению экологической безопасности угроз химического загрязнения окружающей среды за время эксплуатации ОХУХО не выявлено, экологическая обстановка в регионах уничтожения ХО остаётся стабильной, случаев превышения нормативов качества объектов окружающей среды по специфическим показателям и общепромышленным загрязнителям не зафиксировано, аварий, аварийных ситуаций и инцидентов не произошло.

Приборы и оборудование систем ГЭЖиМ и ПЭМ могут быть использованы в научно-исследовательских учреждениях органов исполнительной власти субъектов РФ, в ведомственных наблюдательных сетях Росприроднадзора и Росгидромета, а также в целях обеспечения безопасного функционирования предприятий химической промышленности.

Литература

1. Федеральный закон от 2 мая 1997 г. № 76-ФЗ «Об уничтожении химического оружия» (с изменениями и дополнениями от 14 октября 2014 г. № 307-ФЗ).
2. Шевченко А.В., Лякин А.С. О реформировании системы государственного экологического контроля и мониторинга за безопасным функционированием объектов по хранению и уничтожению химического оружия и состоянием окружающей среды // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 2. С. 79–85.
3. Холстов В.И., Расстегаев О.Ю., Ашихмина Т.Я. Многоуровневая система производственного экологического контроля и мониторинга при уничтожении запасов химического оружия в Российской Федерации //

Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 4. С. 76–87.

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

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. Система экологического мониторинга объектов уничтожения химического оружия. Опыт эксплуатации и основные направления развития // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 1. С. 27–34.

References

1. Federal law of May 2, 1997 No. 76-FZ «On chemical weapons destruction» (with amendments and additions of 14 October, 2014 No. 307-FZ) (in Russian).
2. Shevchenko A.V., Lyakin A.S. Reform of the system of state environmental control and monitoring of safe operation of chemical weapons storage and destruction facilities and the environmental state // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 2. P. 79–85 (in Russian).
3. Kholstov V.I., Rasstegayev O.Yu., Ashikhmina T.Ya. A multilevel system of industrial ecological control and monitoring of chemical weapons stockpiles destruction in the Russian Federation // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2013. № 4. P. 76–87 (in Russian).
4. Ashikhmina T.Ya. Scientific-methodological foundations of integrated ecological monitoring of the environment in the area of chemical weapons storage and destruction // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2007. № 2. P. 23–34 (in Russian).
5. Ashikhmina T.Ya. Integrated environmental monitoring of facilities of chemical weapons storage and destruction. Kirov: Vyatka, 2002. 544 p. (in Russian).
6. Chupis V.N. Environmental monitoring of chemical weapons destruction facilities – experience of developing and prospects of development // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2007. № 2. P. 35–41 (in Russian).
7. Chupis V.N. The system of ecological monitoring of chemical weapons destruction facilities. Operating experience and main directions of development // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2010. № 1. P. 27–34 (in Russian).

УДК: 631.413.2:661.642

Адсорбция арсенит-иона некоторыми почвами Удмуртии

© 2016. М. А. Шумилова, к. х. н., с. н. с.,
В. Г. Петров, д. х. н., зав. лабораторией,
Институт механики Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34,
e-mail: mashumilova@mail.ru

Возможное загрязнение окружающей среды Удмуртии мышьяксодержащими веществами обусловлено уничтожением химического оружия, в частности, люизита. Следовательно, особую актуальность приобретает исследование процесса адсорбции арсенит-иона некоторыми типами почв Удмуртии с использованием изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха. На основе полученных экспериментальных данных построены графики модифицированных изотерм адсорбции арсенита натрия четырьмя исследуемыми почвами. Вычисленные параметры изотерм адсорбции показали, что максимальной поглотительной способностью обладает дерново-сильнопodzolistая супесчаная почва, а минимальной – дерново-сильнопodzolistая слабосмытая почва. Поглотительная способность почвы зависит от таких её агрохимических характеристик, как гранулометрический состав, содержание гумуса, pH почвенной вытяжки. Невысокие значения коэффициентов адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха свидетельствуют о незначительном закреплении в почвах арсенит-иона и, соответственно, о его высокой миграционной способности в почвах под действием элюентов, в частности, атмосферных осадков. Высокую подвижность в природных объектах арсенит-иона необходимо учитывать при организации экологического мониторинга.

Ключевые слова: арсенит-ион, адсорбция, изотерма Лэнгмюра, изотерма Фрейндлиха, константы адсорбции.

Adsorption of arsenite-ion by some soils of Udmurtia

M. A. Shumilova, V.G. Petrov,
Institute of Mechanics of Ural branch Russian Academy of Sciences,
34 T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: mashumilova@mail.ru

Possible contamination of the environment of Udmurtia by arsenic compounds is related to chemical weapons destruction. The aim of this work is to study adsorption of arsenite-ions by four soil types of the Udmurt Republic, as well as the impact of the main agrochemical characteristics of soils on this process. A study of the adsorption behavior of arsenite-ion in soils was carried out with the use of equations of Langmuir and Freundlich. It has been shown that most of represented isotherms corresponded to the linear expressions. It is possible to determine the basic constants of isotherms. For example, the Freundlich isotherm constant for sod-modal-podzolic sandy loam soil is 26.92, and for the gray forest podzolized soil Freundlich isotherm constant is 18.62, for the sod-carbonate lightly leached soil Freundlich isotherm constant is 17.78, at the sod-modal-podzolic weakly eroded soil Freundlich isotherm soil constant is 14.79. According to the coefficient of adsorption maximum absorbency is characteristic of sod-modal-podzolic sandy loam soil, and minimum absorbency of sod-modal-podzolic weakly eroded soil. Small values of the constants of Langmuir and Freundlich isotherms show a weak holding capacity of soils in relation to arsenite-ion. These parameters cause high migration ability of arsenic compounds in natural environments. It is shown that the absorption capacity of soil in relation to arsenite-ion depends on its agro-chemical characteristics such as particle size distribution, humus content, pH of soil extract. High mobility of arsenite-ion in natural objects should be considered in environmental monitoring.

Keywords: arsenite-ion, adsorption, isotherm Langmuir, isotherm Freundlich, adsorption constants.

Широкое распространение загрязнения окружающей среды соединениями мышьяка привело к интенсивному изучению его поведения и, особенно, его миграционной способности в природных объектах, в частности, в почвах. При изменении условий окружающей

среды миграция мышьяка в подземные воды может резко возрасти, что повлечет за собой рост хронического отравления людей мышьяком. Для прогнозирования и предотвращения данных явлений необходимо исследовать особенности поведения мышьяка, а также

учитывать характер, последовательность и зональность химических процессов в природных объектах.

В Удмуртии возможное загрязнение окружающей среды арсенитом натрия и другими мышьяксодержащими веществами связано с процессом уничтожения такого вида химического оружия как люизит, иприт-люизитные смеси, а также с переработкой их реакционных масс после детоксикации [1]. Целью представленной работы является исследование адсорбции распространенными типами почв Удмуртии арсенит-иона и влияния на процесс основных агрохимических характеристик почв.

Материалы и методика исследования

Сорбционные процессы арсенит-иона исследовались в лабораторных условиях на А горизонтах четырех основных типов почв Удмуртии: дерново-сильнопodzolistая, дерново-сильнопodzolistая слабосмытая, дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая, серая лесная опodzolenная. Отбор, транспортировка и хранение почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществлялись согласно стандартам [2,3]. Проведение пробоподготовки почвенных образцов и определение таких агрохимических показателей, как содержание гигроскопической влаги, рН водной и солевой вытяжки, содержание гумуса проводили в соответствии с требованиями стандартных методов [4]. Значение рН почвенной вытяжки устанавливали потенциометрическим методом с помощью иономера И-160 МИ.

Исходный раствор арсенит-иона с содержанием металла 60,0 мг/дм³ для изучения сорбционных процессов готовили растворением навески NaAsO₂ квалификации «чистая для анализа» («ч.д.а.»), точную концентрацию устанавливали спектроскопически. Изотермы адсорбции были получены варьированием исходных концентраций в суспензиях арсенит-иона от 2,95 до 58,99 мг/дм³. К воздушно-сухим почвенным образцам приливали раствор арсенита натрия различной концентрации в соотношении 1 : 9, после чего фазы перемешивали гомогенизатором в течение нескольких дней до установления равновесия. По разности концентраций иона в исходном растворе и в фильтрате определяли поглощённое количество мышьяка, отнесённое к единице почвы. Концентрацию ионов мышьяка в фильтратах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрофо-

тометрии с электротермической атомизацией в присутствии палладиевого модификатора на приборе «Shimadzu-AA7000» (Япония) по стандартной методике М-02-902-125-2005 [5]. Все реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «особо чистое» («о.с.ч.»).

Результаты и обсуждение

Нами было проведено исследование особенностей сорбции арсенит-иона основными типами почв Удмуртии: дерново-сильнопodzolistой, дерново-сильнопodzolistой слабосмытой, дерново-карбонатной и серой лесной, некоторые агрохимические показатели которых, установленные в лаборатории, представлены в таблице 1.

Адсорбцию характеризуют как самопроизвольный процесс аккумуляции вещества на границе раздела фаз. Изотерма адсорбции представляет собой график зависимости количества адсорбированного вещества от его равновесной концентрации, построенный по результатам измерений в экспериментах с серией растворов с различными исходными и, соответственно, с различными равновесными концентрациями адсорбата.

Для описания изотерм поглощения ионов металлов почвой часто используют уравнение Лэнгмюра, имеющее следующий вид:

$$C_{\text{сорб}} = C_{\text{max}} \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (1)$$

или в линеаризованной форме:

$$\frac{1}{C_{\text{сорб}}} = \frac{1}{C_{\text{max}}} + \frac{1}{C_{\text{max}} \cdot K_L \cdot c} \quad (2),$$

где $C_{\text{сорб}}$ – количество компонента, адсорбированного твёрдой фазой, отнесённой к её массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; K_L – эмпирический коэффициент адсорбции, или коэффициент Лэнгмюра, характеризующий прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия; Q_{max} – максимум адсорбции, или ёмкость монослоя Лэнгмюра. Равновесное состояние системы «раствор – твёрдая фаза», в которой происходят адсорбционные процессы при постоянной температуре, описывается также уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха:

Таблица 1

Характеристика почвенных образцов

№ п/п	Тип почвы	Гранулометрический состав	Материнская порода	Гумус, %	pH	
					H ₂ O	KCl
1	Дерново-сильнопodzолистая	Супесчаная	На двучленных породах	7,69	6,22	5,58
2	Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая	Тяжелосуглинистая	На покровных глинах и отложениях	1,58	6,23	5,22
3	Дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая	Тяжелосуглинистая	На покровных глинах и суглинках, подстилаемых пермскими карбонатными глинами	3,28	6,63	5,57
4	Серая лесная опodzоленная	Тяжелосуглинистая	На покровных глинах и отложениях	4,74	6,41	5,37

Таблица 2

Параметры уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха, рассчитанные для адсорбции арсенит-иона распространёнными типами почв Удмуртии

№ п/п	C _{нач} , мг/дм ³	C _{равн} , мг/дм ³	C _{сорб} , мг/кг	Q _{max} , мг/кг	K _L , дм ³ /мг	K _F	1/n
дерново-сильнопodzолистая супесчаная							
1	2,950	0,580	21,087	58,82	0,95	26,92	0,29
2	5,899	1,522	38,959				
3	14,748	7,866	61,248				
4	23,597	12,506	98,706				
5	35,392	31,536	34,360				
6	47,194	40,976	55,644				
7	58,992	45,093	123,698				
дерново-сильнопodzолистая слабосмытая							
1	2,950	1,162	16,180	0,13	-0,69	14,79	0,25
2	5,899	3,512	21,601				
3	14,748	10,749	36,191				
4	23,597	20,898	24,429				
5	35,392	35,355	0,378				
6	47,194	47,180	0,123				
7	58,992	58,977	0,133				
дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая							
1	2,950	1,120	16,470	125,00	0,15	17,78	0,54
2	5,899	2,427	31,422				
3	14,748	6,509	74,154				
4	23,597	12,036	104,630				
5	35,392	33,411	17,967				
6	47,194	40,520	60,398				
7	58,992	49,789	82,832				
серая лесная опodzоленная							
1	2,950	1,214	15,530	71,43	0,19	18,62	0,44
2	5,899	1,906	35,740				
3	14,748	12,562	19,567				
4	23,597	21,196	21,485				
5	35,392	18,178	154,967				
6	47,194	43,786	30,671				
7	58,992	35,209	214,050				

$$C_{\text{сорб}} = K_F \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

или в линеаризованной форме:

$$\lg C_{\text{сорб}} = \lg K_F + \frac{\lg c}{n} \quad (4),$$

где $C_{\text{сорб}}$ – количество компонента, адсорбированного твёрдой фазой, отнесённой к её массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; K_F – коэффициент адсорбции Фрейндлиха, характеризующий общую сорбционную способность твёрдой фазы; $1/n$ – эмпирический показатель степени в уравнении Фрейндлиха, обычно $n > 1$.

Исследование в лабораторных условиях адсорбционно-десорбционного равновесия арсенит-иона в почвах позволило получить экспериментальные данные, представленные

в таблице 2, на основе которых построены линеаризованные формы изотермы адсорбции арсенита натрия исследуемыми почвами (рис. 1 и 2).

На построенном линеаризованном графике (рис. 1) уравнения Лэнгмюра (1) отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует величине K_L , а тангенс угла наклона прямой соотносится с коэффициентом (табл. 2). Таким образом, с помощью графика можно рассчитать K_L , который практически является коэффициентом распределения иона между твёрдой фазой и раствором, и вычислить величину максимальной адсорбции Q_{max} .

Как видно из рисунка 1 Б, полученные экспериментальные данные для дерново-сильноподзолистой слабосмытой почвы практически не соответствуют изотерме Лэнгмюра. Вычисленные по линии тренда константы свидетельствуют о неспособности почвы удерживать арсенит-ионы. Данное явление

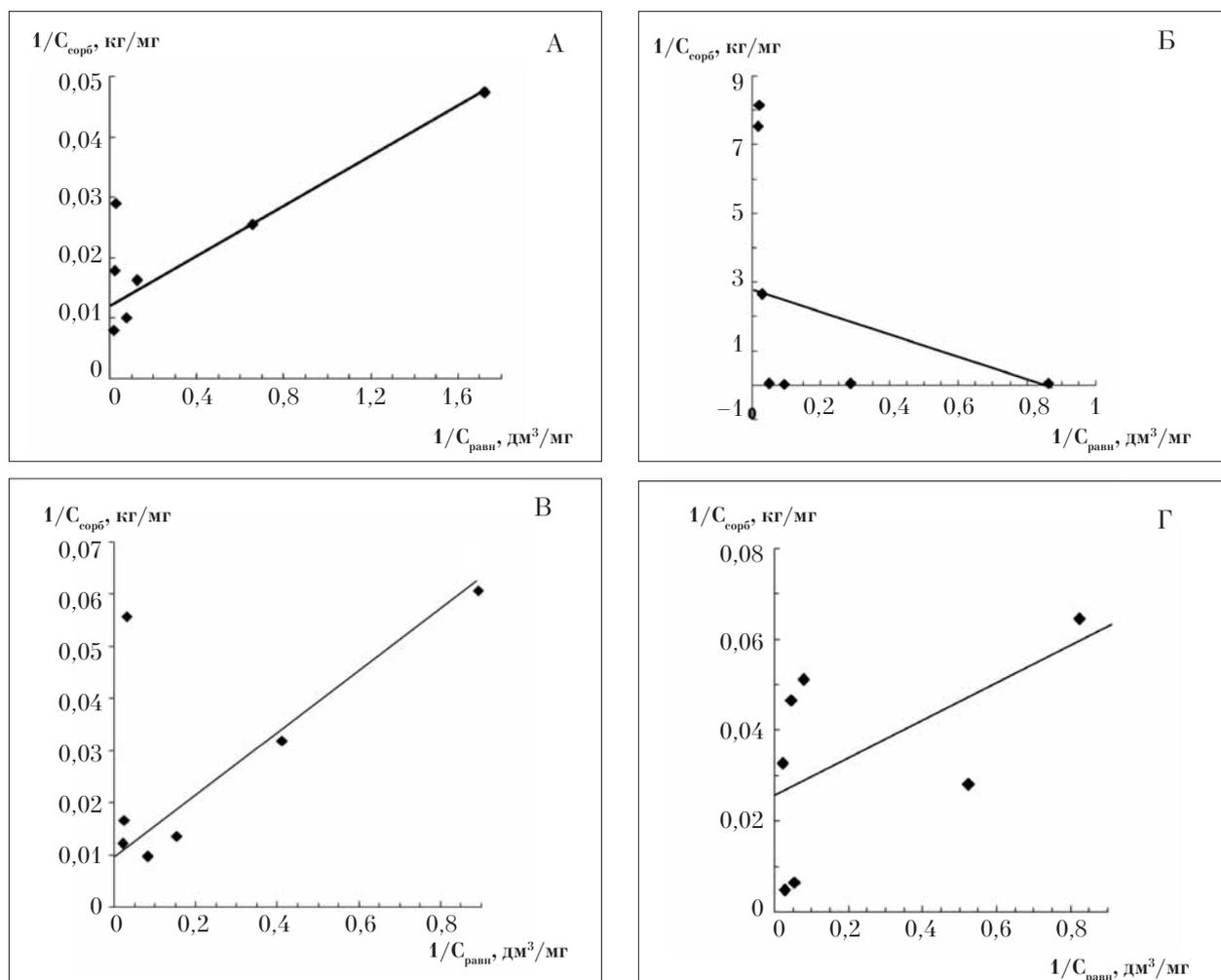


Рис. 1. Изотермы Лэнгмюра для сорбции арсенит-иона А горизонтами почв: А – дерново-сильноподзолистой супесчаной; Б – дерново-сильноподзолистой слабосмытой; В – дерново-карбонатной выщелоченной слабосмытой; Г – серой лесной оподзоленной

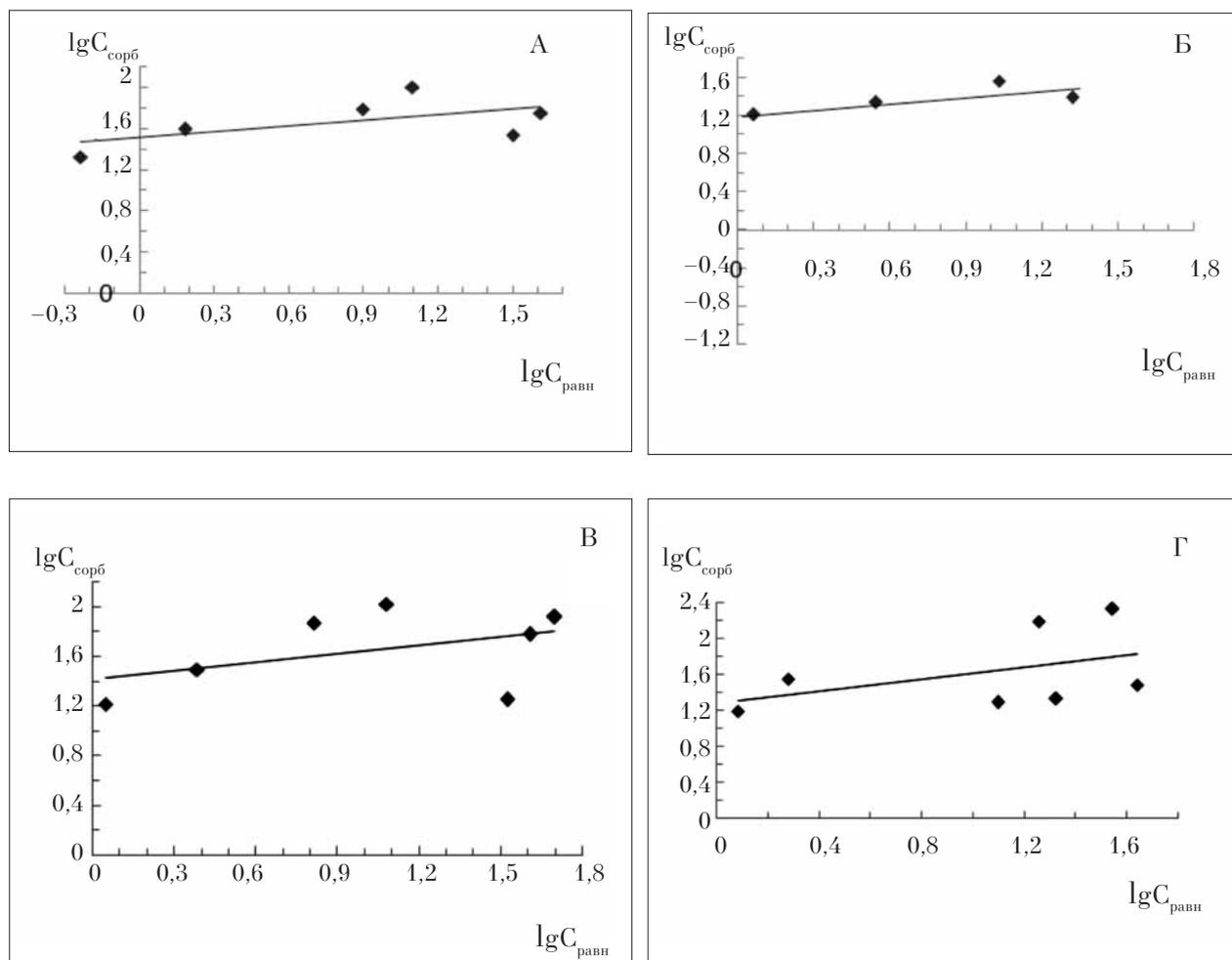


Рис. 2. Изотермы Фрейндлиха для сорбции арсенит-иона А горизонтами почв: А – дерново-сильнопodzолистой супесчаной; Б – дерново-сильнопodzолистой слабосмытой; В – дерново-карбонатной выщелоченной слабосмытой; Г – серой лесной опodzоленной

можно объяснить отрицательным зарядом почвенных коллоидов [6], так как $pH_{KCl} - pH_{H_2O} \approx -1,0$, что не позволяет почве существенно сорбировать одноименно заряженные ионы мышьяка, а также очень низким содержанием гумуса (табл. 2), которое ограничивает возможности участия ППК в обменных реакциях с арсенит-ионом. У всех исследуемых образцов pH окружающей среды почв имела практически одинаковую величину (табл.1), и в этих условиях наиболее высокое сродство к арсенит-иону зафиксировано для дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы; далее по уменьшению прочности связи между ионом металла и сорбционными участками располагаются серая лесная опodzоленная и дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая почва. Подобная зависимость напрямую коррелирует с содержанием гумуса в почвенных образцах. Однако максимальная емкость монослоя Лэнгмюра адсорбента имеет наибольшее значение у дерново-карбонатной

выщелоченной слабосмытой почвы, которая используется лишь в незначительной степени согласно экспериментальным данным. Таким образом, слабая энергия взаимодействия между арсенит-ионом и почвенными коллоидами приводит к достаточно лёгкому вымыванию аниона из почвы. К аналогичным выводам о неприменимости использования уравнения Ленгмюра для описания сорбции арсенит-иона почвой за счёт значительных отклонений пришли авторы в работе [7]. В работе [8] объясняется неприменимость уравнения Ленгмюра для описания сорбции мышьяка почвами Англии из-за невозможности достижения максимальной адсорбции.

Учитывая, что описываемая изотермой Лэнгмюра адсорбция почвами относится только к монослою с рядом существенных допущений, мы проанализировали экспериментальные данные с помощью теоретической изотермы адсорбции Фрейндлиха. Как видно из рисунка 2, данные эксперимента

находятся в неплохом согласовании с изотермой Фрейндлиха. Константы из уравнения Фрейндлиха (3) K_F и $1/n$ были определены графически по пересечению с осью $\lg C_{\text{адс}}$ и по углу наклона прямой, соответственно (табл. 2). Следует отметить, что адсорбция дерново-сильнопodzолистой слабосмытой почвой арсенит-иона состоит из двух частей, соответствующих разным концентрациям иона (рис. 2 Б). Подобное явление у изотермы адсорбции мышьяка почвой установлено в работе [9], которые предположили, что такие два участка изотермы соответствуют двум типам сорбирующей поверхности с разными механизмами удержания ионов мышьяка. На участке изотермы с малыми концентрациями элемента величина свободной энергии сорбции выше по сравнению с участком с большей концентрацией. Очевидно, что при малых концентрациях ионов мышьяка в растворе они сорбируются на поверхностях с большей энергией связи, по окончании заполнения которых, с дальнейшим ростом концентрации, элемент начинает сорбироваться на энергетически менее активных сорбционных позициях. Исходя из величин изменения свободной энергии системы, авторы предположили, что при малых концентрациях ионы мышьяка удерживаются силами химической сорбции, при больших – физической.

Полученные нами экспериментальные данные по адсорбции дерново-сильнопodzолистой слабосмытой почвой раствора арсенит-иона с концентрацией менее 25,0 мг/дм³ находятся в удовлетворительном согласовании с изотермой Фрейндлиха, а при более высоких концентрациях аниона мышьяка процесс адсорбции имеет другую зависимость. Как и в случае с константами уравнения Лэнгмюра, константы изотермы Фрейндлиха подтвердили более высокое сродство к арсенит-иону у дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы, затем по убыванию общей сорбционной способности твердой фазы по отношению к арсенит-иону располагаются серая лесная опodzоленная почва и дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая почва. Самой меньшей удерживающей способностью арсенит-иона обладает дерново-сильнопodzолистая слабосмытая почва среди исследуемых четырех типов почв Удмуртии, которая характеризуется наименьшим количеством гумуса и высоким отрицательным зарядом почвенных коллоидов. По сравнению с остальными исследуемыми образцами для дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы характерно максимальное

содержание гумуса и минимальный отрицательный заряд поверхности адсорбента (практически в 2 раза по сравнению с другими), согласно гранулометрическому составу она обладает самыми малыми размерами частиц и, соответственно, самой большой удельной поверхностью, а значит, и большей поглотительной способностью. Подобные закономерности влияния физических и химических свойств трёх калифорнийских почв на адсорбцию ими арсенит-иона были установлены авторами [10], которые также констатировали слабую удерживающую способность почв по отношению к данному аниону.

Таким образом, невысокие значения констант изотерм адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха свидетельствуют о незначительном закреплении в почвах арсенит-иона и, соответственно, о его высокой миграционной способности в почвах под действием элюентов, в частности, атмосферных осадков.

Выводы

Теоретические изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха были применены для описания процессов сорбции арсенит-иона четырьмя типами почв Удмуртии. Параметры изотерм адсорбции показали, что максимальной поглотительной способностью обладает дерново-сильнопodzолистая супесчаная почва, что обусловлено её гранулометрическим составом, содержанием гумуса, рН почвенной вытяжки; наименьшая поглотительная способность зафиксирована для дерново-сильнопodzолистой слабосмытой почвы в соответствии с её физическими и химическими характеристиками. Неспособность арсенит-ионов прочно закрепляться в почвах обуславливает их высокую миграционную способность в природных средах и требует совершенствования подхода к организации его экологического мониторинга.

Литература

1. Шумилова М.А., Набокова О.С., Петров В.Г. Особенности поведения техногенного мышьяка в природных объектах // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 2. С. 262–269.
2. ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. М.: ИПК Изд-во Стандартов, 2004. 4 с.
3. ГОСТ 28168-89 Отбор проб. М.: Стандартинформ, 2008. 7 с.
4. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.

5. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. М-03-505-119-03. С-Пб.: 2005. 28 с.

6. Воробьева Л. А., Ладонин Д. В., Лопухина О. В., Рудакова Т. А., Кирюшин А. В. Химический анализ почв. Вопросы и ответы. М.: 2011. 186 с.

7. Аптикаев Р.С. Соединения мышьяка в почвах природных и антропогенных ландшафтов: Дис. ... канд. биол. наук. М., 2005. 194 с.

8. Lambkin D.C., Alloway B.J. Arsenate-induced phosphate release from soils and its effect on plant phosphorus. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2003. V. 144. P. 41–56.

9. Мотузова Г.В., Филимонова А.В. Сорбция мышьяка почвами // Тез. IX Всесоюз. конф. «Микроэлементы в биологии и сельском хозяйстве». Кишинёв, 1981. С. 216.

10. Manning B.A., Goldberg S. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils // *Soil Science*. 1997. V. 162. № 12. P. 886–895.

References

1. Shumilova M. A., Nabokova O. S., Petrov V. G. Peculiar behavior of technogenic arsenic in natural objects // *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2011. T. 13. № 2. P. 262–269 (in Russian).

2. GOST 17.4.3.01-83. Nature Conservancy. Soils. General requirements for sampling. М.: ИПК Изд-во Standartov, 2004. 4 p. (in Russian).

3. GOST 28168-89. Sampling. М.: Standartinform, 2008. 7 p. (in Russian).

4. Arinushkina Ye.V. Guide to chemical analysis of soil. М.: Изд-во MGU. 1970. 487 p. (in Russian).

5. Methods of quantitative chemical analysis. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and precipitation by atomic absorption method. М-03-505-119-03. С-Пб.: 2005. 28 p. (in Russian).

6. Vorobyeva L.A., Ladonin D.V., Lopukhina O.V., Rudakova T.A., Kiryushyn A.V. Chemical analysis of soil. Questions and answers. М., 2011. 186 p. (in Russian).

7. Aptikayev R.S. Arsenic compounds in soils of natural and anthropogenic landscapes: Dis. ... of the cand. of biol. sciences. М., 2005. 194 p. (in Russian).

8. Lambkin D.C., Alloway B.J. Arsenate-induced phosphate release from soils and its effect on plant phosphorus. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003. V. 144. P. 41–56.

9. Motuzova G.V., Filimonova A.V. Sorption of arsenic by soils // Тез. IX Vsesoyuz. konf. «Mikroelementy v biologii i selskom khozyaystve». Kishinyev, 1981. 216 p. (in Russian).

10. Manning B.A., Goldberg S. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils // *Soil Science*. 1997. V. 162. № 12. P. 886–895.

**Физиолого-микробиологический статус почв
после прекращения работы объекта по хранению и уничтожению
химического оружия «Марадьковский»**

© 2016. Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, зав. кафедрой,
Л. В. Кондакова^{1,2}, д. б. н., профессор, зав. кафедрой,
С. Ю. Огородникова^{1,2}, к. б. н., доцент,
Л. И. Домрачева^{2,3}, д. б. н., профессор,
А. Л. Коновалов³, аспирант, К. А. Безденежных¹, аспирант,

¹ Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

² Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

³ Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
e-mail: nm-flora@rambler.ru

Было проведено изучение ферментативной активности почвы, видового и количественного состава альгофлоры, а также дана количественная оценка микоценозов в почвах после завершения работ на объекте по хранению и уничтожению химического оружия «Марадьковский». Установлено, что на территории санитарно-защитной зоны (СЗЗ) и зоны защитных мероприятий (ЗЗМ) участки с дерново-подзолистой почвой характеризовались большей стабильностью активности каталазы и уреазы, чем с подзолистой почвой. Альгофлора фитоценозов объекта соответствует зональному типу почв. За период функционирования объекта не отмечено изменения структуры альгосинузидов наблюдаемых участков мониторинга. В лесных фитоценозах преобладают зелёные водоросли (представители родов *Chlamydomonas*, *Cocconeuxa*, *Stichococcus*, *Klebsormidium*). В луговых фитоценозах состав альгофлоры разнообразен, преобладают зелёные водоросли (39,2%) и цианобактерии (30,8%). Количественный альгологический анализ показал, что абсолютное доминирование во всех типах почвы принадлежит одноклеточным зелёным водорослям. Их численность колеблется от 270 до 717 тыс. кл./г. Минимальные показатели зарегистрированы в таких фитоценозах, как елово-берёзовый лес брусничный, сосняк мёртвопокровный и сосняк бруснично-зеленомошный, которые расположены на сильно- и среднеподзолистых почвах. Максимальные показатели водорослевого обилия отмечены в ельнике черничном на среднеподзолистой песчаной почве, при этом не произошло существенных изменений в количественных характеристиках фототрофов, по сравнению с предыдущими годами. Анализ структуры грибных популяций показывает, что доминирование в исследуемых почвах принадлежит окрашенным (меланизированным) микромицетам, которые могут составлять до 70% и вносят большой вклад в процессы гумификации почв.

Ключевые слова: почвенные ферменты, каталаза, уреазы, альгофлора, микромицеты.

**Physiological and microbiological status of soil after termination of the
chemical weapons storage and destruction facility «Maradykovskiy»**

T. Ya. Ashikhmina^{1,2}, L. V. Kondakova^{1,2}, S. Yu. Ogorodnikova^{1,2},
L. I. Domracheva^{2,3}, A. L. Konovalov³, K. A. Bezdenezhnykh¹,

¹ Vyatka State University,
36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

² Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

³ Vyatka State Agricultural Academy,
133 Oktyabrsky Prospect, Kirov, Russia, 610017,
e-mail: nm-iflora@rambler.ru

The paper presents the study of enzymatic activity of soil, as well as of the species and quantitative composition of the algal flora, and a quantitative assessment of soil mycocenoses after the termination of the facility of storage and destruction of chemical weapons «Maradykovskiy». It is found out that the areas with sod-podzolic soils are characterized by a greater stability of the catalase and urease activity as compared with podzolic soil. Algoflora of the phytocenoses in

the vicinity of the facility corresponds with the zonal soil types. For the period of the facility's functioning no changes were found in algosynusia of the monitored sites. In forest phytocenoses green algae (species of the genus *Chlamydomonas*, *Coccomyxa*, *Stichococcus*, *Klebsormidium*) prevail. In meadow phytocenoses algaeflora is diverse, still green algae (39.2%) and cyanobacteria (30.8%) prevail. Quantitative analysis has shown that in all soil types unicell green algae dominate. Their quantity varies from 270 to 717 thousand cells per gram. Minimal amount of them is in spruce-birch vaccinium forest, pine forest with dead soil covering, and vaccinium-pleurocarpus pine forest with modal- and mezopodzolic soils. Maximal amount of green algae are in spruce myrtillus forest with mezopodzolic sand soil, with no considerable changes in quantitative characteristics of phototrophs as compared with the years before. The analysis of the structure of fungal populations shows that colored (melanized) micromycetes dominate, their amount can be up to 70% and they make a great contribution to the processes of soil humification.

Keywords: soil enzymes catalase, urease, algaeflora, mikromitsety.

В условиях возрастающего пресса на почву, ярко выраженного на техногенных территориях, особенно важно изучение роли микроорганизмов в процессах биологической реабилитации почв. Эколого-микробиологическая концепция охраны почв от химического загрязнения базируется на оценке жизнедеятельности сапротрофного микробного компонента со следующих позиций: деструкционной деятельности почвенной биоты, разлагающей загрязняющие вещества до простых минеральных соединений; средообразующей функции микроорганизмов в процессах миграции и трансформации загрязняющих веществ; аккумулялирующей роли микробного компонента, снижающей токсичность загрязнённых почв путём экзо- и эндомобилизации токсичных элементов [1]. Положения данной концепции справедливы и для почвенных фотосинтезирующих микробов – водорослей и цианобактерий (ЦБ), играющих существенную роль в биодиагностике качества окружающей среды, а также в процессах биосорбции токсичных веществ [2–4].

Фототрофные микроорганизмы и микроскопические грибы являются составной частью педоценозов любых природных экосистем. При этом водоросли и ЦБ как первичные продуценты обогащают почву легко доступным органическим веществом, стимулируя активность гетеротрофных организмов. Особая роль грибов в почвенных процессах обусловлена мощным ферментативным аппаратом, наличием многообразных способов размножения, высокой адаптационной способностью.

Исследования, проводимые сотрудниками лаборатории биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН, показали, что альго-циано-микологические комплексы и актиномицетные группировки адекватно отражают состояние почвы в зоне действия объекта по хранению и уничтожению химического оружия (ХО) «Марадыковский» [5–8].

Детальное исследование альго-микологических комплексов почв различных фитоце-

нозов на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский» было проведено в 2004, 2005, 2007 и 2012 гг. По результатам исследований установлено, что характер развития микромицетов коррелирует и с типом почвы, и с типом леса. О степени активности грибов можно судить по длине грибного мицелия, которая достигала максимальной величины (около 3 км/г) в подзолистых почвах под сосновыми лесами с биомассой почти 8 т/га. Количество фрагментов мицелия, которое подсчитано с помощью прямого микроскопического метода (до 11 млн/г), намного превышает численность грибов, выявленную по результатам посева на селективные питательные среды (в этом случае определяемый показатель обычно не превышает 1 млн. КОЕ/г). Для лесных почв характерно увеличение в структуре популяций микромицетов пигментированных форм. В частности, было установлено, что микробными доминантами на исследуемой территории являлись микромицеты, биомасса которых в отдельных точках достигала свыше 3 т/га, а длина мицелия – 900–1200 м/г. При этом наибольшие запасы грибной биомассы характерны для подзолистых лесных почв. Замедленное развитие грибов фиксировалось в луговых фитоценозах на дерново-подзолистых почвах лёгкого гранулометрического состава, а также в болотно-подзолистой и дерново-глеевой почвах, где их биомасса не превышала 600–800 кг/га, а длина мицелия 50–400 м/г. При этом в почвенных пробах с некоторым повышением содержания таких поллютантов, как мышьяк и свинец, в структуре грибного мицелия преобладали меланизированные формы.

Результаты альгологического анализа показали, что в исследуемых почвах численность фототрофных микроорганизмов колебалась в значительных пределах – от 440 тыс. до 1 млн. клеток в 1 г почвы. Запасы водорослевой биомассы существенно ниже грибной. Так, одномоментная масса зелёных водорослей не

превышала 50 кг/га, в то время как у диатомей достигала до 1,8 т/га (болотные почвы).

Сравнение характера развития фототрофных и грибных комплексов в подзолистой почве в три срока наблюдения (2005, 2007 и 2012 гг.) показало, что за годы исследований минимальный пул фототрофов и микромицетов практически не снизился.

Видовое обилие альгофлоры в почвах луговых и лесных фитоценозов на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский» насчитывает 127 видов водорослей и ЦБ, в том числе Cyanobacteria – 41 (32,3%), Bacillariophyta – 11 (8,7%), Xanthophyta – 18 (14,2%), Eustigmatophyta – 4 (3,1%), Chlorophyta – 52 (40,9%), Euglenophyta – 1 (0,8%). Из 70 видов почвенных водорослей лесных фитоценозов нами отмечено преобладание зелёных водорослей – 31 вид (44,3%) (представители родов *Chlamydomonas*, *Coccomyxa*, *Stichococcus*, *Klebsormidium*), встречены представители жёлтозелёных – 15 видов (21,4%) (виды родов *Pleurochloris*, *Botrydiopsis*, *Characiopsis*). Почвы луговых фитоценозов имеют более богатую альгофлору. Из 123 выявленных видов преобладают зелёные водоросли (38,2%) и ЦБ (29,3%). Среди ЦБ интенсивно развиваются в культуре виды родов: *Nostoc*, *Phormidium*, *Oscillatoria*, *Cylindrospermum*. Среди зелёных водорослей основную роль играют представители родов *Chlorella*, *Chlamydomonas*, *Klebsormidium*, *Chlorococcum*. Диатомовые водоросли представлены родами *Pinnularia*, *Navicula*, *Hantzschia*.

Выделение из почвенных образцов в чистую культуру отдельных видов ЦБ и актиномицетов позволило провести поиск толерантных к продуктам деструкции ХО (на примере метилфосфоновой кислоты) штаммов данных микроорганизмов. В перспективе именно эти штаммы могут использоваться для создания биопрепаратов, предназначенных для конструирования растительно-микробных консорциумов, эффективных в процессах ремедиации почв в период восстановительных мероприятий после прекращения действия объектов по уничтожению ХО.

Активность почвенных ферментов также относится к показателям, характеризующим состояние основных звеньев микробиологических процессов: синтеза и распада гумуса, гидролиза органических соединений, минерализации остатков высших растений и почвенного эдафона, окислительно-восстановительных процессов и т. д. В каждом типе почвы накапливается определенная совокупность

ферментов, качественный и количественный состав которых характерен для него. Однако интенсивность ферментативных процессов зависит от конкретных условий: наличия и концентрации субстрата, температуры, влажности, pH и др.

Среди методов биодиагностики почвы метод ферментативных реакций является одним из самых перспективных. Активность ферментов является более устойчивым и чувствительным показателем биогенности почв, чем интенсивность микробиологических процессов и продуцирование углекислого газа из почвы (её «дыхание»), количество и состав микрофлоры [9]. Теоретические предпосылки ферментативной диагностики и индикации почв следующие: источником продуцирования ферментов служат населяющие почву живые организмы – растения, микроорганизмы и зообиота, которые в совокупности составляют биологический фактор почвообразования; в процессе почвообразования создаётся в каждом типе почвы определённый уровень и соотношение активности ферментов, что определяет интенсивность и направленность почвенных биохимических процессов; с помощью ферментов осуществляется разложение и синтез органических соединений почв.

Одним из ферментов, признанным многими учёными индикатором интегрального состояния почвы, является каталаза, которая относится к окислительно-восстановительным ферментам, класс оксидоредуктазы. Каталаза в почвенной биодинамике участвует в разложении пероксида водорода на воду и кислород. Повышение и снижение каталазной активности косвенно указывает на состояние микробного комплекса почв, так как пероксид водорода образуется в процессе дыхания микроорганизмов и в результате различных биохимических реакций. Таким образом, если жизнедеятельность микроорганизмов ингибируется, например, высокотоксичным поллютантом, то необходимость в наработке каталазы отсутствует: наблюдается снижение содержания фермента и его активности. Если поллютант до определённого уровня его накопления в почве может использоваться микроорганизмами в качестве источника энергии и (или) питательных веществ, то будет наблюдаться повышение активности фермента.

Другой почвенный фермент уреазы относится к классу гидролаз. Уреаза катализирует гидролиз мочевины, которая попадает в почву в составе растительных остатков, навоза, клеточной стенки грибов и панцирей членистоно-

гих. Мочевина также образуется в самой почве в качестве промежуточного продукта в процессе превращения азотистых органических соединений – белков и аминокислот. Продукт гидролиза мочевины – аммиак (в почвенном растворе ион аммония) – служит непосредственным источником азотного питания для высших растений [10].

Цель данной работы – изучить активность почвенных ферментов и состояние альго-циано-микологических комплексов на отдельных площадках мониторинга непосредственно после прекращения действия объекта по уничтожению ХО на территории Кировской области.

Объекты и методы

Объектами исследования были образцы почв, отобранные с нескольких площадок мониторинга на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта по хранению и уничтожению химического оружия «Марадыковский» (см. рис. 1).

При определении ферментативной активности использовались традиционные методы. Активность почвенной каталазы определяют газометрическим методом, основанном на измерении объёма кислорода, который выделяется при взаимодействии почвы с пероксидом водорода. В колбу ёмкостью 100 мл вносят 1 г почвы и 0,5 г карбоната кальция. Осторожно на дно колбы помещают стаканчик с 5 мл 3% раствора пероксида водорода. Колбу плотно закрывают пробкой с трубкой, соединённой с бюреткой. Начало опыта отмечают по секундомеру в тот момент, когда опрокидывают сосудик с пероксидом. В течение минуты встряхивают содержимое колбы. Количество выделившегося молекулярного кислорода учитывают по изменению уровня воды в бюретке. Контроль – стерилизованная сухим жаром (180 °С) почва. Активность каталазы выражают в см³ O₂, выделившегося на 1 г почвы [10].

Активность почвенной уреазы оценивали по методике, основанной на учёте количества аммиака, выделившегося в процессе ферментативного гидролиза мочевины. В колбу помещают 2 г почвы, 5 мл фосфатного буфера (рН=6,7) и 5 мл 10% раствора мочевины, инкубируют полученную смесь в течение 2 часов при температуре 30 °С. После инкубации к раствору добавляют 7,5 мл 1 н раствора хлорида калия, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр. Отбирают 1 мл фильтрата, переносят в мерную колбу объёмом 25 мл, до-

бавляют 1 мл реактива Несслера и 1 мл 50% раствора сегнетовой соли, перемешивают и добавляют дистиллированной воды. Оптическую плотность образовавшегося раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 480 нм в кюветах шириной 20 мм. Активность уреазы измеряют в мг аммиака, выделившегося на 10 г почвы в сутки [10].

В отобранных почвенных образцах определяли видовой состав водорослей и ЦБ, а также их численность. Для характеристики микоценозов определяли длину грибного мицелия и численность грибных спорул. Определение видового состава фототрофов проводили на стёклах обрастания [11]. Количественные показатели альго- и микоценозов определяли методом прямого микроскопического учёта на мазках [12].

Результаты и обсуждение

В 2015 г. было продолжено изучение активности каталазы в почвах участков, расположенных на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский». Для определения динамики изменения активности фермента был проведён анализ активности каталазы за три года мониторинга. Значения активности фермента представлены на рисунке 2.

Активность каталазы в почвах, расположенных на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский», в 2015 г. варьировала от 1,1 до 6,4 мл O₂/г почвы мин⁻¹. Как и в другие годы мониторинговых исследований, наибольшие значения активности фермента выявлены в образцах подзолистой почвы. Активность каталазы в дерново-подзолистой почве была ниже, чем в подзолистой и варьировала в диапазоне 1,1 до 3,3 мл O₂/г почвы мин⁻¹.

Изучение динамики каталазы по годам позволило выявить участки с подзолистой почвой, где активность фермента варьирует значительно. За три года исследований (2013–2015 гг.) отмечали существенное (на 30% и более) снижение каталазной активности в почвах, отобранных на участках мониторинга №№ 5, 13, 17, 18, 19, 36, 47, 59. Следует отметить, что существенное изменение активности почвенной каталазы было выявлено на данных участках и ранее. Например, за последние годы наблюдений (2011–2014 гг.) существенное варьирование активности каталазы отмечали в почвах, отобранных с участков №№ 13, 17, 18, 47.

Как и в другие годы исследований, стабильными значениями каталазной активности

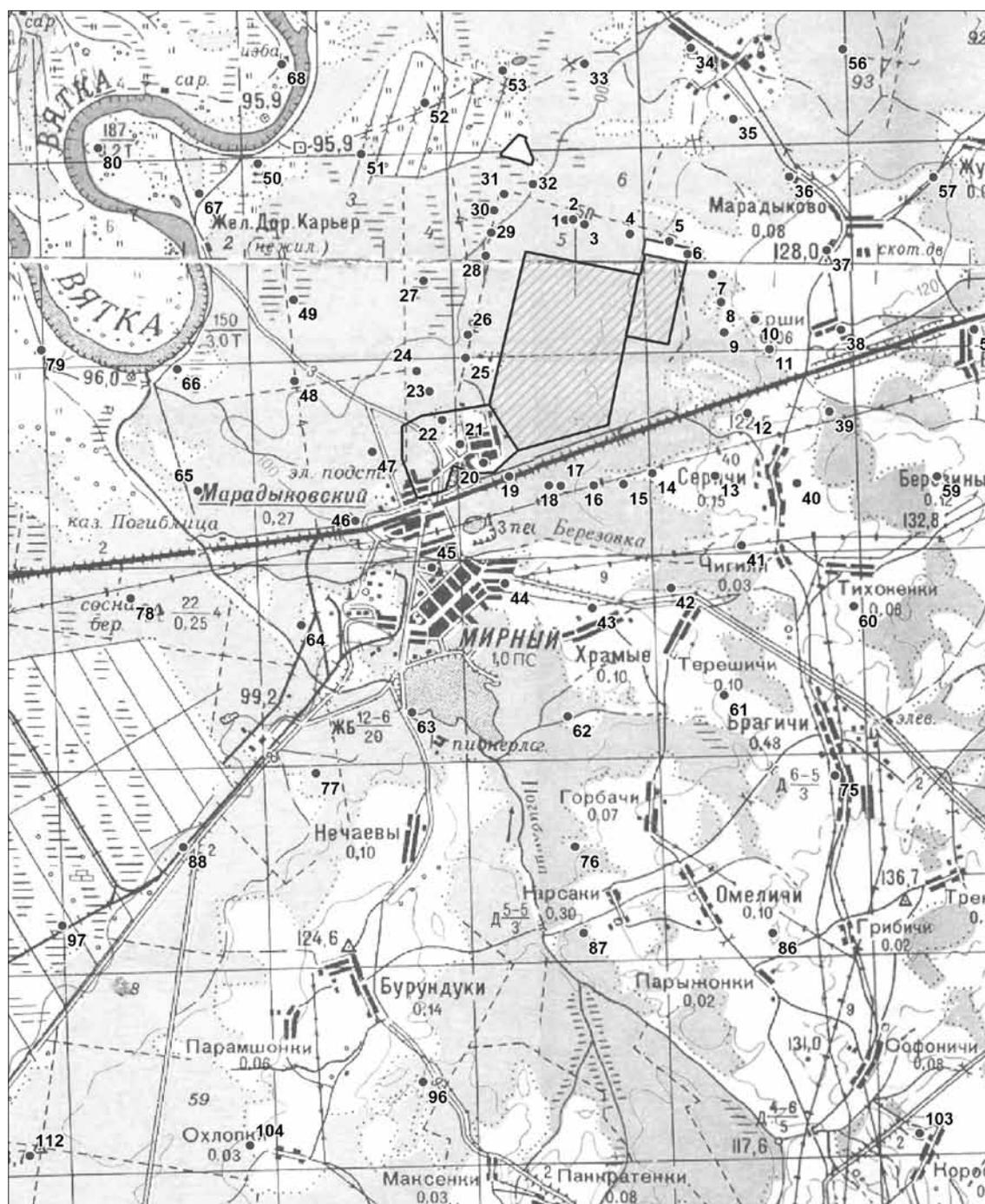


Рис. 1. Карта-схема участков мониторинга в районе объекта «Марадыковский»

в почве отличался фоновый участок № 112. В 2015 г., по сравнению с 2014 г., активность каталазы в почве снизилась, что, по-видимому, обусловлено климатическими особенностями вегетационного сезона, холодной и дождливой погодой в течение июля-августа 2015 г.

Участки с дерново-подзолистой почвой характеризовались большей стабильностью ферментативной активности (рис. 2). В 2015 г. активность каталазы в дерново-подзолистых почвах была ниже, по сравнению с 2014 г. Сходную тенденцию отмечали и для подзоли-

стых почв. Подобное уменьшение активности почвенной каталазы, возможно, связано с климатическими особенностями лета 2015 г. Снижение активности каталазы в почве отмечали на всех участках мониторинга, за исключением наиболее удаленного от ОУХО участка № 60 (рис. 2 Б).

Была изучена также активность почвенных ферментов в аллювиальных почвах, отобранных на территории СЗЗ и ЗЗМ на участках мониторинга 54 и 66 (табл. 1). Активность каталазы в аллювиальной почве была выше,

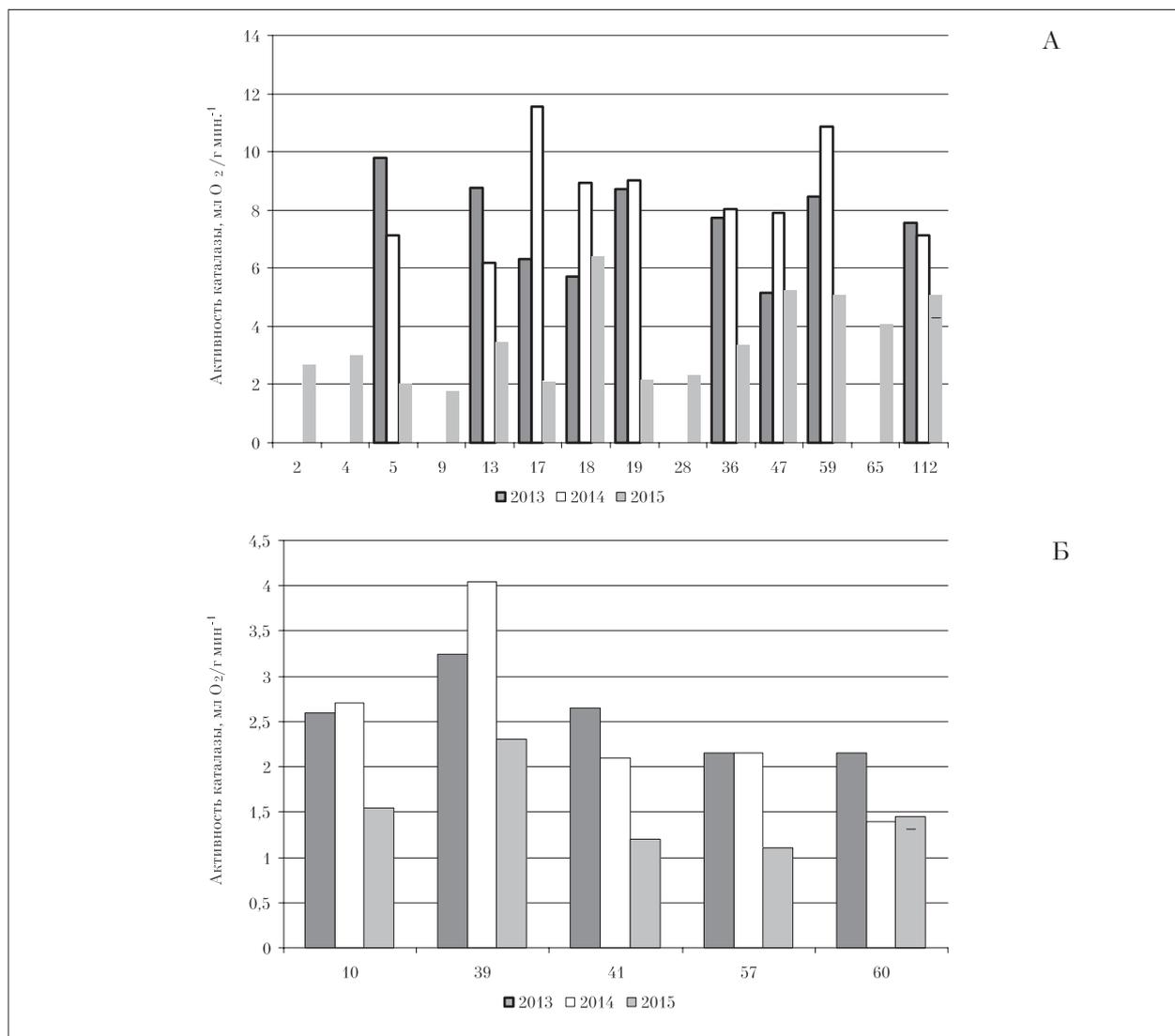


Рис. 2. Активность каталазы в почвах на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский» за 2013–2015 гг.

А – подзолистая почва, Б – дерново-подзолистая почва.

Примечание: Здесь и далее на рис. 2–3 по оси абсцисс приведены номера участков мониторинга.

Таблица 1

Активность ферментов в аллювиальных почвах, 2015 г.

Номер участка	Активность ферментов	
	каталаза, мл O ₂ /г почвы мин ⁻¹	уреаза, мг NH ₃ /10 г почвы сут ⁻¹
54	2,6±0,32	2,74±0,19
66	4,9±0,14	3,15±0,16

чем в дерново-подзолистой, что обусловлено физико-химическими и биологическими особенностями данного типа почв.

В 2015 г. продолжено изучение активности гидролитического фермента уреазы в почвах в районе объекта по хранению и уничтожению химического оружия (ОХУХО).

При сравнении данных по активности уреазы в почвах за 2013–2015 гг. исследований выявлен ряд особенностей. В подзолистых

почвах активность уреазы в 2013–2015 гг. существенно варьировала (рис. 3). В 2015 г., по сравнению с 2014 г., отмечали существенное снижение активности уреазы. Причем уменьшение активности фермента было отмечено и в почве, отобранной с фонового участка № 112, который на протяжении ряда лет отличался стабильностью активности данного фермента. Наибольшее изменение активности фермента за три года исследований (2013–2015 гг.)

выявлено в почвах, отобранных с участков мониторинга №№ 5, 18, 19, 36, 47, 59.

Активность уреазы зависит от типа почв. В подзолистых почвах активность уреазы выше, чем в дерново-подзолистой почве (рис. 4). Активность уреазы в дерново-подзолистых почвах участков мониторинга в 2015 г. варьировала в пределах 0,8–1,8 мг NH₃/10 г почвы сут⁻¹. При сравнении по годам, активность почвенной уреазы в дерново-подзолистых почвах в 2015 г. была ниже, чем в 2014 г. Значительное снижение активности фермента отмечали в почвах, отобранных на участках №№ 10, 39, 57 и 60.

При сравнении изменения активности почвенных ферментов в разных типах почвы выявлено, что дерново-подзолистые почвы, по сравнению с подзолистыми, отличаются большей стабильностью показателей. Дерново-подзолистые почвы благодаря наличию более

мощного гумусового горизонта проявляют повышенную стабильность даже в отношении таких динамичных показателей, как ферментативная активность.

Подзолистые почвы характеризуются низким содержанием гумуса и ила – веществ, обуславливающих буферную способность почв. Любые изменения, касающиеся действия и природных и антропогенных факторов, в большей степени отражаются на свойствах всех фаз подзолистой почвы, в том числе и на обилии почвенного микробного комплекса, являющегося главным источником почвенных ферментов.

Таким образом, на основании изучения динамики каталазы и уреазы по годам выявлены участки с подзолистой почвой, где активность фермента варьирует значительно: №№ 5, 18, 19, 36, 47, 59. На фоновом участке № 112, который максимально удален от ОХУ-ХО «Марадыковский», активность каталазы

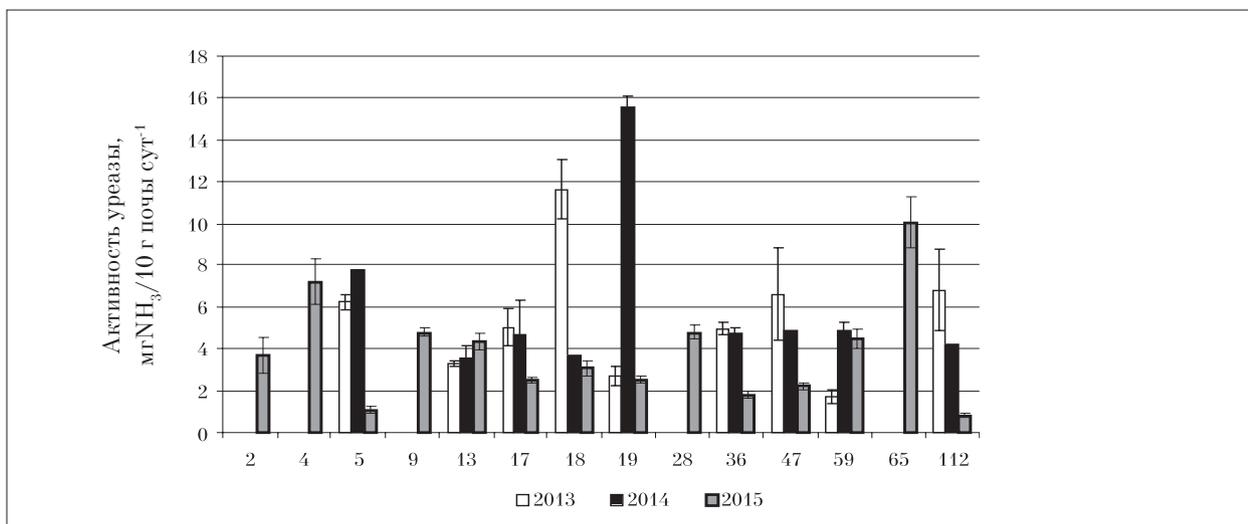


Рис. 3. Активность уреазы в подзолистых почвах, расположенных на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский» в 2013–2015 гг.

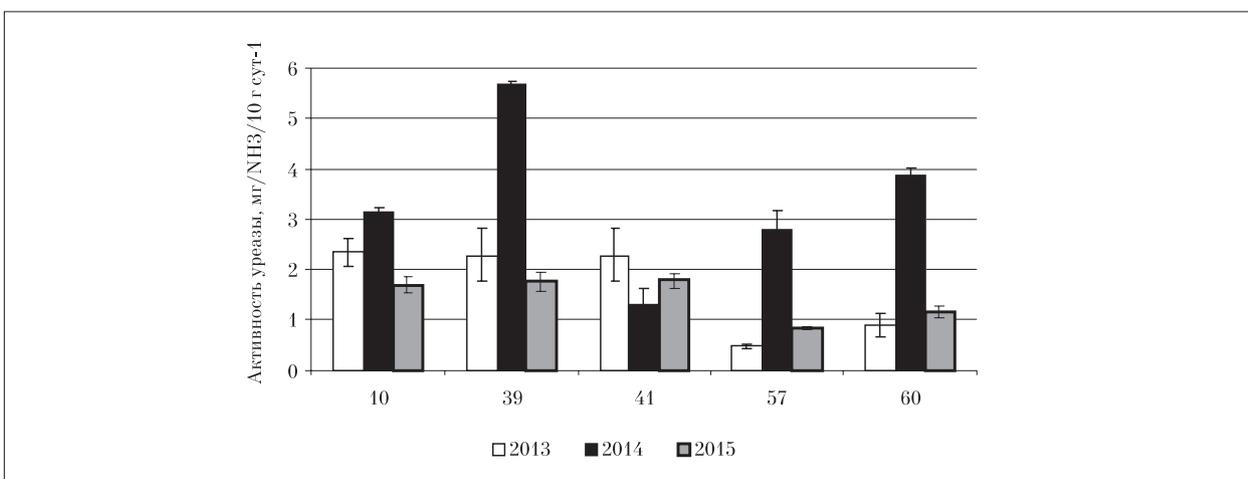


Рис. 4. Активность уреазы в дерново-подзолистых почвах, расположенных на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский» в 2013–2015 гг.

по годам стабильна, но в 2015 г. отмечали снижение ферментативной активности. Уменьшение активности почвенных ферментов, по-видимому, обусловлено климатическими особенностями вегетационного сезона 2015 г. Участки с дерново-подзолистой почвой характеризовались большей стабильностью ферментативной активности, чем с подзолистой почвой. На основании изучения динамики ферментативной активности почв за 3 года исследований выявлены участки с дерново-подзолистой почвой, где активность фермента варьирует значительно: №№ 10, 39, 57.

Для флористического анализа было взято 10 почвенных образцов, отобранных на близлежащей к объекту территории (участки №№ 10, 13, 18, 19 и 28) и на большем удалении от него (участки №№ 41, 47, 57, 59 и 112). В качестве контрольной территории был выбран участок № 112, наиболее удаленный от объекта. Участки мониторинга представлены лесными и луговыми биоценозами.

Всего на исследованных участках мониторинга выявлен 41 вид водорослей и ЦБ, в том числе: Cyanobacteria – 11; Chlorophyta – 20; Xanthophyta и Eustigmatophyta – 7; Bacillariophyta – 3. Альгофлора луговых и лесных фитоценозов имеет существенные различия в соотношении основных отделов. Согласно литературным данным, преобладающими в почвах всех типов лесов являются зелёные водоросли, иногда массового развития достигают жёлтозелёные. ЦБ и диатомовые водоросли представлены небольшим числом видов и не играют значительной роли в альгосинузиях лесных почв [13]. Исследованиями [14] установлено, что аэротехногенное загрязнение вызывает уменьшение видового разнообразия почвенных водорослей, изменение структуры ведущих семейств и родов. Наименьшее видовое разнообразие отмечено в еловых лесах (участки №№ 13, 18 и 59), где выявлены представители только зелёных водорослей и не встречены жёлтозелёные и диатомовые водоросли (табл. 2). В сосновых лесах (участки №№ 19, 28 и 112), наряду с зелёными водорослями, отмечены и представители жёлтозелёных водорослей. На участке № 112, расположенном в удалении от объекта, разнообразие жёлтозелёных и эустигматофитовых водорослей выше, чем в других лесных фитоценозах. Всего в лесных фитоценозах осенью 2015 г. было выявлено 22 вида водорослей, в том числе 17 видов из отдела Chlorophyta и 5 из отдела Xanthophyta. Выявленные виды альгофлоры отмечались в почвах данных участков и ранее [15].

В луговых биоценозах наиболее богатое видовое разнообразие и полночленная группировка альгофлоры отмечены на участке № 57: 11 видов ЦБ, зелёных водорослей 8 видов, жёлтозелёных 4 вида и диатомовых 3 вида. На участке № 10, расположенном ближе к объекту, отмечены только зелёные (6 видов) и жёлтозелёные водоросли (7 видов). Низкое видовое разнообразие альгофлоры выявлено на участке № 41.

Влияние техногенной нагрузки проявляется в уменьшении видового разнообразия альгофлоры на участках, расположенных ближе к объекту. Необходимо дальнейшее изучение и глубокий анализ характера развития почвенной альгофлоры для оценки воздействия объекта на этапе ликвидации последствий его деятельности.

Количественный учёт водорослей, ЦБ и грибов проводили, используя образцы почв, отобранные в 7 лесных фитоценозах на участках мониторинга №№ 2, 5, 9, 17, 18, 28 и 36 в сентябре 2015 г. одновременно с проведением флористического анализа и определением ферментативной активности.

Для каждого участка определены тип фитоценоза и тип почвы (табл. 3).

Альгологический количественный анализ показал, что абсолютное доминирование во всех типах почвы принадлежит одноклеточным зелёным водорослям. Их численность колеблется от 270 до 717 тыс. кл./г. Минимальные показатели зарегистрированы в таких фитоценозах, как елово-березовый лес брусничный, сосняк мертвопокровный и сосняк бруснично-зеленомошный, которые расположены на сильно- и среднеподзолистых почвах. Максимальные показатели водорослевого обилия отмечены в ельнике черничном на среднеподзолистой песчаной почве (табл. 3). Сравнивая полученные показатели с результатами количественного определения водорослей в данных фитоценозах в предыдущие годы, следует отметить, что существенных изменений в количественном статусе альгоценозов не произошло.

При анализе результатов количественного микологического анализа видно, что численность грибных фрагментов в почвах исследуемых фитоценозов колеблется от 314 до 1592 тыс./г. Минимальные показатели характерны для подзолистых почв (табл. 3). Данные значения существенно ниже показателей грибного обилия, отмеченного в предыдущие годы, когда численность грибных фрагментов в почве достигала 11 млн./г при

Видовой состав водорослей и ЦБ лесных и луговых биоценозов в почвах на территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский»

№ п/п	Виды	Участки мониторинга									
		10	13	18	19	28	41	47	57	59	112
Отдел Cyanobacteria											
1	<i>Anabaena sp.</i>								+		
2	<i>Leptolyngbya angustissima</i> (W. et G. S. West) Anagn. et Kom.								+		
3	<i>Leptolyngbya foveolarum</i> (Rabenh. et Gom.) Anagn. et Kom.								+		
4	<i>Leptolyngbya fragilis</i> (Gom.) Anagn. et Kom.								+		
5	<i>Phormidium boryanum</i> Kütz.								+		
6	<i>Phormidium formosum</i> (Bory ex Gom.) Anagn. et Kom.								+		
7	<i>Phormidium inundatum</i> Kütz.						+		+		
8	<i>Nostoc commune</i> Vauch. sen. Elenk.								+		
9	<i>Nostoc punctiforme</i> (Kütz.) Hariot								+		
10	<i>Nostoc lnickia</i> (Roth) Born. Et Flah. f. <i>linckia</i>								+		
11	<i>Oscillatoria sp.</i>								+		
Отдел Chlorophyta											
12	<i>Actinochloris sphaerica</i> Korsch.							+			
13	<i>Bracteacoccus minor</i> (Chodat) Petrova	+			+			+		+	+
14	<i>Chlamydomonas conversa</i> Korsch.					+					+
15	<i>Chlamydomonas gloeogama</i> Korsch. in Pascher var. <i>gloeogama</i>	+	+	+		+	+	+	+	+	+
16	<i>Chlamydomonas oblongella</i> Lund					+					
17	<i>Chlamydomonas pertusa</i> Chod.	+									
18	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> Dang.		+								
19	<i>Chlorococcum infusionum</i> (Scharnk) Menegh.	+	+	+	+	+	+		+	+	
20	<i>Chlorella vulgaris</i> Beijer. var. <i>vulgaris</i>			+					+		
21	<i>Cylindrocystis crassa</i> De Bary								+		
22	<i>Coccomyxa confluens</i>				+			+			
23	<i>Cosmarium anceps</i> Lund.								+		
24	<i>Gongrosira debaryana</i> Rabenh.	+	+						+		
25	<i>Klebsormidium flaccidum</i> Kütz. Silva et al.								+		
26	<i>Klebsormidium dissecta</i> Korsch.				+						
27	<i>Klebsormidium nitens</i> (Minegh. in Kütz.) Lokh.				+	+	+		+		
28	<i>Penium borgeanum</i> Skuja					+					+
29	<i>Pseudococcomyxa simplex</i> (Mainx) Fott	+		+	+	+	+			+	+
30	<i>Stichococcus minor</i> Näg.				+						
31	<i>Tetracystis sp.</i>		+			+					
Отдел Bacillariophyta											
32	<i>Pinnularia borealis</i> Ehr.								+		
33	<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grun. in Cleve et Grun.								+		
34	<i>Luticola mutica</i> (Kütz.) Mann in Round et al.								+		
Отдел Eustigmatophyta											
35	<i>Eustigmatos magnus</i> (B. Petersen) Hibberd	+			+		+	+	+		+
36	<i>Vischeria aculeate</i> Pasch.	+									
37	<i>Vischeria helvetica</i> (Vischer et Pasch.) Hibberd	+									
Отдел Xanthophyta											
38	<i>Botrydiopsis arhiza</i> Borzi	+									+
39	<i>Botrydiopsis eriensis</i> Snow	+							+		+
40	<i>Pleurochloris commutata</i> Pasch.	+							+		+
41	<i>Pleurochloris pyrenoidosa</i> Pasch.	+			+	+					+

Таблица 3

Численность водорослей и микроскопических грибов в почвах лесных фитоценозов

№ участка	Фитоценоз	Тип почвы	Численность водорослей, тыс. клеток/г	Численность грибов, тыс. фрагментов/г
2	Елово-березовый лес брусничный	Сильнопodzолистая, песчаная	282±7	1592±375
5	Елово-березовый лес чернично-мёртвопокровный	Среднеpodzолистая, песчаная	462±18	1175±47
9	Сосняк мёртвопокровный	Среднеpodzолистая, песчаная	270±28	474±15
17	Ельник черничный с вейником	Среднеpodzолистая, песчаная	717±25	1549±312
18	Сосняк бруснично-зеленомошный с вейником	Среднеpodzолистая, песчаная	432±50	1000±175
28	Сосняк чернично-брусничный с вейником	Среднеpodzолистая, песчаная	282±25	1332±225
36	Елово-березовый лес мёртвопокровный	Сильнопodzолистая супесчаная	432±115	1049±190

Таблица 4

Длина грибного мицелия и структура популяций грибов в сильнопodzолистой лесной почве, 2015 г.

№ участка	Длина мицелия, м/г			Структура популяций, %	
	бесцветный	окрашенный	общая	бесцветный мицелий	окрашенный мицелий
2	640	1192	1822	34,9	65,1
5	400	468	868	46,1	53,9
9	296	514	810	36,5	63,5
17	294	459	753	39,0	61,0
18	176	284	460	38,3	61,7
28	175	386	563	31,1	68,9
36	166	268	434	38,2	61,8

минимальных показателях не менее 500 тыс. фрагментов мицелия в 1 г.

Ещё одним доказательством деструкционной активности грибов в почве является длина их мицелия, которая может достигать нескольких километров в 1 г почвы. Например, в podzолистой песчаной почве под сосняком в 2007 г. нами зафиксирована длина мицелия до 3 км/г [5]. В исследованиях 2015 г. подобной величины обнаружено не было, хотя максимальный показатель этой величины близок 2 км/г в сильно podzолистой почве под елово-березовым лесом (табл. 4). На других участках, под другими фитоценозами длина мицелия колебалась в пределах от 434 до 868 м/г почвы.

Анализ структуры грибных популяций показывает, что доминирование в исследуемых почвах принадлежит окрашенным (меланизированным) микромицетам, которые могут составлять до 54–69% и вносят большой вклад в процессы гумификации почв.

Таким образом, исследования, проводимые более десяти лет в лесных фитоценозах на участках мониторинга территории СЗЗ и ЗЗМ объекта «Марадыковский», позволяют оценить количественный вклад микроскопических водорослей и грибов в жизнь почвы как достаточно стабильный с определёнными колебаниями показателей численности клеток водорослей, фрагментов и длины мицелия в различные годы. Однако минимальные величины, зафиксированные в 2015 г., не опускаются ниже минимального пула водорослей и микромицетов, зарегистрированных в другие годы исследований.

Работа выполнена в рамках Госзадания по проекту № 863 (2016 г.).

Работа выполнена в рамках НИР «Оценка последствий антропогенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» (номер государственной регистрации 115020310080), включенных в государственное задание ИБ Коми НЦ УРО РАН на 2016 г.

Литература

1. Евдокимова Г.А. Почвенная микробиота как фактор устойчивости почв к загрязнению // Теоретическая и прикладная экология, 2014. № 2. С. 17–24.
2. Биологический мониторинг природно-техно-генных систем / Под ред. Т.Я. Ашихминой, Н.М. Ала-лыкиной. Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2011. 388 с.
3. Домрачева Л.И., Ашихмина Т.Я., Дабах Е.В., Кондакова Л.В., Кантор Г.Я., Огородникова С.Ю., Вараксина А.И. Микробиологические аспекты в экологическом мониторинге почв в районе объекта хранения химического оружия // Экология и биология почв: проблемы диагностики и индикации. Матер. междунар. научн. конф. Ростов-на-Дону. 2006. С. 158–161.
4. Ашихмина Т.Я., Домрачева Л.П., Домнина Е.А., Кантор Г.Я., Кочурова Т.П., 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 «Марадьковский» Кировской области // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 4. С. 32–38.
5. Домрачева Л.И., Кондакова Л.В. Микромицеты лесных почв – количественная характеристика // Проблемы лесной фитопатологии и микологии: Сб. материалов 7 междунар. конф. г. Пермь. 7–13 сентября 2009 г. Пермь, 2009. С. 58–60.
6. Домрачева Л.И., Ашихмина Т.Я., Кондакова Л.В., Дабах Е.В., Елькина Т.С. Сравнительный анализ специфичности почвенных альго-микологических комплексов в зоне действия объекта хранения и уничтожения химического оружия «Марадьковский» // Теоретическая и прикладная экология. 2012. № 4. С. 73–78.
7. Кондакова Л.В., Домрачева Л.И., Огородникова С.Ю., Олькова А.С., Кудряшов Н.А., Ашихмина Т.Я. Биоиндикационные и биотестовые реакции организмов на действие метилфосфонатов и пирофосфата натрия // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 63–69.
8. Ашихмина Т.Я., Товстик Е.В., Огородникова С.Ю., Широких И.Г. Изучение реакций почвенных актиномицетов на отдельные продукты деструкции химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 70–84.
9. Галстян А.Ш. Ферментативная диагностика почв // Проблемы и методы биологической диагностики и индикации почв. Труды Всесоюзного совещания. Изд-во МГУ, 1980. С. 110–121.
10. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 252 с.
11. Штина Э.А., Голлербах М.М. Экология почвенных водорослей. М.: Наука, 1976. 144 с.
12. Домрачевы Л.И. «Цветение» почвы и закономерности его развития: Монография. Сыктывкар, 2005. 336 с. (Коми научный центр УрО РАН).
13. Алексахина Т.И., Штина Э.А. Почвенные водоросли лесных биогеоценозов. М.: Наука, 1984. 149 с.
14. Новаковская И.В., Патова Е.Н. Почвенные водоросли еловых лесов и их изменения в условиях аэротехногенного загрязнения. Сыктывкар, 2011. 128 с.
15. Кондакова Л. В. Альго-цианобактериальная флора и особенности её развития в антропогенно нарушенных почвах (на примере почв подзоны южной тайги): Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Сыктывкар, 2012. 34 с.

References

1. Evdokimova G.A. Soil microbiota as a factor of soil resistance to pollution // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 2. P. 17–24 (in Russian).
2. Biological monitoring of natural and man-made systems / Eds. T.Ya. Ashikhmina, N.M. Alalykina. Syktyvkar: Komi nauchnyy tsentr UrO RAN, 2011. 388 p. (in Russian).
3. Domracheva L.I., Ashikhmina T.Ya., Dabakh Ye.V., Kondakova L.V., Kantor G.Ya., Ogorodnikova S.Yu., Varaksina A.I. Microbiological aspects of environmental monitoring of soils in the area of a chemical weapons storage facility // Ekologiya i biologiya pochv: problemy diagnostiki i indikatsii. Mater. mezhdunar. nauchn. konf. Rostov-na-Donu. 2006. P. 158–161 (in Russian).
4. Ashikhmina T.Ya., Domracheva L.P., Domnina Ye.A., Kantor G.Ya., Kochurova T.P., Kondakova L.V., Ogorodnikova S.Yu., Olkova A.S., Panfilova I.V. Biological monitoring of environmental components in the system area of the chemical weapons storage and destruction facility «Maradykovskiy», Kirov region // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2008. № 4. P. 32–38 (in Russian).
5. Domracheva L.I., Kondakova L.V. Micromycetes of forest soils – quantitative characteristic // Problemy lesnoy fitopatologii i mikologii: Sb. materialov 7 mezhdunar. konf. g. Perm. 7–13 sentyabrya 2009 g. Perm, 2009. P. 58–60 (in Russian).
6. Domracheva L.I., Ashikhmina T.Ya., Kondakova L.V., Dabakh Ye.V., Yelkina T.S. Comparative analysis of specific soil algo-mycological complexes in the zone of chemical weapons storage and destruction facility «Maradykovskiy» // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2012. № 4. P. 73–78 (in Russian).
7. Kondakova L.V., Domracheva L.I., Ogorodnikova S.Yu., Olkova A.S., Kudryashov N.A., Ashikhmina T.Ya. Bioindicative and biotesting reaction of organisms to methylphosphonate and sodium pyrophosphate // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 4. P. 63–69 (in Russian).
8. Ashikhmina T.Ya., Tovstik Ye.V., Ogorodnikova S.Yu., Shirokikh I.G. Studying the reactions of soil actinomycetes into separate degradation products of chemical weapons // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 4. P. 70–84 (in Russian).
9. Galstyan A.Sh. Enzymatic soil diagnostics // Problemy i metody biologicheskoy diagnostiki i indikatsii pochv. Trudy Vsesoyuznogo soveshchaniya. Izd-vo MGU, 1980. P. 110–121 (in Russian).
10. Khaziyev F.Kh. Methods of soil enzymology. M.: Nauka, 2005. 252 p. (in Russian).
11. Shtina E.A., Gollerbakh M.M. Ecology of soil algae. M.: Nauka, 1976. 144 p. (in Russian).
12. Domracheva L.I. Soil «Flowering» and the laws of its development: Monograph. Syktyvkar, 2005. 336 p. (Komi nauchnyy tsentr UrO RAN) (in Russian).
13. Aleksakhina T.I., Shtina E.A. Soil algae forest ecosystems. M.: Nauka, 1984. 149 p. (in Russian).
14. Novakovskaya I.V., Patova Ye.N. Soil algae spruce forests and its change in conditions of environmental contamination. Syktyvkar, 2011. 128 p. (in Russian).
15. Kondakova L.V. Algo-cyanobacterial flora and special ways of its development in anthropogenically disturbed soils (by the example of soils of the southern taiga subzone): Avtoref. dis. ... d-ra biol. nauk. Syktyvkar, 2012. 34 p. (in Russian).

УДК 623.459.8 + 543/545

**Титриметрическое определение массовой доли основного вещества
в стандартных образцах состава токсичных химических веществ
и продуктов их деструкции**

© 2016. С. Н. Кобцов¹, к. х. н., н. с., С. Н. Штыков², д. х. н., профессор,
В. Г. Мандыч¹, к. т. н., профессор, первый заместитель начальника,
И. Х. Ильясов¹, к. х. н., с. н. с., И. Н. Исаев¹, к. х. н., доцент,
начальник научно-исследовательского отдела, Д. С. Дубровский¹, м. н. с.,

¹ Федеральное управление по безопасному хранению
и уничтожению химического оружия,

115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

² Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83,

e-mail: stask@bk.ru, fubhuho@mail.ru

Для метрологической аттестации государственных стандартных образцов состава токсичных химических веществ и продуктов их деструкции необходимы надёжные методики определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах этих соединений, позволяющие получать правильные и прецизионные результаты.

Анализ методик определения массовой доли основного вещества в токсичных химических веществах и в продуктах их деструкции и изучение протекающих при этом химических процессов показали, что все рассмотренные методики основаны на принципах кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования. Это является источником погрешностей, обусловленных как индивидуальными особенностями оператора, так и не совсем адекватным подбором химического индикатора, а в некоторых случаях – необходимостью применять в ходе одного определения несколько химических индикаторов. Указанные недостатки позволяют устранить применение автоматического потенциометрического титратора.

На объектах по уничтожению химического оружия титриметрия используется при контроле значения массовой доли основного вещества в боевых веществах до начала уничтожения, а также может быть применена с целью проверки качества поставляемых государственных стандартных образцов состава токсичных химикатов и продуктов их деструкции в случае отклонения каких-либо характеристик или при продлении срока годности после его окончания.

Всё это предполагает перспективность внедрения автоматических потенциометрических титраторов в аналитические лаборатории объектов по уничтожению химического оружия взамен визуального индикаторного титрования.

Ключевые слова: стандартный образец, титриметрия, токсичные химические вещества.

**Titrimetric determination of basic substance mass fraction
in standard samples of toxic chemicals
and their degradation products**

S. N. Kobtsov¹, S. N. Shtykov², V. G. Mandych¹,
I. Kh. Ilyasov¹, I. N. Isaev¹, D. S. Dubrovsky¹,

¹ Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487

² Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky,
83 Astrakhanskaya St., Saratov, Russia, 410012,

e-mail: stask@bk.ru, fubhuho@mail.ru

Meteorological qualification state samples of the content of toxic substances and their destruction products requires reliable methods of determining mass fraction of the basic substance in standard samples of these compositions, which would contribute to getting correct and presentable results.

The analysis of the methods of determining mass fraction of the basic substance in toxic substances and in their destruction products and the research of chemistry has shown that all the methods under research are based on acid-base and oxidation-reduction testing, which leads to errors caused by either individual features of the operator or not quite adequate choice of the chemical indicator, sometimes several chemical indicators are required at a time. The above-mentioned failures could be improved using an automatic potentiometric titrator.

At chemical weapons destruction facilities titrimetry is used for control over the mass fraction of the basic substance in the munitions before the process of destruction; it also can be used in quality control over the supplied state standard samples of toxic chemicals contents and their destruction products in case of deviations in some characteristics, as well as in case of prolongation of expiration dating period after its termination.

So that replacing visual indicator testing with automatic potentiometric titrometers in analytical laboratories of chemical weapons destruction facilities is a progressive step.

Keywords: standard sample, titration, toxic chemical.

Создание государственных стандартных образцов (ГСО) продуктов деструкции токсичных химикатов (ТХ) с известным содержанием массовой доли основного вещества вызвано потребностью в научно-техническом и методическом сопровождении работ на объектах по уничтожению химического оружия. Такие работы включают обеспечение единства измерений при калибровке и градуировке средств измерений, контроле метрологических характеристик анализа, разработке и аттестации методик измерений, проведении межлабораторных сравнительных испытаний при уничтожении химического оружия, а также аналитических задач по химико-аналитическому контролю состояния окружающей среды вблизи объектов по хранению и уничтожению химического оружия [1–7].

В свою очередь для метрологической аттестации ГСО состава токсичных химикатов (ТХ) и продуктов их деструкции необходимы надёжные методики определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах этих соединений, позволяющие получать правильные и прецизионные результаты [2, 6, 7]. В настоящее время в целях метрологического обеспечения процесса безопасного хранения и уничтожения химического оружия в Российской Федерации разработаны и изготавливаются ГСО состава ТХ и продуктов их деструкции, перечень которых представлен в таблице 1 [6, 7]. Аттестованное значение ГСО состава ТХ и продуктов их деструкции, которым является массовая доля основного вещества, устанавливается по результатам титриметрических методик измерений, представленных в таблице 2. Данные методики измерений являются аттестованными и внесены в Государственный реестр (Раздел «1-ХО»).

Анализ методик определения массовой доли основного вещества в ТХ и в продуктах их деструкции и изучение протекающих при этом химических процессов показали, что все рассмотренные методики основаны на принципах кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования. При этом точку эквивалентности фиксируют визуально, либо по изменению окраски химических ин-

дикаторов, либо путём самоиндикации. Это является источником погрешностей, обусловленных как индивидуальными особенностями оператора, так и не совсем адекватным подбором химического индикатора, а в некоторых случаях необходимостью применять в ходе одного определения несколько химических индикаторов. Указанные недостатки, по нашему мнению, позволяют устранить применение автоматического потенциометрического титратора [7, 8].

Автоматический потенциометрический титратор с компьютерным интерфейсом позволяет контролировать процесс от начала до конца титрования и, в случае отклонения химической реакции от ожидаемой стандартной схемы, способствует обнаружению и установлению причины данного явления. Такими причинами могут являться недоброкачественные реактивы, недостаточно чистая посуда, нарушение заданного режима титрования и т. д.

Из всего многообразия электродов для потенциометрического титрования достаточно применения всего трёх – стеклянного, хлоридсеребряного и платинового, полностью перекрывающих весь диапазон сред, в которых проводятся известные титриметрические определения массовой доли основного вещества в ТХ и в продуктах их деструкции. Наличие у автоматических потенциометрических титраторов плунжерного насоса увеличивает точность измерения объёма, пошедшего на титрование пробы, позволяет значительно увеличить дискретность данных и количественно контролировать весь процесс титрования, что служит основой правильной интерпретации результата анализа.

Кроме того, автоматический потенциометрический титратор может быть использован непосредственно как для измерения объёма титранта пошедшего на реакцию, так и для одновременного нахождения некоторых физико-химических характеристик титруемых веществ, например констант протолитических равновесий, данные о которых, ввиду специфики исследуемых соединений, в открытой литературе часто отсутствуют. Вид кривой титрования позволяет дать теоретическое обо-

Таблица 1

Общая характеристика стандартных образцов состава ТХ и продуктов их деструкции

№ п/п	Наименование ГСО состава	Номер ГСО	Интервал аттестованного значения СО (массовая доля основного вещества), % масс.	Погрешность определения аттестованного значения (P=0,95), %	Документ, утверждающий тип ГСО	Срок годности экземпляра ГСО или периодичность контроля, мес.
1	Аналог вещества V _x (О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино-этилметилтио)фосфонат)	8249-2004	91,0–95,0	1,0	3819	6
2	Зарин (О-изопропилметилфторфосфонат)	8246-2003	91,0–99,0	1,0	3521	6
3	Зоман (О-пинаколилметилфторфосфонат)	8247-2003	91,0–99,0	1,0	3522	6
4	Иприт (бис-2-хлорэтил-сульфид)	8248-2003	91,0–99,0	1,0	3523	6
5	Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)	8245-2003	91,0–99,0	1,0	3520	6
6	Метилфосфовая кислота	8810-2006	91,0–98,0	1,0	2077	6
7	О-изопропилметилфосфонат	8812-2006	91,0–98,0	1,0	2079	6
8	О-изобутилметилфосфонат	8811-2006	91,0–98,0	1,0	2078	6
9	О-пинаколилметилфосфонат	8813-2006	91,0–98,0	1,0	2080	6
10	О-метил-О-изобутилметилфосфонат	8765-2006	91,0–98,0	1,0	2076	12
11	Продукт деструкции вещества типа V _x O ₃ -диизобутилметилфосфонат	8250-2004	91,0–97,0	1,0	3820	6
12	Диизобутилдиметилпирофосфонат	8907-2007	91,0–99,0	1,0	3524	6
13	Тиодигликоль (2,2-диоксидиэтилсульфид)	8814-2006	91,0–98,0	1,0	2081	6
14	Оксид люизита (2-хлорвиниларсиноксид)	8674-2005	91,0–97,0	1,0	4276	6
15	β-хлорвиниларсоновая кислота	8675-2005	91,0–98,0	1,0	4277	6
16	N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан	8908-2007	91,0–99,0	1,0	3525	6

Таблица 2

Общая характеристика методик измерений, предназначенных для аттестации ГСО состава ТХ и продуктов их деструкции

№ п/п	Наименование ГСО состава	Методика измерений, используемая при аттестации ГСО	Диапазон измерений, % масс.
1	Аналог вещества V _x (О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино-эпилметилтио)фосфонат)	031-05-155-05 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в продукте типа V _x титриметрическим методом»	80,0–95,0
2	Зарин (О-изопропилметилфторфосфонат)	031-05-022-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в техническом продукте зарина титриметрическим методом»	85,0–95,0
3	Зоман (О-пинаколилметилфторфосфонат)	031-05-023-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в техническом продукте зомана титриметрическим методом»	80,0–95,0
4	Иприт (бис-2-хлорэтил-сульфид)	031-02-042-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в техническом иприте титриметрическим методом»	80,0–98,0
5	Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)	031-05-280-08 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в люизите»	60,0–95,0
6	Метилфосфовая кислота	031-05-198-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в метилфосфоновой кислоте титриметрическим методом»	91,0–98,0
7	О-изопропилметилфосфонат	031-05-200-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-изопропилметилфосфонате титриметрическим методом»	91,0–99,5
8	О-изобутилметилфосфонат	031-05-199-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-изобутилметилфосфонате титриметрическим методом»	91,0–99,5
9	О-пинаколилметилфосфонат	031-05-201-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-пинаколилметилфосфонате титриметрическим методом»	91,0–99,0
10	О-метил-О-изобутилметилфосфонат	031-05-191-05 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-метил-О'-изобутилметилфосфонате титриметрическим методом»	90,0–98,0
11	Продукт деструкции вещества типа V _x O, O'-дизобутилметилфосфонат	031-05-116-2013 «Методика измерений массовой доли основного вещества в О, O'-дизобутилметилфосфонате»	91,0–99,0
12	Дизобутилдиметилпирофосфонат	031-05-228-07 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в дизобутилдиметилпирофосфонате титриметрическим методом»	91,0–99,0
13	Тиодигликоль (2,2-диоксидиэтилсульфид)	031-05-202-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в тиодигликоле титриметрическим методом»	86,0–99,0
14	Оксид люизита (2-хлорвиниларсиноксид)	031-05-084-05 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества 2-хлорвиниларсиноксида титриметрическим методом»	90,0–98,0
15	β-хлорвиниларсоновая кислота	031-05-085-05 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества 2-хлорвиниларсоновой кислоты титриметрическим методом»	91,0–99,0
16	N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан	031-05-227-07 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в N,N-диэтиламиноэтилмеркаптани титриметрическим методом»	91,0–99,0

снование режимов титрования и определить оптимальные условия проведения анализа. В то же время, знание константы диссоциации вещества позволяет рассчитать диапазон, в котором будет находиться точка эквивалентности данного кислотно-основного титрования, и тем самым обосновать применение того или иного химического индикатора при визуальном титровании [7].

На рисунке в виде простейшей блок-схемы представлена процедура оценки возможности применения различных вариантов автоматического потенциометрического титратора при

разработке методик титриметрического определения массовой доли основного вещества в токсичных химикатах и в продуктах их деструкции. При этом предлагается применение двух типов химических реакций – кислотно-основных и окислительно-восстановительных, реализуемых автоматическим потенциометрическим титратором в комплекте со стеклянным, хлоридсеребряным и платиновым электродами.

На первом этапе проводится анализ химической структуры токсичного химиката или продукта его деструкции на наличие в моле-

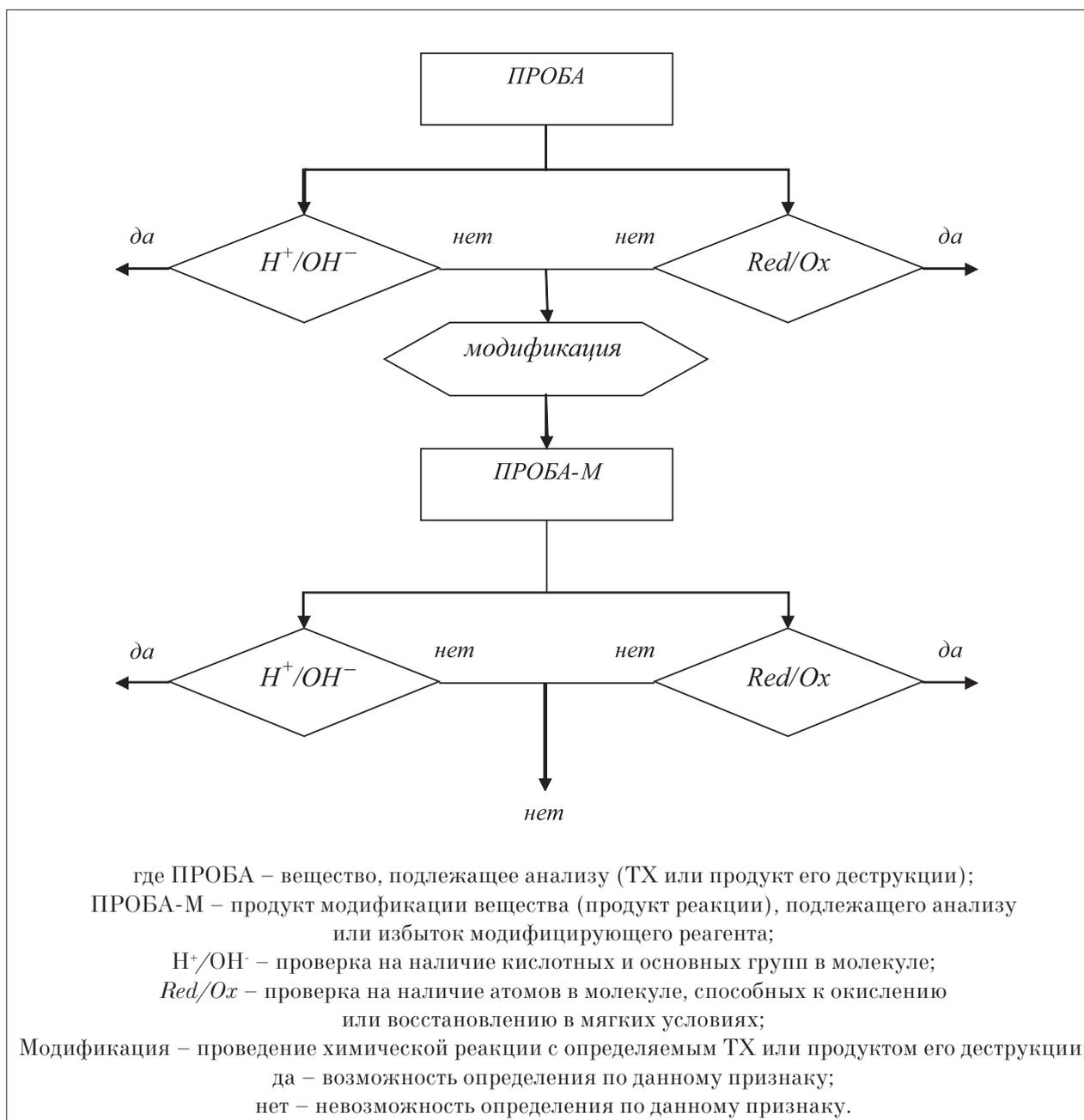


Рис. Блок-схема проведения автоматического потенциометрического титрования при разработке методик определения массовой доли основного вещества в токсичных химикатах и в продуктах их деструкции

куле функциональных групп и атомов. Выявляются кислотные или основные группы, а также атомы, окисление, либо восстановление которых также может быть использовано при проведении титриметрического определения. Если такие группы и/или атомы присутствуют, то рассматривается возможность разработки методики определения массовой доли основного вещества в токсичном химикате или в продукте его деструкции.

Если на первом этапе получен отрицательный результат, то на втором этапе оценивается возможность предварительной модификации определяемого ТХ или продукта его деструкции соответствующим реагентом, которая приведёт, как минимум, к одному из следующих вариантов, позволяющих провести количественные измерения:

- модификация молекулы ТХ или продукта его деструкции, придающая ему новые химические свойства;
- образование нового соединения, эквивалентного количеству определяемого вещества, но не содержащего остаток структуры ТХ или продукта его деструкции (титрование заместителя);
- добавление избытка титранта (модифицирующего реагента), который далее титруется вторым стандартным раствором (метод обратного титрования).

С учётом предложенного подхода, основанного на прямом титровании ТХ или продукта его деструкции, разработаны методики определения массовой доли основного вещества в метилфосфоновой кислоте (МФК), О-изопропилметилфосфонате, О-изобутилметилфосфонате, О-пинаколилметилфосфонате потенциометрическим методом [9]. Показано, что возможно прямое титрование данных соединений стандарт-титром гидроксида натрия, при этом МФК целесообразно титровать по первой ступени диссоциации, что сокращает время определения и увеличивает его точность.

С использованием экспериментально полученных констант диссоциации данных соединений дано обоснование выбора индикатора для визуального кислотно-основного титрования государственных стандартных образцов состава МФК и алкилметилфосфонатов. Также установлена возможность определения массовой доли основного вещества в диалкиловых эфирах МФК при предварительном гидролизе этих соединений в присутствии галоидводородных кислот в МФК и титровании МФК по МВИ 031-05-198-06.

На объектах по уничтожению химического оружия титриметрия используется при контроле значения массовой доли основного вещества в боевых веществах до начала уничтожения, а также может быть применена с целью проверки качества поставляемых государственных стандартных образцов состава токсичных химикатов и продуктов их деструкции в случае отклонения каких-либо характеристик (изменение цвета, образование осадка и т. д.) и/или при продлении срока годности после его окончания. Всё это предполагает перспективность внедрения автоматических потенциометрических титраторов в аналитические лаборатории объектов по уничтожению химического оружия взамен визуального индикаторного титрования.

Литература

1. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Зубрилин В.П., Назаров В.Д., Загребин Е.М. Проблемные вопросы метрологического обеспечения уничтожения химического оружия // Рос. хим. журнал. 2002. Т. 46. № 6. С. 4–10.
2. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Загребин Е.М., Памфилов С.О. Разработка и использование в системах химико-аналитического контроля объектов по уничтожению химического оружия государственных стандартных образцов токсичных химикатов и продуктов их деструкции // Рос. хим. журнал. 2007. Т. 51. № 2. С. 118–121.
3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Элькин Г.И. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия – основа безопасности химического разоружения в Российской Федерации. М., 2010. 174 с.
4. Ашихмина Т.Я. Научно-методологические основы системы 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. Комплексный экологический мониторинг объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2002. 544 с.
6. Новиков С.В. Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия // Рос. хим. журнал. 2007. Т. 51. № 2. С. 109.
7. Штыков С.Н., Кобцов С.Н., Ильясов И.Х., Исаев И.Н., Дубровский Д.С., Язынин С.В. Государственные стандартные образцы состава токсичных химикатов и продуктов их детоксикации в системе экологического контроля и мониторинга объектов по уничтожению химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 4. С. 57–62.
8. Кобцов С.Н., Куранов Г.Н., Штыков С.Н., Давыдова В.Н., Денисов С.Н., Зеленикин Д.В. Определе-

ние массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава О-алкилметилфосфонатов методом потенциометрического титрования // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 12. С. 65–70.

9. Патент РФ № 2354661, 2009, RU 2 354 661 C1.

References

1. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Zubrilin V.P., Nazarov V.D., Zagrebina Ye.M. Problematic issues of metrological support of chemical weapons destruction // Ros. khim. zhurnal. 2002. Т. 46. № 6. P. 4–10 (in Russian).

2. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Zagrebina Ye.M., Pamfilov S.O. Development and use of state standard samples of toxic chemicals and their degradation products in the systems of chemical and analytical control over chemical weapons destruction facilities // Ros. khim. zhurnal. 2007. Т. 51. № 2. P. 118–121 (in Russian).

3. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Elkin G.I. Metrological support of chemical weapons destruction as the basis of the safety of chemical disarmament in the Russian Federation. M., 2010. 174 p. (in Russian).

4. Ashikhmina T.Ya. Scientific and methodological basis of the system of integrated environmental monitoring

in the area of chemical weapons storage and destruction facilities // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2007. № 2. P. 23–34 (in Russian).

5. Ashikhmina T.Ya. Comprehensive environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction facilities. Kirov: Vyatka, 2002. 544 p. (in Russian).

6. Novikov S.V. Analytical support of works on chemical weapons destruction // Ros. khim. zhurnal. 2007. Т. 51. № 2. P. 109 (in Russian).

7. Shtykov S.N., Kobtsov S.N., Ilyasov I.Kh., Isayev I.N., Dubrovskiy D.S., Yazynin S.V. State standard samples of composition of toxic chemicals and products of their detoxification in the system of environmental control and monitoring of chemical weapons destruction facilities // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2011. № 4. P. 57–62 (in Russian).

8. Kobtsov S.N., Kuranov G.N., Shtykov S.N., Davydova V.N., Denisov S.N., Zelenikin D.V. Determination of mass fraction of the basic substance in reference materials of composition of O-alkylmethylphosphonates by potentiometric titration // Zavodsk. lab. Diagnostika materialov. 2011. Т. 77. № 12. P. 65–70 (in Russian).

9. Patent RF № 2354661, 2009, RU 2 354 661 C1 (in Russian).

**Разработка нового методического подхода
к идентификации отравляющих веществ
при утилизации боеприпасов сложной конструкции
на российских объектах по уничтожению химического оружия**

© 2016. А. Ю. Кармишин, к. т. н., доцент, начальник НИЦ, Т. В. Воробьёв, к. х. н., доцент, начальник управления, М. А. Голышев, с. н. с., А. Ю. Исаева, к. б. н., м. н. с., Научно-исследовательский центр Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а
e-mail: fubhuho@mail.ru

Рассмотрены результаты теоретических исследований и проведенных экспериментов, на основе которых были разработаны требования к методическому подходу идентификации зомана применительно к технологическому процессу уничтожения боеприпасов сложной конструкции с учетом действующих требований Конвенции о запрещении химического оружия. Научно обоснованы критерии применения параметров хроматографического разделения химических соединений, выбранных в качестве веществ-маркеров, подтверждающих факт уничтожения зомана, содержащегося в боеприпасах сложной конструкции с учётом действующих на российских объектах по уничтожению химического оружия правил постоянного мониторинга и контроля процесса уничтожения токсичных химических веществ со стороны международных инспекционных групп Организации по запрещению химического оружия. Исследованы закономерности хроматографического разделения химических соединений, выбранных в качестве веществ-маркеров, подтверждающих факт уничтожения зомана в боеприпасах сложной конструкции. Использование в качестве растворителя хлористого метилена позволило выделить в виде индивидуальных пиков все необходимые анализируемые соединения с высокими интенсивностями сигналов, что обеспечило высокую вероятность их правильного определения. Полученные результаты позволяют достоверно определить зоман в пробах реакционной массы по совокупности характерных продуктов его деструкции и подтвердить типа уничтожаемого отравляющего вещества в рамках соблюдения обязательных процедур Конвенции о запрещении химического оружия применительно к технологическому процессу уничтожения боеприпасов сложной конструкции.

Ключевые слова: идентификация, уничтожение химического оружия, отравляющее вещество, реакционная масса, анализ.

**Development of new methodical approach to identification
of toxic agents at utilization of complex design ammunition
at the Russian facilities of chemical weapons destruction**

A. Yu. Karmishin, T. V. Vorobyev, M. A. Golyshev, A. Yu. Isaeva,
Science research center of Federal Department for safe storage
and destruction of chemical weapons,
4a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,
e-mail: fubhuho@mail.ru

The results of theoretical research and the experiments are considered, on the basis of which the requirements to methodical approach to identification of GD in relation to technological process of composite design ammunition destruction, taking into account the requirements of the Convention on chemical weapons prohibition, are developed. The criteria are grounded for using the parameters of chromatographic fractionation of chemical combinations chosen as markers confirming the fact of GD destruction which is contained in composite design ammunition, taking into account the rules of continuous monitoring of the process of toxiferous chemicals destruction on Russian chemical weapons destruction facilities for international inspection groups of Chemical Weapons Prohibition Organization. Regularities of chromatographic fractionation of the chemical combinations chosen as the markers confirming the fact of destruction of GD in ammunition of the composite design are investigated. Using methylene chloride as a solvent allowed to allocate all necessary analyzed connections with high intensity of signals in the form of individual peaks, which provided high probability of their exact definition. The results help to determine GD in reaction mass tests by the set of its destruction products and to confirm the type of the destroyed toxic agent following the compulsory procedure of the Convention on chemical weapons prohibition in relation to the technological process of composite design ammunition destruction.

Keywords: identification, destruction of the chemical weapon, poison gas, reactionary weight, analysis.

Российская Федерация последовательно и неуклонно выполняет взятые на себя международные обязательства в области химического разоружения согласно ратифицированной в 1997 г. международной «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении» (далее – Конвенция), участниками которой являются 190 государств мирового сообщества [1].

Из общего числа действующих технологий безопасного уничтожения химического оружия (ХО) наибольшую сложность и уникальность представляет технология уничтожения химических боеприпасов, которые снаряжены одновременно отравляющими (зоман или вещество типа V_x) и взрывчатыми веществами, так называемых боеприпасов сложной конструкции (БСК).

Объектом, где была впервые полномасштабно реализована технология уничтожения БСК, является объект по уничтожению ХО «Леонидовка» (Пензенская область), на базе которого развёрнуто промышленное уничтожение авиационных боеприпасов в снаряжении зоманом.

В соответствии с пунктом 12 части IV А Приложения по проверке Конвенции обязательным этапом международной проверки деятельности российских объектов по уничтожению ХО является идентификация и подтверждение типа отравляющего вещества (ОВ) [2]. Более того, деятельность по уничтожению ХО без обеспечения возможности её проверки со стороны Технического секретариата Организации по запрещению химического оружия не допускается.

Организация технологического процесса безопасного обращения и уничтожения БСК накладывает существенные ограничения на «традиционные» методические подходы

к идентификации и подтверждению типа уничтожаемого ОВ в рамках выполнения обязательных процедур Конвенции путём отбора пробы «чистого» исходного агента, а именно не предусматривает наличие автоматического устройства для отбора интересующей пробы «чистого» зомана из корпуса БСК, поскольку сам процесс расщепления и последующей эвакуации токсичного химического вещества сопровождается орошением рабочей зоны сверления изделия детоксицирующим реагентом [3].

В связи с этим были проведены исследования, направленные на разработку нового методического подхода к идентификации зомана по продуктам его деструкции, исключающего операцию предварительного отбора пробы из корпуса БСК и заключающегося в совместном определении наличия кислых эфиров метилфосфоновой кислоты и четвертичной аммониевой соли в продуктах разложения указанного ОВ водным раствором моноэтаноламина (МЭА).

При разработке данного подхода был проведён анализ соединений, получающихся в результате реакции детоксикации зомана 80%-ным водным раствором МЭА, протекание которой в научной литературе [4, 5] описывается схемой, приведенной на рисунке 1.

В результате проведения указанной химической реакции при весовом соотношении зомана и реагента 1 : 1,31 образуются несколько продуктов детоксикации [6], в первую очередь это О-пинаколилметилфосфонат (27,26%) и фторгидрат моноэтаноламина (19,14%). Поскольку данные соединения обладают высокой полярностью и низкой летучестью для их газохроматографического анализа был применён метод силилирования с использованием реактива BSTFA (N,O-бис(триметилсилил)-трифторацетамида) [7].

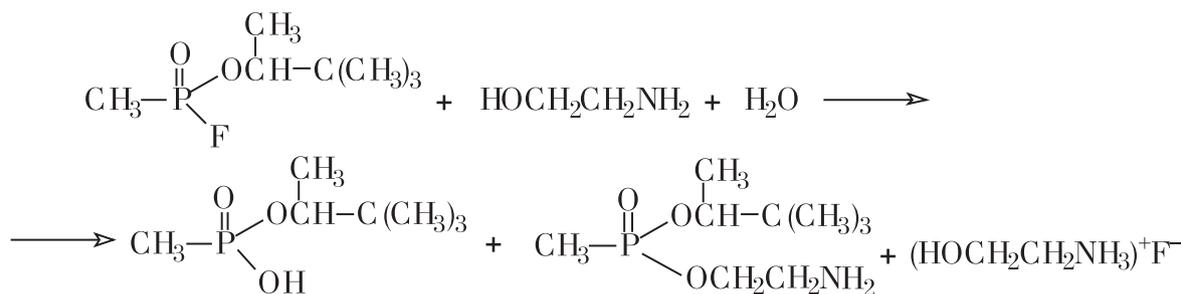


Рис. 1. Схема реакции детоксикации зомана 80%-ным водным раствором моноэтаноламина

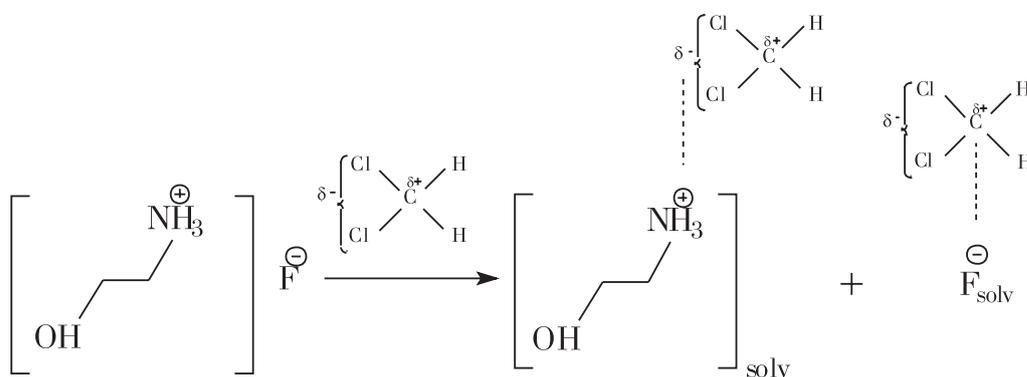


Рис. 2. Схема сольватации фторгидрата МЭА хлористым метиленом

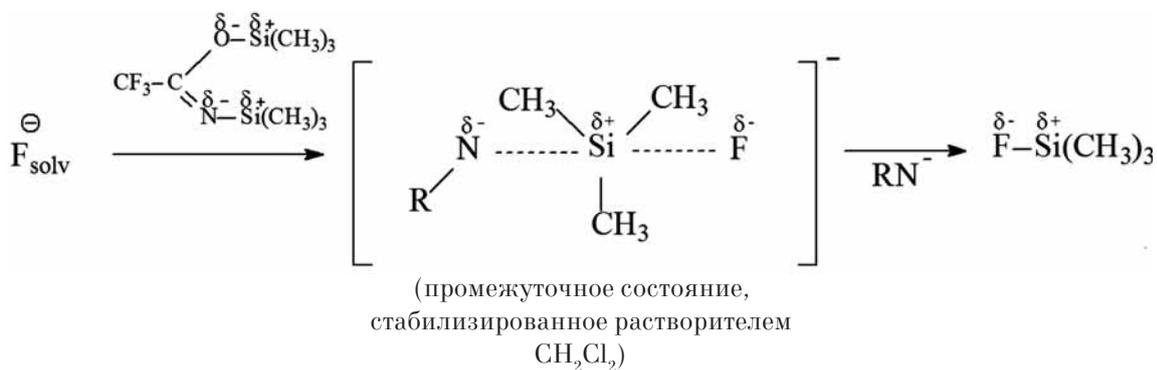


Рис. 3. Схема силилирования растворенного в хлористом метилене фторид-иона

При проведении реакции дериватизации указанным реактивом был предложен механизм сольватации фторид-иона при помощи хлористого метилена, выбор которого научно обоснован и подтверждается схемой на рисунке 2.

Кроме того, сольватация отрицательно заряженного фторид-иона (разрыв связи в молекуле фторгидрата МЭА) происходит за счёт перераспределения электронных плотностей (стягивания электронной плотности на себя электроотрицательным атомом хлора,

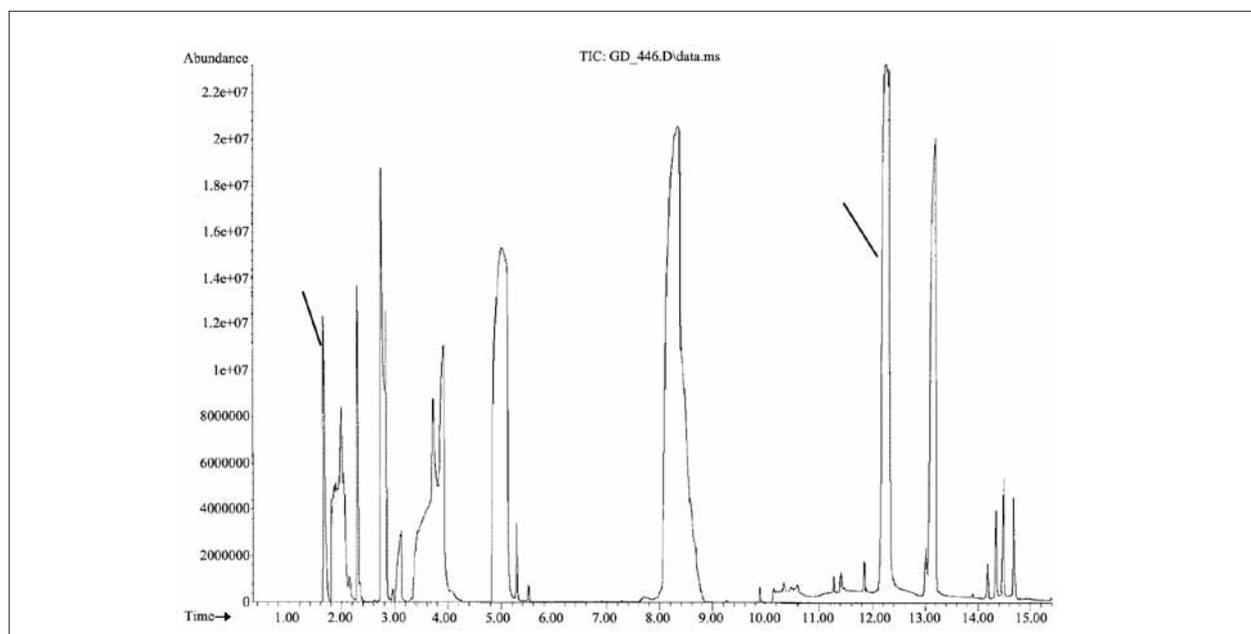


Рис. 4. Хроматограмма качественного анализа силилированных производных продуктов реакционной массы зомана, растворенных в хлористом метилене:
1 – триметилфторсилан, 2 – О-пинаколил-О-триметилсилилметилфосфонат

входящим в состав молекулы растворителя) [8]. В результате соль растворяется лучше, и в реакцию силилирования вступает большее количество молекул фторгидрата МЭА с образованием большего количества триметилфторсилана (рис. 3).

Использование в качестве растворителя хлористого метилена позволило выделить в виде индивидуальных пиков все необходимые анализируемые соединения с высокими интенсивностями сигналов, что обеспечило высокую вероятность их достоверного определения. Данные анализа представлены на хроматограмме (рис. 4).

Полученные экспериментальные данные легли в основу комплексного методического подхода к решению задачи идентификации зомана при уничтожении БСК в рамках процедур Конвенции и позволили сделать следующие выводы:

1. Совокупность теоретических и экспериментальных данных показывает, что совместное определение О-пинаколилметилфосфоната и фторгидрата МЭА в реакционной смеси обеспечивает идентификацию и подтверждает факт уничтожения зомана.

2. Хлористый метилен является универсальным растворителем, который способствует эффективной сольватации как О-пинаколилметилфосфоната, так и фторгидрата МЭА, на этапе пробоподготовки реакционной смеси к газохроматографическому анализу.

3. Область применения предложенного методического подхода к идентификации зомана по продуктам его деструкции при уничтожении БСК была расширена и внедрена в технологический процесс уничтожения БСК в снаряжении ОВ типа V_x на объекте по уничтожению химического оружия «Марадыковский» (Кировская область).

Литература

1. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении / Международная конференция по подписанию Конвенции. Париж: GE.92-61926, 1993. 133 с.

2. Стандартные операционные процедуры анализа на месте инспекционной группой. Использование

оборудования и процедур ОЗХО. ОЗХО. Технический секретариат, 26 с.

3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Элькин Г.И. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия – основа безопасности химического разоружения в Российской Федерации. М.: ФУБХУХО, 2010. 174 с.

4. Александров А.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Воениздат, 1990. 271 с.

5. Франке З., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ: Учебник. М.: Химия, 1973. Т. 1. 440 с.

6. Отчёт о НИР «Исследования по определению безопасных условий хранения реакционных масс, полученных после детоксикации отравляющих веществ». Шифр «Хранение – РМ», инв. № 2076-к/3. М.: 2004.

7. Кащутина М.В., Иоффе С.Л., Тартаковский В.А. Силилирование органических соединений // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 9. С. 1620–1648.

8. Москва В.В. Растворители в органической химии // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 4. С. 44–50.

References

1. Convention on prohibition of development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction / Mezhdunarodnaya konferentsiya po podpisaniyu Konventsii. Parizh: GE.92-61926, 1993. 133 p. (in Russian).

2. Standard operating procedures of testing in the place by the inspection team. Using the equipment and procedures of the OPCW. OZKhO. Tekhnicheskii sekretariat, 26 p. (in Russian).

3. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Elkin G.I. Metrological support of chemical weapons destruction – the basis of chemical disarmament safety in the Russian Federation: Monograph. M.: FUBKhUKhO, 2010. 174 p. (in Russian).

4. Aleksandrov A.N., Yemelyanov V.I. Toxic substances: Textbook. 2nd ed., rev. and ext. M.: Voenizdat, 1990. 271 p. (in Russian).

5. Franke Z., Frants P., Varnke V. Chemistry of toxic substances: Textbook. M.: Khimiya, 1973. T. 1. 440 p. (in Russian).

6. Report on the research project «Research on defining safe storage conditions of the reaction mass obtained after toxic substances detoxification». Shifr «Khraneniye – RM», inv. № 2076-k/3. M.: 2004 (in Russian).

7. Kashchutina M.V., Ioffe S.L., Tartakovskiy V.A. Silylation of organic compounds // Uspekhi khimii. 1975. T. 44. № 9. P. 1620–1648 (in Russian).

8. Moskva V.V. Solvents in organic chemistry // Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal. 1999. № 4. P. 44–50 (in Russian).

**Расчёт термодинамических параметров люизита и иприта
для создания их необходимых концентраций на газодинамических
стендах при проверке методик и приборов экологического контроля**

© 2016. Ю. В. Аношкин¹, к. т. н., н. с., С. В. Язынин¹, к. т. н., начальник,
А. Е. Клюстер², к. т. н., доцент, начальник управления, М. В. Ферезанова², к. т. н., в. н. с.,
Р. В. Осокин², к. п. н., начальник отдела,

¹ Федеральное управление по безопасному хранению
и уничтожению химического оружия,
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

² Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,
e-mail: pguyurock@yandex.ru

Для безопасной работы персонала на объектах по хранению и уничтожению химического оружия необходимо контролировать уровень загрязнений производственных помещений и окружающей среды. Одним из основных объектов контроля является воздух рабочей зоны.

В настоящее время разрабатывается и применяется большое количество различных новых приборов и устройств контроля загрязнений воздуха рабочей зоны. Для заявленных диапазонов измерений новых приборов и устройств возникает необходимость их проверки.

Иприт и люизит применяются, в частности, в газодинамических стендах для создания заданной концентрации, что позволяет провести проверку методик измерений в заданном диапазоне для экологического контроля уровня загрязнения воздуха на объектах по хранению и уничтожению химического оружия.

Результаты исследований позволяют определить параметры газодинамического стенда для создания требуемых концентраций отравляющих веществ кожно-нарывного действия (люизита и иприта) для проверки методик измерений уровня загрязнения в воздухе рабочей зоны, калибровки и проверки работоспособности аналитических приборов на объектах по хранению и уничтожению химического оружия.

Ключевые слова: иприт, люизит, парогазовые смеси, газодинамический стенд, методики измерений.

**The calculation of the thermodynamic parameters of lewisite
and mustard gas for the creation of the necessary concentration
on the gas dynamic stands when testing methods
and devices of environmental control**

Yu. V. Anoshkin¹, S. V. Yazynin¹, A.E. Klyuster²,
M. V. Ferezanova², R. V. Osokin²,

¹ Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,

² Research and Development Centre of Federal management
for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,
e-mail: pguyurock@yandex.ru

Safe work of the personnel of chemical weapons storage and destruction facilities requires control over the pollution level of the working premises and the environment. One the main subjects to control is the air in the working premises.

Nowadays a great number of devices controlling air pollution of the working premises are being developed and implemented. It is also necessary to check the measurements made with the help of new devices.

Mustard gas and lewisite are used in gasdynamic stands for keeping the necessary concentration, it allows to check the methods of measurement within the required range for the sake of ecological control of air pollution at chemical weapons storage and destruction facilities.

The research results help to determine the parameters of the gasdynamic stand for creating the necessary concentrations of blistering poisons (mustard gas and lewisite) which is needed for checking the measurement methods of air pollution in the working area, gauge and efficiency checking of the analytical devices at the chemical weapons storage and destruction facilities.

Ключевые слова: Mustard gas, lewisite, vapour-gas mixtures, gasdynamic stand, measurement methods.

В соответствии с Конвенцией о запрещении химического оружия на территории Российской Федерации ведётся уничтожение запасов химического оружия. Для безопасной работы персонала на объектах по хранению и уничтожению химического оружия необходимо контролировать уровень загрязнения производственных помещений и окружающей среды. Одним из основных объектов контроля является воздух рабочей зоны. На объектах по хранению и уничтожению химического оружия применяются различные аттестованные методики измерений уровня загрязнения воздуха рабочей зоны отравляющими веществами. С развитием технического прогресса повышаются требования к точности измерений уровня загрязнения. В настоящее время разрабатывается большое количество новых приборов и устройств контроля загрязнения воздуха рабочей зоны. Для заявленных диапазонов измерений новых приборов и устройств возникает необходимость их проверки. Одним из способов проверки приборов и устройств являются испытания на газодинамических стендах.

В связи с этим возникает необходимость создания продолжительных во времени потоков парогазовых смесей с заданной концентрацией отравляющих веществ при помощи газодинамических стендов. Следовательно, в настоящее время определение термодинамических параметров отравляющих веществ в парогазовых смесях с управляемой концентрацией является актуальной задачей.

Целью работы является определение термодинамических параметров отравляющих веществ в парогазовых смесях для создания установленной концентрации, с необходимостью проверок методик измерений уровня загрязнения в воздухе рабочей зоны на объектах по хранению и уничтожению химического оружия. Для достижения поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- исследовать парогазовые смеси на содержание предельно допустимой концен-

трации отравляющих веществ при различных режимах работы газодинамического стенда;

- установить термодинамические параметры создания парогазовых смесей на газодинамическом стенде для различных отравляющих веществ.

Объектом исследования являются отравляющие вещества кожно-нарывного действия (иприт и люизит) в парогазовых смесях. Они применяются в газодинамических стендах для создания заданной концентрации, что позволяет провести проверку методик измерений в заданном диапазоне для экологического контроля уровня загрязнения воздуха на объектах по хранению и уничтожению химического оружия.

Иприт (или горчичный газ, синонимы: 2,2'-дихлордиэтиловый тиоэфир, 2,2'-дихлордиэтилсульфид, 1-хлор-2-(2'-хлорэтилтио)-этан) – химическое соединение с формулой $S(CH_2CH_2Cl)_2$. Отравляющее вещество кожно-нарывного действия; по механизму действия – отравляющее вещество цитотоксического действия, алкилирующий агент [1].

Люизит – отравляющее вещество кожно-нарывного действия. Назван в честь американского химика Уинфорда Ли Льюиса [2]. Представляет собой смесь изомеров β-хлорвинилдихлорарсина (α-люизита), содержащую в качестве примесей изомеры бис-(β-хлорвинил)хлорарсина (β-люизита) и трихлорид мышьяка. Тёмно-коричневая жидкость с резким раздражающим запахом, напоминающим запах герани.

Можно допустить, что в газодинамическом стенде парогазовая фаза отравляющего вещества находится в равновесии с жидкой фазой; в этом случае условия равенства термодинамических параметров (химический потенциал, температура, давление) обеих фаз будут подчиняться уравнению Клаузиуса-Клапейрона [3] (1):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} - \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot \frac{\Delta Z}{P}, \quad (1)$$

Эмпирические коэффициенты для паров люизита и иприта

Пар отравляющего вещества	Коэффициенты		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Люизит	$9,710 \cdot 10^{-9}$	275,891	$4,651 \cdot 10^{-6}$
Иприт	$5,165 \cdot 10^{-9}$	779,163	$1,449 \cdot 10^{-6}$

где P – давление паров, T – температура, ΔH – теплота парообразования, ΔV – изменение мольного объема при парообразовании, R – универсальная газовая постоянная, ΔZ – коэффициент сжимаемости.

Различные зависимости давления от температуры находят после интегрирования следующего выражения (2):

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R\Delta Z}. \quad (2)$$

В самом простом случае после интегрирования выражения (2) получается уравнение Клапейрона (3):

$$\ln P(T) = A - \frac{B}{T}, \quad (3)$$

где A – постоянная интегрирования; B – коэффициент, который равен правой части выражения (2), только без знака минус.

Выражение (3) хорошо описывает аппроксимацию давления от температуры, но последняя ограничена узким интервалом. Поэтому для конкретного случая подходит корреляция Антуана [3], модификация выражения (3), (4):

$$\ln P(T) = A - \frac{B}{T + C}, \quad (4)$$

где C – коэффициент, связанный с нормальной температурой кипения для отдельных веществ.

В таблице представлены значения эмпирических коэффициентов A , B , C , полученные после решения системы уравнений (5) с использованием физико-химических параметров люизита и иприта.

Люизит: плотность (ρ) – 1,88 г/см³ (20 °С); температура кипения ($T_{\text{кип}}$) – 190 °С; давление паров (P) при 20 °С – 0,39 мм. рт. ст. [4].

Иприт: плотность – 1,2741 г/см³ (20 °С); температура кипения – 217 °С; давление паров при 20 °С – 0,07 мм. рт. ст. [5].

$$\begin{cases} \ln P(T_1) = A - \frac{B}{T_1 + C} \\ \ln P(T_2) = A - \frac{B}{T_2 + C} \\ \dots \\ \ln P(T_n) = A - \frac{B}{T_n + C} \end{cases} \quad (5)$$

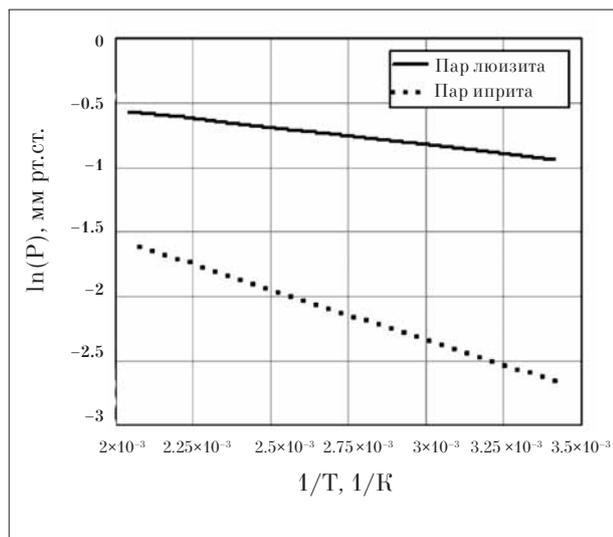


Рис. 1. Зависимость давления паров отравляющих веществ от температуры

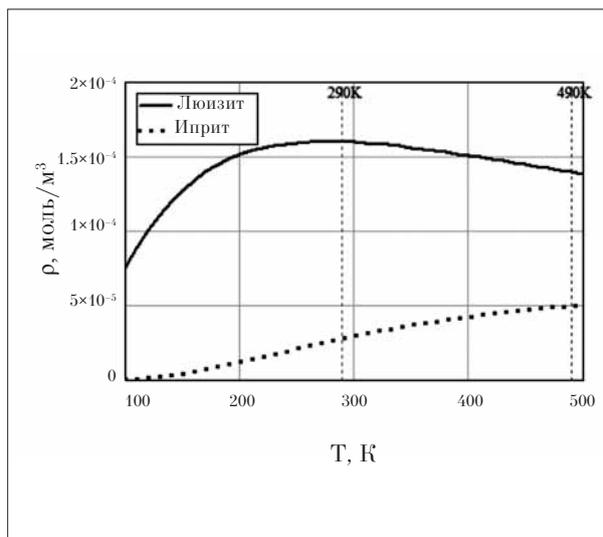


Рис. 2. Зависимость плотности насыщенного пара отравляющих веществ от температуры

На рисунке 1 представлены графики зависимости давления пара отравляющих веществ от температуры в координатной зависимости $\ln P = f(1/T)$ после подстановки эмпирических коэффициентов из таблицы в выражение (4).

На следующем этапе определения термодинамических параметров отравляющих веществ необходимо найти критическую температуру фазового перехода. Критическая температура фазового перехода – это температура, при которой плотность и давление насыщенного пара становятся максимальными, а плотность жидкости, находящейся в динамическом равновесии с паром, становится минимальной. Плотность насыщенного пара отравляющих веществ определяется по следующей формуле (6):

$$\rho(T) = \frac{\exp[\ln P(T)]}{R \cdot T} \quad (6)$$

После подстановки в формулу (6) выражения (4) графическим методом определяется критическая температура фазового перехода люизита и иприта, соответственно. Зависимость плотности насыщенного пара отравляющих веществ от температуры с учётом подстановки представлена на рисунке 2.

На рисунке 2 видно, что критическая температура фазового перехода ($T_{кр}$) люизита составляет 290 К, иприта – 490 К.

Полученные результаты позволяют определить теплоту парообразования отравляющих веществ по формуле (7):

$$B = \frac{\Delta H}{R \cdot \Delta Z} \quad (7)$$

Коэффициент сжимаемости рассчитывается по выражению (8):

$$\Delta Z = Z_{пар} - Z_{жид} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} - \frac{\exp[\ln P(T)]}{R \cdot T} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (8)$$

где М – молярная масса отравляющих веществ.

После подстановки выражения (8) в формулу (7) теплота парообразования примет вид (9):

$$\Delta H(T) = B \cdot R \cdot \left[\frac{1}{\rho(T)} \cdot \frac{d\rho(T)}{dT} - \frac{\exp(\ln[P(T)])}{R \cdot T} \cdot \frac{M}{\rho(T)} \right] \quad (9)$$

Расчётная теплота парообразования люизита составляет минус $4,8 \cdot 10^2$ кДж/моль, а иприта – минус $1,0 \cdot 10^3$ кДж/моль.

Таким образом, полученные результаты исследований позволяют определить параметры газодинамического стенда для создания требуемых концентраций отравляющих веществ кожно-нарывного действия (люизита и иприта) для проверки методик измерений уровня загрязнения в воздухе рабочей зоны, калибровки и проверки работоспособности аналитических приборов на объектах по хранению и уничтожению химического оружия.

Литература

1. Википедия. Иприт. [Электронный ресурс]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Иприт>
2. Википедия. Люизит [Электронный ресурс]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Люизит>
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие 3-е изд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
4. Химия и токсикология. Люизит, физико-химические свойства [Электронный ресурс]: <http://chemister.ru/Toxicology/BOV/luisit.htm>
5. Химия и токсикология. Иприт, физико-химические свойства [Электронный ресурс]: <http://chemister.ru/Toxicology/BOV/iperyt.htm>

References

1. Wikipedia. Mustard gas. [Electronic resource]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Iprit> (in Russian).
2. Wikipedia. Lewisite [Electronic resource]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Lyuzit> (in Russian).
3. Rid R., Prausnits Dzh., Shervud T. The properties of gases and liquids: Handbook 3rd ed. L.: Khimiya, 1982. 592 p. (in Russian).
4. Chemistry and Toxicology. Lewisite, physico-chemical properties [Electronic resource]: <http://chemister.ru/Toxicology/BOV/luisit.htm> (in Russian).
5. Chemistry and Toxicology. Mustard, physico-chemical properties [Electronic resource]: <http://chemister.ru/Toxicology/BOV/iperyt.htm> (in Russian).

Экологически безопасная биоремедиация почвы и очистка воды *in situ* от продуктов деструкции отравляющих веществ

© 2016. А. А. Янковская¹, офицер отдела, И. В. Филимонов², к. т. н., с. н. с.,
Н. В. Завьялова², д. б. н., профессор, г. н. с.,
А. Н. Голипад², к. т. н., начальник управления,
В. А. Ковтун², к. х. н., доцент, начальник,

¹ Федеральное управление по безопасному хранению
и уничтожению химического оружия,
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

² Федеральное государственное бюджетное учреждение
27 Научный центр Министерства обороны Российской Федерации,
105005, Россия, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13
e-mail: fubhuho@yandex.ru

Для санации территорий бывшего производства химического оружия, а также при ликвидации последствий деятельности объектов по хранению и уничтожению химического оружия предлагается использование биотехнологических способов. Биотехнологические способы ремедиации почвы и очистки воды предусматривают применение бактерий и продуцируемых ими ферментов, фиторемедиацию, грибковые технологии, использование ила и др. Благодаря применению микроорганизмов-деструкторов или их консорциумов и продуцируемых ими ферментов, возможно проведение обеззараживания значительных объёмов и концентраций загрязнителей, без накопления токсичных вторичных продуктов за счёт полной их минерализации. В зависимости от масштаба и степени загрязнения возможны два основных направления санации загрязнённых территорий: 1) снятие верхнего слоя грунта для переработки на специальных установках – реакторах (*ex situ*); 2) разрушение вредных веществ непосредственно в окружающей среде (*in situ*). Проведённые комплексные химико-биологические исследования по изучению влияния на окружающую среду продуктов деструкции отравляющих веществ и изучению способов биодеструкции этих продуктов позволили разработать «дорожную карту» биотехнологической экологически безопасной санации *in situ*, представляющую собой пошаговый порядок действий, который может быть использован при крупномасштабной биоремедиации почвы и очистке воды. При формировании «дорожной карты» большое значение имели данные ранее проведенных исследований по разработке схем получения экобиопрепаратов на основе ферментов и штаммов микроорганизмов-деструкторов отравляющих веществ и продуктов их деструкции, принципиальных технологических схем и стадий биоремедиации почвы и очистки воды *in situ* в зависимости от степени загрязнения продуктами деструкции отравляющих веществ.

Ключевые слова: биоремедиация почвы и очистка воды, микроорганизмы-деструкторы, биокатализаторы, пошаговый порядок действий.

Ecologically safe bioremediation of soil and water purification *in situ* from chemical warfare agents destruction products

А. А. Yankovskaya¹, I. V. Filimonov², N. V. Zavyalova²,
A. N. Golipad², V. A. Kovtun²,

¹ Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,

² 27 Research center of the Russian Ministry of Defense,
13 Pereulok Brigadirskiy, Moscow, Russia, 105005,
e-mail: fubhuho@yandex.ru

It is suggested the use biotechnological methods for readjustment of the territories of the former production of chemical weapons, as well, as at eliminating the effects of chemical weapons storage and destruction facilities. Biotechnological methods for soil remediation and water treatment include the use of bacteria and enzymes produced by them, phytoremediation, fungal technologies, using sludge, and others. Due to the use of microorganisms-destructors or their consortia, and the enzymes produced by them, it is possible to decontaminate significant volumes and concentration

of pollutants, without accumulation of toxic by-products due to their full mineralization. Depending on the scale and extent of pollution, there are two main ways of remediation of contaminated areas: 1) removing the top layer of soil to be processed at specialized facilities – reactors (*ex situ*); 2) direct destruction of harmful substances in the environment (*in situ*). Comprehensive chemical and biological studies on the environmental impact of the degradation products of chemical agents and studying the ways of biodegradation of these products allowed us to develop a «road map» for biotechnological environmental readjustment *in situ*. It is a step-by-step procedure that can be used in large-scale bioremediation of soil and in water treatment. Figures of the previous studies on development of schemes for ecobiological products based on enzymes and strains of microorganisms-destroyers of toxic substances and their degradation products, of technological schemes and stages of bioremediation of soil and water treatment *in situ*, depending on the degree of contamination by products of toxic substances degradation were very important during the formation are of great importance in forming the «road map».

Keywords: bioremediation of soil and water purification, microorganisms-destruction, biocatalysts, set out procedures.

Федеральной целевой программой «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [1] и Санитарными правилами СП 2.2.1.2513-09 [2] предусмотрено проведение работ по санации загрязнённых территорий, на которых были расположены объекты по бывшему производству, хранению и уничтожению химического оружия после завершения всех работ и выведения их из эксплуатации. Однако указаний об использовании определённых, конкретных технологий по очистке территорий данные документы не содержат. Поэтому разработка конкретных технологий и выбор наиболее перспективных из них является важной задачей на этапе завершения процесса уничтожения химического оружия.

Необходимость разработки технологий по санации загрязнённых территорий связана с тем, что загрязнения могут быть причиной таких последствий как торможение хода почвообразовательных процессов и самоочищения почвы; снижение урожайности; накопление вредных веществ в окружающей среде, в водных бассейнах, в растениях, которые прямо или опосредованно могут оказывать влияние на здоровье человека.

Следовательно, при проведении мероприятий по санации загрязнённых территорий необходимо обязательно учитывать результаты наблюдений, оценки и прогноза, оформленные в виде карт рассеивания и распространения контролируемых соединений в компонентах природной среды (почве, воде, воздухе), с указанием уровней загрязнения, характера и степени фонового и специфического загрязнения.

Для обеззараживания загрязнённых территорий могут быть использованы физические, химические, физико-химические и биотехнологические способы или их комбинации. Биотехнологические способы, методы и технологии очистки и восстановления почвы и

воды предусматривают применение бактерий или продуцируемых ими ферментов, фиторемедиацию, грибковые технологии, использование ила и др.

В зависимости от масштаба и степени загрязнения возможны два основных направления санации загрязнённых территорий: 1) снятие верхнего слоя грунта для переработки на специальных установках – реакторах (*ex situ*); 2) разложение вредных веществ непосредственно в окружающей среде (*in situ*).

Согласно оценкам экспертов биотехнологии ремедиации почв и очистки воды значительно экономичнее традиционных физико-химических способов. Применение биокатализаторов на основе клеточных деструкторов примерно в 50 раз дешевле принятых химических или физических методов. Биотехнологии позволяют решить проблему вторичных загрязнений, так как разрушение токсичных ксенобиотиков проводится без накопления вредных вторичных продуктов. Кроме этого, благодаря использованию ферментов, специальных анаэробных или аэробных штаммов микроорганизмов-деструкторов или их консорциумов, возможно, осуществить обеззараживание значительных объёмов и концентраций загрязнителей, а также больших территорий. Бионейтрализация продуктов химического разрушения отравляющих веществ (ОВ) делает процесс их уничтожения необратимым за счёт минерализации загрязнителей.

Проведённые нами комплексные химико-биологические теоретические исследования по изучению влияния продуктов химического разрушения ОВ на окружающую среду позволило разработать «дорожную карту» биотехнологической экологически безопасной санации почвы и очистки воды *in situ*.

Создание «дорожной карты» базировалось на анализе данных научной литературы за последние 30 лет в области получения био-

препаратов (биокатализаторов) и разработке биотехнологий очистки и восстановления почвы и воды, загрязнённых токсичными химикатами, в том числе ОВ и продуктами их химического разрушения; выборе ферментов и штаммов микроорганизмов, обладающих высокой деструктирующей способностью и достаточной толерантностью к фосфорорганическим отравляющим веществам (ФОВ), люизиту, иприту и продуктам их разрушения; анализе и выборе методов аналитического контроля процессов биодеградации загрязнителей в почве и воде [3].

Важное значение при формировании «дорожной карты» имели данные, полученные при ранее проведённых исследованиях по обоснованию направлений технологических способов и разработке схем получения экобиопрепаратов на основе ферментов и штаммов микроорганизмов-деструкторов ФОВ иприта, люизита и продуктов их деструкции, разработке технологий и принципиальных технологических схем биоремедиации (очистки и восстановления) почвы и воды с помощью этих биопрепаратов, разработке стадий технологий биоремедиации почвы и очистки воды в биореакторах и *in situ* [4, 5].

Разработанная «дорожная карта», приведённая на рисунке, представляет собой пошаговый порядок действий при использовании биотехнологий для экологически безопасного обеззараживания почвы и очистки воды *in situ*.

По нашему мнению, прежде чем приступить к обеззараживанию почвы и очистке воды *in situ* при помощи биотехнологий, следует провести тщательный анализ территории, мест бывшего производства, хранения, уничтожения и исследования ОВ; установить тип токсичного соединения, обнаруженного на загрязнённой территории, его концентрацию, глубину проникновения токсиканта в почву; тип почвы, влажность, рН и процентное содержания гумуса; предполагаемое количество осадков, выпадаемых на данной территории; наличие и глубину залегания грунтовых вод; определить загрязнённость вод. То есть провести комплексное обследование и составить характеристику загрязнённой территории. Далее необходимо отобрать пробы с загрязнённой территории и установить жизнеспособность природных микроорганизмов.

Такое обследование является **первым шагом** в порядке действий при проведении биоремедиации почвы и очистки воды. По его результатам должны быть составлены карты-схемы с отображением информации (выяв-

ленных границ распределения специфических загрязняющих веществ на исследуемых территориях и их концентрации); разработаны исходные данные для выполнения комплекса мероприятий по приведению в безопасное состояние загрязнённых территорий; принято решение о проведении биологической очистки – биоремедиации; разработан алгоритм проведения биологической очистки; осуществлён выбор технологической операции (в зависимости от установленного количественного показателя загрязнения территории), которая будет использована для биоремедиации почвы и очистки воды.

Одновременно проводится подготовка к проведению биоремедиации почвы и очистки воды, которая заключается в бурении скважин для введения питательной среды (веществ) и отборе проб на загрязнённой территории.

Биоремедиация загрязнённых территорий может осуществляться в процессе следующих основных технологических операций:

- при слабом загрязнении – обработка почвы и воды *in situ*, путём стимулирования роста природных микроорганизмов-деструкторов, аэрации и введения питательных веществ;
- при среднем загрязнении – внесение в почву и воду *in situ* биокатализаторов на основе ферментов, суспензий или лиофилизированных бактерий-деструкторов, иммобилизованных ферментов и бактерий-деструкторов или консорциумов микроорганизмов;
- при сильном загрязнении – обработка почвы и воды *in situ* иммобилизованными ферментными препаратами с последующим внесением иммобилизованных бактерий-деструкторов, устойчивых к большим концентрациям экотоксикантов.

Необходимо отметить, что микроорганизмы-деструкторы достаточно широко распространены в почве и донных отложениях водоёмов, ранее загрязнённых экотоксикантами. В этих экологических нишах создаются все необходимые условия для их роста, а именно, наличие кислорода, углерода, азота, фосфора. Кислород играет роль акцептора электронов и источника энергии в процессах клеточного метаболизма.

Если загрязняющие соединения, попавшие в почву или воду, не являются сильно токсичными, применение обычных агротехнических приёмов с внесением необходимых минеральных удобрений будет способствовать быстрому самоочищению.



Рис. «Дорожная карта» – порядок действий при санации почвы и очистке воды *in situ*

Когда же загрязнения высокотоксичные (при среднем и сильном загрязнении) и глубина проникновения ксенобиотиков значительна, процессы самоочищения не работают, необходимо использование специально разработанных технологий биоремедиации и биопрепаратов как на основе ферментов, так и иммобилизованных клеток бактерий-деструкторов или их консорциумов.

Широкому использованию препаратов на основе иммобилизованных ферментов для санации почвы и очистки воды способствуют следующие их качества: гидролитический ферментативный процесс может быть осуществлён в нейтральных, слабнокислых и слабощелоч-

ных средах; скорости реакций минерализации весьма широки, в силу чего могут быть достигнуты высокие степени конверсии в ограниченные промежутки времени; ферментативная нейтрализация может быть важным звеном любой экологически безопасной технологии детоксикации нервнопаралитических ядов и продуктов их разложения; ферменты совместимы с любыми биологическими системами, что обуславливает экологическую безопасность самого процесса ферментативного разрушения продуктов деструкции ОБ, которыми могут быть загрязнены почва и вода.

Использование микроорганизмов, полностью утилизирующих токсичные вещества

и способных расти при высоких концентрациях ксенобиотиков, является весьма важным в биотехнологии санации почвы и очистки воды *in situ*. Скорость и эффективность такого биоразрушения в значительной степени определяется свойствами выбранных микроорганизмов-деструкторов. Среди известных путей получения препаратов клеток-деструкторов используют способ накопительной культуры и генно-инженерные методы. Большинство известных в настоящее время бактерий-деструкторов продуктов разрушения отравляющих веществ выделены методом накопительных культур из окультуренных почв, сточных вод и активного ила.

Вторым шагом в порядке действий при проведении биоремедиации почвы и очистки воды *in situ* служит обоснование и выбор биотехнологий и подбор биокатализаторов на основе штаммов-деструкторов и ферментов для конкретных загрязнителей. При этом определяется, будут ли использованы природные микроорганизмы или биокатализаторы; устанавливается жизнеспособность естественной биоты; проводится подбор микроорганизмов и растений для восстановления окружающей среды; создаются производственные мощности для наработки необходимого количества биокатализаторов; производится расчёт и наработка биокатализаторов и их иммобилизация; разрабатываются рекомендации по технологическим параметрам производства биокатализаторов; определяется степень биodeградации загрязнителей; определяется количество необходимых питательных веществ для природных микроорганизмов и штаммов-деструкторов. Биокатализаторы на основе иммобилизованных клеток-деструкторов подбираются из музея культур микроорганизмов с более высокими показателями продуктивности, метаболической стабильности и жизнеспособности, что позволит более эффективно использовать их в процессе биотехнологической санации почвы и очистки воды. Ферменты могут быть использованы как в иммобилизованном, так и в нативном виде.

После проведения биоремедиации почвы и очистки воды при помощи биокатализаторов на основе ферментов и непатогенных микроорганизмов-деструкторов, трансформирующих ксенобиотики в менее токсичные, более гидрофильные соединения, в дальнейшем возможно использование растений, имеющих высокий фиторемедиационный потенциал. Такие растения могут осуществлять фитоэкстракцию и фитотрансформацию, т.е.

удалять продукты биodeградации из загрязнённой среды. Растения, накопившие в себе продукты фитобиоремедиации, уничтожают на специальной установке с последующим захоронением золы.

В качестве фиторемедиаторов хорошо зарекомендовали себя подсолнечник, сорго, суданская трава и водный гиацинт. Полученные к настоящему времени результаты демонстрируют широкие возможности метода биоремедиации почвы и очистки воды с помощью растений и ассоциированных с ними микроорганизмов [6].

Проведённые предварительные расчёты показали, что для обезвреживания и очистки загрязнённых территорий *in situ* потребуется небольшое количество фермента (4,0 мг с активностью 200 Ед/мл на 1 кв.м загрязнённой площади) [7]. Так, для очистки 1 га площади почвы, загрязнённой продуктами деструкции фосфорорганических отравляющих веществ необходимо всего 40,0 г иммобилизованного (на пшеничной соломе) фермента органофосфатгидролазы (His₆-ОФГ). При этом себестоимость производства фермента для очистки 1 га составит около 80 тыс. рублей. Стоимость такой очистки с учётом затрат на оплату труда и затрат по эксплуатации техники составит не более 200 тыс. рублей (в ценах 2014 г.). Стоимость биологической очистки с использованием катализаторов на основе микроорганизмов-деструкторов будет приблизительно в 5–7 раз выше, так как количество клеток бактерий для получения препаратов необходимо больше по сравнению с ферментом.

За рубежом опыт успешного применения биопрепаратов *in situ* для очистки загрязнённых площадей на полигонах и опасных объектах показал, что, например, препарат DBS Plus (лиофилизированные культуры бактерий – нативный фермент), производимый Flow Laboratories (Inglewood, CA) должен вноситься в количестве 28 кг на 1 га, а препарат Detoxsol (мутантные бактерии в смеси с питательными веществами и стимуляторами роста), производимый Sybron Biochemical (Birmingham, NJ, Salem, VA), – в количестве 400 кг на 1 га.

Третьим шагом в порядке действий при проведении биоремедиации почв и очистки вод *in situ* является введение (внесение в почву распылением и закачка в воду через скважины) биокатализаторов; периодическое введение питательных веществ орошением на почву и закачка через скважины; периодическая аэрация взрыхлением; отбор проб

с различной глубины; проведение контроля процесса биоремедиации почвы и очистки воды; проведение токсикологических тестов проб; определение периода разрушения загрязнителей почвы и воды и степени биоремедиации почвы и очистки воды аналитическими методами. Питательные вещества и кислород закачивают через специальные скважины на глубину до 40 см (глубину обитания почвенных микроорганизмов). При сильном и среднем загрязнении, кроме питательных веществ и кислорода, добавок для ускорения разложения токсичных химикатов, активирующих метаболические процессы растений и поддержания необходимого рН среды, вносят биокатализаторы – иммобилизованные ферменты, бактерии-деструкторы или консорциумы микроорганизмов.

Закачку питательных веществ, кислорода и биокатализаторов можно проводить многократно в течение нескольких дней или недель (при сильном загрязнении, если за одну обработку не достигнуто желаемого эффекта).

Внесение биопрепаратов в почву проводят с аэрированными на специальной установке грунтовыми водами по методу Biox-S.

В случаях наличия загрязнений люизитом или продуктами его деструкции необходимо проведение обработки почвы и воды биоокисляющими бактериями, которые переведут загрязнение, содержащие мышьяк, в растворимую форму (в раствор) и сконцентрируют его в своих клетках.

Для определения полноты биодegradации, времени протекания процесса биоремедиации, жизнеспособности микроорганизмов-деструкторов и естественной биоты производится отбор проб через специальные скважины. Пробы анализируются, результаты заносятся в специальные протоколы. По результатам аналитического контроля процесса биоремедиации почвы и очистки воды токсикологическим тестом принимается решение о продолжении или завершении процесса ремедиации при помощи биопрепаратов. Период очистки может варьировать от нескольких часов и дней до нескольких недель, и будет зависеть от разрушающей способности использованных культур микроорганизмов, их консорциумов или иммобилизованных биокатализаторов, а также от степени загрязнённости территории.

Завершающим моментом во всех случаях биоремедиации почвы и очистки воды является токсикологическая оценка качества обезвреживания, которая проводится методами

биотестирования с использованием живых организмов [8–11].

После завершения процесса деструкции экотоксикантов, когда степень загрязнённости достигает норм ПДК или почва и вода полностью освобождаются от загрязнителей, содержание внесённых в почву бактерий резко снижается.

Четвёртый шаг в порядке действий при проведении биоремедиации *in situ* – составление заключения об эффективности проведённой санации; выдача заключения о завершении процесса биоремедиации; передача очищенных территорий в хозяйственное пользование.

В связи с тем, что информация о конкретных разработках или технологиях *in situ*, а также предложения по порядку выполнения действий по биоремедиации почвы и очистки воды в научной литературе отсутствует (в опубликованных статьях указываются только стратегия и возможные направления работ в полевых условиях), необходимо предусмотреть обязательное проведение анализа ситуации и согласование с властями различного уровня; оценку факторов внешней среды, влияющих на процессы биодegradации; анализ лабораторных и полевых работ; мониторинг состояния; заключение об эффективности работ в соответствии с существующими нормативами.

Заключение

Проведённые исследования и разработанная «дорожная карта» позволяют рекомендовать комплексную экологически безопасную биологическую очистку для санации загрязнённых территорий, мест бывшего производства, хранения и уничтожения отравляющих веществ.

С экономической точки зрения предлагаемые биологические способы разрушения продуктов деструкции ОВ выгоднее имеющихся физико-химических технологий, не предполагают крупных единовременных капиталовложений, а связанные с ним издержки могут быть распределены на несколько лет. Возможна биотехнологическая санация обширных территорий, что способствует сохранению и оздоровлению окружающей среды. Это наиболее эстетичная и перспективная технология очистки природных сред.

Результаты проведённого исследования могут быть реализованы в технологиях промышленного получения биопрепаратов (биокатализаторов), на основе ферментов и

микроорганизмов-деструкторов продуктов химического разрушения фосфорорганических отравляющих веществ, иприта, люизита, которые возможно использовать в технологиях обеззараживания, восстановления почвы и очистки воды *in situ* на загрязнённых территориях. «Дорожная карта» может быть использована для крупномасштабного обеззараживания почвы и очищения воды в местах бывшего производства, хранения и уничтожения отравляющих веществ.

Литература

1. Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации», утверждённая Постановлением Правительства Российской Федерации от 21.03.1996 г. № 305 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 24.10.2005 № 639, от 21.06.2007 № 392, от 29.12.2007 № 969, от 12.09.2008 № 679, от 09.12.2010 № 1005, от 29.11.2011 № 988, от 27.12.2012 № 1420).

2. Санитарные правила СП 2.2.1.2513-09 «Гигиенические требования к размещению, проектированию, строительству, эксплуатации и перепрофилированию объектов по уничтожению химического оружия, реконструкции зданий и сооружений и выводу из эксплуатации объектов по хранению химического оружия». 2009.

3. Завьялова Н.В., Филимонов И.В., Ефременко Е.Н., Холстов В.И., Янковская А.А. Биотехнологические методы и нейтрализующие средства для обеззараживания почв и очистки вод, загрязнённых экотоксикантами // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 26–33.

4. Завьялова Н.В., Филимонов И.В., Ковтун В.А., Голипад А.Н., Петров С.В., Стяжкин К.К., Ковтун В.А., Ефременко Е.Н., Холстов В.И., Янковская А.А. Основные технологические операции и стадии биоремедиации почв и очистки вод *in situ* // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 33–41.

5. Завьялова Н.В., Филимонов И.В., Ефременко Е.Н., Холстов В.И., Янковская А.А. Биокатализаторы на основе штаммов микроорганизмов и ферментов, обладающих повышенной способностью к разложению отравляющих веществ и продуктов их деструкции, в процессе очистки почв и вод // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 42–50.

6. Анищенко Л.Н., Белясников И.А., Рудакова Т.А. Экологические аспекты фиторемедиации и рекультивации и использованием сосудистых растений и мохообразных // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 122–127.

7. Сироткина М.С. Имобилизованные биокатализаторы для деструкции фосфорорганических соединений и продуктов их разложения: Автореф. ... дис. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2013. 26 с.

8. Авторское свидетельство 228210 /СССР/ Способ определения токсичности сочных вод, содержащих компоненты РТ // Г.П. Усов, Г.Н. Светлакова, Т.И. Тряхова, Л.И. Розанова, 1984.

9. Авторское свидетельство № 258499 /СССР/ Определение токсичности веществ по интенсивности потре-

бления растворенного кислорода микроорганизмами // Г.П. Усов, Г.Н. Светлакова, Т.И. Тряхова, 1985.

10. ОСТ В-84-2398-88. Биотестирование отраслевых сточных вод. Основные положения. 1988.

11. ОСТ В-84-2399-88. Биотестирование отраслевых сточных вод. Методы анализа. 1988.

References

1. The federal target program «Chemical weapons destruction in the Russian Federation», approved by RF Government Decree of 21.03.1996, № 305 (as amended. RF Government Decree of 24.10.2005 № 639 from 21.06.2007 № 392, from 29.12.2007 № 969, № 679 from 12.09.2008 from 09.12.2010 № 1005 from 29.11.2011 № 988 from 27.12.2012 № 1420) (in Russian).

2. Sanitary rules SP 2.2.1.2513-09 «Hygienic requirements for placement, design, construction, operation and conversion facilities for destruction of chemical weapons, reconstruction of buildings and facilities and destructioning chemical weapons storage facilities». 2009 (in Russian).

3. Zavyalova N.V., Filimonov I.V., Yefremenko Ye.N., Kholstov V.I., Yankovskaya A.A. Biotechnological methods and neutralizing agents for decontamination of soil and water treatment, polluted with ecotoxicants // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 4. P. 26–33 (in Russian).

4. Zavyalova N.V., Filimonov I.V., Kovtun V.A., Golipad A.N., Petrov S.V., Styazhkin K.K., Kovtun V.A., Yefremenko Ye.N., Kholstov V.I., Yankovskaya A.A. The main process steps and stages of bioremediation of soils and water purification *in situ* // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 4. P. 33–41 (in Russian).

5. Zavyalova N.V., Filimonov I.V., Yefremenko Ye.N., Kholstov V.I., Yankovskaya A.A. Biocatalysts based on strains of microorganisms and enzymes having an increased ability to degrade toxic substances and their degradation products during cleaning of soils and waters // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 4. P. 42–50 (in Russian).

6. Anishchenko L.N., Belyasnikov I.A., Rudakova T.A. Environmental aspects of phytoremediation and rehabilitation with the use of vascular facilities and bryophytes // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2014. № 4. P. 122–127 (in Russian).

7. Sirotkina M.S. Immobilized biocatalysts for destruction of organophosphorus compounds and their decomposition products: Avtoref. dis. kand. khim. nauk. M.: MGU im. M.V. Lomonosova. 2013. 26 p. (in Russian).

8. Author's Certificate 228210 / USSR / method for determining toxicity of waste water containing mercury components // G.P. Usov, G.N. Svetlakova, T.I. Tryakhova, L.I. Rozanova, 1984 (in Russian).

9. Copyright certificate № 258499 / USSR / toxicity of certain substances on the intensity of consumption of oxygen dissolved by microorganisms // G.P. Usov, G.N. Svetlakova, T.I. Tryakhova, 1985 (in Russian).

10. The OST-84-2398-88. Biotesting industrial wastewater. The main provisions. 1988 (in Russian).

11. The OST-84-2399-88. Biotesting industrial wastewater. Methods of analysis. 1988 (in Russian).

Оценка возможности использования растительно-микробных ассоциаций при рекультивации почвы на объекте «Марадыковский»

© 2016. А. Г. Лазыкин¹, к. б. н., доцент, А. А. Лещенко¹, д. т. н., профессор, Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, зав. кафедрой, зав. лабораторией, И. П. Погорельский¹, д.м.н., профессор, И. В. Дармов¹, д. м. н., профессор, зав. кафедрой, И. А. Лундовских¹, к.х.н., доцент, И. А. Устюжанин³, к. с.-х. н., зам. директора, С. А. Шаров^{4,1}, начальник отдела, аспирант,

¹ Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

² Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, 167000, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54,

³ Зональный научно-исследовательский институт сельского хозяйства Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого РАСХН, 610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, д. 166 а,

⁴ Объект по хранению и уничтожению химического оружия «Марадыковский», 612085, Россия, Кировская обл., п. Мирный, ул. Советской Армии, д. 94, e-mail: ipogorelsky@inbox.ru

Объектом изучения являлась растительно-микробная ассоциация клубеньковых бактерий *Rhizobium loti*, бактерий штамма – деструктора экотоксикантов *Pseudomonas delhiensis* В-11400 с бобовым растением лядвенцом рогатым (*Lotus corniculatus*). Обоснована возможность использования биodeградативного потенциала данной ассоциации в биотехнологии рекультивации почвы на территории объекта уничтожения химического оружия (УХО) «Марадыковский». Бактерии обоих штаммов непатогенны, выделены из окружающей среды, экологически безопасны. Клубеньковые бактерии *R. loti* вступают в симбиотические взаимоотношения с бобовыми растениями с образованием клубеньков, в которых протекает процесс симбиотической азотфиксации.

Моделирование натуральных условий биорекультивации почвы проводили на испытательном стенде, оборудованном системами поддержания и контроля технологических параметров ведения процесса. Глубину деструкции глифосата в составе гербицида «Раундап» в почве исследовали методом капиллярной газовой хроматомасс-спектрометрии с масс-селективным детектированием. Показана высокая биодеструктивная активность растительно-микробной ассоциации, обуславливающая существенное уменьшение содержания экотоксикантов в почве. В ходе аналитического определения глифосата в почве установлено, что при его исходном содержании 52 мг/кг к тринадцатому суткам эксперимента содержание экотоксиканта снизилось до уровня 0,13 мг/кг, что ниже исходного содержания более чем в 400 раз, и меньше ПДК (0,5 мг/кг). Результаты выполненных исследований свидетельствуют о возможности практического использования деградативного потенциала растительно-микробной ассоциации в ходе осуществления мероприятий по рекультивации почвы и очистке её от экотоксикантов.

Ключевые слова: рекультивация, экотоксикант, растительно-микробная ассоциация, фосфорорганические соединения, нефть, биодеструкция.

Assessment of the possibility of using plant-microbial associations in biotechnology of soil remediation at the facility «Maradykovskiy»

A. G. Lazykin¹, A. A. Leshchenko¹, T. Ya. Ashikhmina^{1,2}, I. P. Pogorelsky¹, I. V. Darmov¹, I. A. Lundovskikh¹, I. A. Ustyuzhanin³, S. A. Sharov⁴,

¹ Vyatka State University,

36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

² Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS, 54 Pervomayskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167000,

³ N. V. Rudnitski Zonal North-East Agricultural Research Institute, 166A, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,

⁴ The facility for storage and destruction of chemical weapons «Maradykovskiy», 94 Soviet Army St., Mirnyy, Kirov region, Russia, 612085, e-mail: ipogorelsky@inbox.ru

The object of research is plant-microbial association of nodule bacteria *Rhizobium loti*, bacterial strain-destroyer of ecotoxicants *Pseudomonas delhiensis* B-11400 with the leguminous plant cat's clover (*Lotus corniculatus*). The possibility of using biodegradative potential of this association in biotechnology of soil remediation of the chemical weapon decommission plant of «Maradykovskiy» is well grounded. Both strains of bacteria are not pathogenic, they are isolated from the environment and ecologically safe. Nodule bacteria *Rhizobium loti* relate with leguminous plants to form nitrogen-fixing nodules, which leads to increase in productivity and protection of the symbionts against harmful fungi, it also accelerates the process of biodegradation of soil toxicants.

Modelling natural conditions of soil remediation was carried out on the test bench, equipped with systems of maintaining and control of technological parameters of the process. The depth of glyphosate degradation in the composition of herbicide «Raundap» in soil was studied by capillary GC-mass spectrometry with mass-selective detection. A high biodestructive activity of plant-microbial association is shown, it causes a significant decrease in the content of toxicants in soil. It has been found by analytical determination of glyphosate in soil, with the initial content of 52 mg/kg, thirteenth days later the content of ecotoxicant decreased to the level of 0.13 mg/kg, which is lower than the initial content more than 400 times and less than the MPC (0.5 mg/kg). The results of the study indicate the possibility of practical use of degradative potential of the plant-microbial association in soil remediation and purifying soil from ecotoxicants.

Keywords: remediation, toxicants, plant-microbial association, organophosphorus compounds, oil biodegradation.

Биодеградация фосфорорганических соединений (ФОС) специализированными микроорганизмами является перспективным научным направлением. Её отличительной особенностью является экологическая безопасность, высокая специфичность микробной деструкции и отсутствие токсических продуктов разложения [1]. В то же время высокие требования к санации загрязнённых территорий предполагают дополнительные исследования, в ходе которых могут быть созданы препараты, предназначенные для разложения ФОС и других поллютантов в конкретных условиях промплощадки объекта уничтожения химического оружия (УХО).

Проблема рекультивации почвы в месте функционирования объекта УХО «Марадыковский» после принятия решения по его перепрофилированию со всей очевидностью станет актуальной и может включать биологический этап с использованием биопрепарата [2, 3]. Технология такого биопрепарата – деструктора ФОС, нефти и нефтепродуктов с расширенным спектром биodeградативной активности базируется на основе использования бактерий двух штаммов псевдомонад *P. fluorescens* ЕК – 5–93 и *P. putida* ЕК – 8–14. Готовый к применению лиофильно обезвоженный биопрепарат представляет собой пористую массу светло-жёлтого цвета, которая хорошо регидратируется при добавлении воды. Интродукция специализированных штаммов *P. fluorescens* ЕК – 5–93 и *P. putida* ЕК – 8–14 в составе биопрепарата обеспечивает, с одной стороны, деградацию экотоксикантов в почве, а с другой стороны, – стимуляцию естественной (аборигенной) микрофлоры [3]. Входящие в состав биопрепарата специализированные микроорганизмы вместе с аборигенными

почвенными микроорганизмами способны формировать устойчивые трофические цепи и поэтапно участвовать в процессе деградации экотоксикантов.

Однако, как это явствует из опубликованных данных по результатам экспериментальных исследований [4], не существует универсального вида микроорганизмов, способного осуществить деградацию всех экотоксикантов и их компонентов. Поэтому в состав биопрепаратов, предназначенных для рекультивации почвы, необходимо вводить несколько видов микроорганизмов-деструкторов, принадлежащих различным таксономическим группам. Это тем более важно, что как на этапе вывода объекта УХО из эксплуатации, так и при выполнении работ по ликвидации последствий производственной деятельности, будет проводиться экологический мониторинг и комплекс реабилитационных мероприятий, в том числе с применением биотехнологии [5]. Дальнейшее расширение возможностей биотехнологии рекультивации почвы связано с применением биопрепарата, объединяющего микроорганизмы, которые обеспечивают био- и фиторекультивацию. В самой технологии фиторекультивации используют ассоциированные с растениями микроорганизмы. Именно микроорганизмы ризосферы растений играют ведущую роль в деградации экотоксикантов в процессе рекультивации. Общеизвестно, что в ризосфере растений присутствуют так называемые PGPR-бактерии (от англ. *plant growth promoting rhizobacteria*), оказывающие стимулирующее влияние на рост растений. В свою очередь растения способны активно противодействовать экотоксикантам посредством таких процессов, как экскреция экотоксикантов и последующая их деградация до клеточных

метаболитов и углекислого газа [6]. В этой связи представляется актуальным при разработке методов фиторекультивации осуществлять поиск и выделение штаммов бактерий – эффективных деструкторов экотоксикантов, способных к колонизации ассоциированных с ними растений. Такие штаммы бактерий, вступающие в растительно-микробные ассоциации, могут быть использованы в качестве биодополнения к уже разработанному биопрепарату – деструктору ФОС, нефти и нефтепродуктов [3]. Объединение в биопрепарате штаммов микроорганизмов – эффективных деструкторов ФОС, нефти и нефтепродуктов, а также семян бобовых растений, выступающих в качестве носителя специализированных природных клубеньковых бактерий [4, 6], создаст необходимые условия для стимулирования роста растений, защиты их от фитопатогенов и полноценной деградации экотоксикантов до полной рекультивации почвы.

Целью исследования являлось изучение растительно-микробной ассоциации клубеньковых бактерий *R. loti* и лядвенца рогатого *L. corniculatus* с бактериями штамма-деструктора экотоксикантов *P. delhiensis* В-11400 и оценка возможности её включения в состав новой формы двухкомпонентного биопрепарата, предназначенного для рекультивации почвы объекта УХО «Марадыковский».

Материалы и методы исследования

В работе использовали штамм клубеньковых бактерий *R. loti* и скарифицированные семена лядвенца рогатого (*L. corniculatus*) сорта Солнышко (семейство бобовые (*Fabaceae*)), полученные из ФГБНУ «НИИСХ Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого», а также штамм псевдомонад *P. delhiensis* В-11400, характеризующийся высокой деструктивной активностью в отношении нефти (нефтепродуктов) и ФОС. Штамм *P. delhiensis* В-11400 выделен и идентифицирован в 2013 г. сотрудниками кафедры микробиологии ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», депонирован во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов [7].

Культивирование бактерий *P. delhiensis* В-11400 проводили на мясо-пептонном агаре и в жидкой питательной среде на основе кислотного гидролизата казеина и дрожжевого автолизата, а клубеньковых бактерий *R. loti* – на маннитно-дрожжевом агаре [8].

Выращивание бактерий *P. delhiensis* В-11400 глубинным способом проводили в

лаборатории экспериментальной биотехнологии кафедры микробиологии ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» в биореакторе (ферментере) типа *LiFlus GX* производства ООО «Bio-Tronic» (Россия) в течение 24 час, а бактерий *R. loti* – в течение 48 час.

Режим культивирования бактерий штамма *P. delhiensis* В-11400: жидкая питательная среда на основе кислотного гидролизата казеина и дрожжевого автолизата; температура 28 °С; скорость перемешивания 450 об./мин; кислотность среды (рН) 7,0–7,4 (поддерживали автоматически с помощью добавления в среду 12% раствора аммиака); аэрация воздухом – 3 л/мин в первые 4 час роста, а затем – 6 л/мин. В качестве ростстимулирующей добавки в биореактор вносили салицилат натрия через 4 часа после начала культивирования.

Режим культивирования бактерий *R. loti*: жидкая питательная среда на основе маннита (сахарозы) и дрожжевого автолизата; температура 28 °С; скорость перемешивания 450 об./мин; кислотность среды (рН) 6,8–7,2 (поддерживали автоматически с помощью добавления в среду 12% раствора аммиака); аэрация воздухом – 3 л/мин в течение всего периода культивирования.

Определение количества жизнеспособных бактерий в исследуемых пробах проводили путём посева соответствующих десятикратных разведений бактериальных суспензий на селективные плотные питательные среды и подсчёта выросших колоний.

Иммобилизацию микроорганизмов [9] осуществляли путём перемешивания смеси культур *P. delhiensis* В-11400 и *R. loti* с семенами растения-фиторемедианта лядвенца рогатого (*L. corniculatus*) в защитной сахарозо-желатиновой среде (10% сахарозы + 1% желатина) на шейкере в течение 30 мин при 120 об./мин. Смесь концентрата микроорганизмов с семенами лядвенца рогатого в защитной сахарозо-желатиновой среде распределяли равномерным слоем на дне кювет, которые помещали для высушивания в микроволновую вакуумную сушильную установку фирмы «Grandtec» (Китай). Сухую смесь концентрата микроорганизмов с семенами лядвенца рогатого снимали шпателем со дна кювет, помещали в пакеты из полимерного материала для размельчения, после чего объединяли с сорбентом – материалом естественного происхождения древесным опилом [10], переносили в герметично закрытую стеклянную тару и хранили при температуре от 0 до 8 °С.

Делигнификацию опила лиственных пород деревьев осуществляли путём кипячения в течение 4 час в 0,1 М растворе NaOH в соотношении: 50 г опила и 1,5 л раствора щелочи с последующим отмыванием дистиллированной водой до значения pH 6,0–7,0 [11].

Количественный учёт иммобилизованных на носителе бактерий выполняли чашечным методом Коха, высевая суспензию регидратированного в 9 мл изотонического раствора хлорида натрия 1 г биопрепарата на селективную плотную питательную среду в чашках Петри с последующим подсчётом выросших колоний.

Количественное определение нефти в исследуемых образцах проводили с использованием метода капиллярной газовой хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS – QP2010 Plus («Shimadzu», Япония) с масс-фильтром квадрупольного типа и последующей обработкой данных с помощью программного обеспечения GCMS Solution 2.5.

Имитацию природных условий процесса биорекультивации почвы проводили на испытательном стенде, оборудованном системами поддержания и контроля технологических параметров ведения процесса [2, 3]. Содержание глифосата в почве составляло 52 мг/кг. Глубину деструкции глифосата в составе гербицида «Раундап» в почве исследовали с использованием ВЖХ – МС на приборе Prominence с масс-селективным детектированием LCMS – 2010 («Shimadzu», Япония).

Статистическую обработку полученных результатов выполняли согласно руководству [12].

Результаты исследований

Стандартный биотехнологический процесс получения микробных культур включал пять основных стадий:

- 1) подготовка питательной среды с заданными свойствами (pH, температура, концентрация питательных веществ и др.);
- 2) получение посевного материала из чистой культуры бактериальных клеток;
- 3) выращивание микроорганизмов в биореакторе;
- 4) концентрирование;
- 5) приготовление полуфабриката [13].

Посевной материал бактерий *P. delhiensis* В-11400 и *R. loti* готовили непосредственно перед глубинным культивированием из чистой, обновленной на агаризованной питательной среде, исходной (маточной) культуры бактериальных клеток с последующим вы-

ращиванием в жидкой питательной среде в стеклянных колбах на шейкере-инкубаторе. В дальнейшем посевной материал использовали на стадии глубинного культивирования, которая в биотехнологическом процессе получения биопрепарата является наиболее важной. Она включает в себя внесение посевного материала бактерий в питательную среду в биореакторе, установление оптимальных условий культивирования на аппарате для более высокого выхода биомассы клеток.

В таблице 1 приведены данные, характеризующие глубинные культуры и микробные концентраты, предназначенные для дальнейшего использования в технологии приготовления биопрепарата.

Как следует из представленных данных, глубинные культуры характеризуются высоким уровнем накопления микробной биомассы. При выращивании бактерий *P. delhiensis* В-11400 в биореакторе объёмом 3 л питательной среды количество жизнеспособных бактерий составило около $15 \cdot 10^9$ КОЕ/мл, а бактерий *R. loti* – свыше $13 \cdot 10^9$ КОЕ/мл.

Для получения полуфабриката микробные клетки отделяли от питательной среды с помощью модульной ультра- и микрофильтрационной системы «Сартокон-мини». Параметры процесса концентрирования: давление на входе в установку ($P_{вх.}$) 310 кПа, давление на выходе ($P_{вых.}$) 250 кПа, скорость тангенциального потока (v) 3,6 л/ч. Результаты концентрирования глубинных культур, представленные в таблице 1, показывают, что содержание микробных клеток штамма *P. delhiensis* В-11400 составило $4,83 \cdot 10^{10}$ КОЕ/мл, а клубеньковых бактерий *R. loti* – $4,43 \cdot 10^{10}$ КОЕ/мл.

Концентрированную смесь суспензий бактериальных клеток *P. delhiensis* В-11400 и ризобий *R. loti* в соотношении 1:1 смешивали с сахарозо-желатиновой средой (10% сахарозы + 1% желатина), обеспечивающей требуемую жизнеспособность клеток в процессе высушивания и хранения в герметично закрытой таре при температуре от 0 до +8 °С.

Следующим этапом исследований, который является одним из основных при разработке биопрепарата, является определение формы находящихся в нём живых микробных клеток: свободной или иммобилизованной. Преимущество использования иммобилизованных клеток, в отличие от свободных, определяется рядом таких характеристик, как повышенная жизнеспособность клеток, устойчивость к действию неблагоприятных

Таблица 1

Характеристика глубинных культур и микробных концентратов, предназначенных для использования в технологии приготовления биопрепарата

Наименование микроорганизма	Содержание бактериальных клеток в ..., · 10 ⁹ КОЕ/мл	
	глубинной культуре	микробном концентрате
<i>P. delhiensis</i> В-11400	14,90±2,2	48,30±1,3
<i>R. loti</i>	13,70±2,5	44,31±1,2

Примечание: $X \pm I_{95}$, $n = 3$.

факторов внешней среды, высокая каталитическая активность иммобилизованных клеток и их ферментов, концентрация больших количеств биомассы и минимизация её потери при внесении в окружающую среду, экономичность [9].

К природным носителям следует отнести семена растений-фиторемедиаторов, являющихся важным элементом в процессах восстановления почвенного покрова, загрязнённого в результате хозяйственной деятельности [14–16]. Для формирования микробно-растительной ассоциации были проведены предварительные исследования по изучению трёх вариантов носителей на основе семян лядвенца рогатого и опилок с разным соотношением компонентов. Изученные ва-

рианты микробно-растительной ассоциации представлены в таблице 2.

Каждый из представленных вариантов носителей в последующих экспериментах использовали для иммобилизации на них подготовленной смеси клеток микроорганизмов *P. delhiensis* В-11400 и *R. loti*. По окончании высушивания биопрепарата определяли количество иммобилизованных микроорганизмов на носителе путем высева регидратированной в изотоническом растворе хлорида натрия 1 г концентрированной смеси суспензий бактериальных клеток деструктора экотоксикантов *P. delhiensis* В-11400 и ризобий *R. loti* на плотную питательную среду в чашках Петри с последующим подсчётом выросших колоний. Результаты подсчётов представлены в таблице 3.

Таблица 2

Варианты носителей, использованных для формирования микробно-растительной ассоциации

Состав носителей	Внешний вид носителя
Семена лядвенца рогатого	
Семена лядвенца рогатого и делигнифицированные опилки (соотношение 1:1)	
Семена лядвенца рогатого и елигнифицированные опилки (соотношение 4:1)	

Таблица 3

Характеристика выживаемости микроорганизмов, иммобилизованных на носителе

Состав носителя	Содержание жизнеспособных клеток, · 10 ⁹ КОЕ/г	
	<i>P. delhiensis</i> В-11400	<i>R. loti</i>
Семена лядвенца рогатого	7,9 ± 0,44	4,2 ± 0,2
Семена лядвенца рогатого: делигнифицированные опилки (соотношение 1:1)	19,43 ± 1,8	8,73 ± 0,5
Семена лядвенца рогатого: делигнифицированные опилки (соотношение 4:1)	17,1 ± 1,6	7,62 ± 0,3

Примечание: $X \pm I_{95}$, $n = 3$.

На основании представленных результатов можно заключить, что наибольшее количество жизнеспособных бактериальных клеток *R. loti* и *P. delhiensis* В-11400 выявлено в экспериментах с использованием делигнифицированных опилок. При этом наиболее предпочтительным оказался состав носителя, включающий равные количества семян и опилок: в 1 г препарата сконцентрировалось наибольшее количество микроорганизмов, играющих основную роль в процессе биореккультивации.

Известно, что для иммобилизации микроорганизмов применяют органические и неорганические носители [10]. Среди органических носителей выделяют 2 класса: синтетические полимерные, например, на основе вискозы, пенополиуретана, и наиболее перспективные – природные носители. Для биопрепаратов, в частности нефтедеструкторов, чаще всего применяют последний вариант носителя на растительной и минеральной основе (торф, древесные опилки, солома, перлит, верховой мох, лузга гречки и подсолнуха). Материалы природного происхождения являются биоразлагаемыми и при их попадании в окружающую среду не оказывают дополнительной экологическую нагрузку, а при внесении в почву способствуют её «разрыхлению». Обычно эти материалы широко доступны, что определяет целесообразность их использования в качестве носителя иммобилизованных микроорганизмов [11].

Опилки лиственных пород деревьев (берёзы, ольхи и др.) являются отходом деревообрабатывающей промышленности. Как сорбент они обладают высокой поглощательной способностью, доступны для использования и экологически безопасны [14, 15]. Делигнифицированные опилки не обладают повышенной кислотностью, тогда как необработанные,

находясь в почве, способны изменять рН почвы до уровня 3,0–3,5. Для нейтрализации необработанных опилок в почве применяют минеральную щелочь, известь, фосфоритную муку. Удаление лигнина из опилок проводится также с целью увеличения их гидрофильности за счёт повышения числа гидроксильных групп [15].

Таким образом, экспериментальный образец биопрепарата представляет собой сухую неоднородную массу, состоящую из жизнеспособных микробных клеток штаммов *P. delhiensis* В-11400 и *R. loti* в соотношении 1:1 в количестве не менее $4 \cdot 10^9$ клеток на 1 г носителя, являющегося семенами бобового растения лядвенца рогатого, объединенную с делигнифицированными опилками в соотношении 1:1.

Для оценки эксплуатационной характеристики (деструкции ФОС, нефти и нефтепродуктов) разработанного биопрепарата в условиях стендовых испытаний он был объединён с препаратом лиофилизированных бактерий двух видов *P. fluorescens* ЕК – 5–93 и *P. putida* ЕК – 8–14, составляющих основу разработанного ранее биопрепарата [3]. В качестве контроля при проведении стендовых испытаний использовали смесь делигнифицированных опилок с семенами лядвенца рогатого в соотношении 1:1 без добавления микроорганизмов.

Экспериментальная оценка глубины деструкции глифосата в почве двухкомпонентным биопрепаратом (при моделировании натуральных условий процесса рекультивации на испытательном стенде) позволила сделать вывод о том, что процесс деструкции экотоксиканта наиболее выражено происходит в первые сутки эксперимента: к 4 суткам его содержание снизилось до $11,3 \pm 2,8$ мг/кг (21,7% от исходного количества), а к 13 суткам – до

0,12±0,03 мг/кг, снизившись, таким образом, в 433 раза (при ПДК в почве 0,5 мг/кг). В контрольном эксперименте, в котором не использовались микроорганизмы-деструкторы, снижения содержания глифосата в почве не было установлено.

Эксперименты с сырой нефтью, внесённой в почву, показали, что комплексное воздействие микроорганизмов (а также их ферментов), входящих в состав образца двухкомпонентного биопрепарата, обуславливает на 14 сут эксперимента деструкцию нефти с потерей её нативности примерно на 93%. Оставшиеся неизменными 7% идентифицированных методом капиллярной газовой хромато-масс-спектрометрии компонентов исходной нефти подвергаются комплексному воздействию растительно-микробной ассоциации и в последующем через три недели эксперимента фрагментируются на отдельные алканы с содержанием тяжёлых нефтяных фракций С17–С53 на уровне 15%.

Обсуждение результатов

Известно, что по завершении уничтожения химического оружия будут проведены работы по выведению объектов УХО из эксплуатации, а также по рекультивации их загрязнённых территорий [17]. В частности, на объекте УХО «Марадыковский» Кировской области технология рекультивации загрязнённой территории должна включать дегазацию грунта перекисно-щелочной рецептурой с одновременным разрыхлением с помощью щелереза – рыхлителя-кротователя или машины для глубокого фрезерования земель МТП-44Б. Предполагается, что данная технология рекультивации, независимо от характера загрязнений, позволит произвести полную очистку загрязнённых территорий [17].

Не вдаваясь в подробности методологии определения и контроля остаточных количеств отравляющих веществ и их реакционных масс в почве промплощадки объекта УХО, отметим лишь, что при превышении допустимых норм их содержания, в частности в местах доконвенционного обращения с ХО, возможно использование двух существующих подходов к рекультивации загрязнённых территорий: обезвреживание загрязнённых земельных участков без выемки грунта методом взрыхления с последующим перемешиванием грунта с дегазирующей рецептурой непосредственно в местах загрязнения; выемка почвы и грунта,

их дегазация и термическая обработка вдали от промплощадки объекта УХО с последующим возвращением обезвреженного грунта на место изъятия [17]. Данный комплекс инженерных мероприятий представляет собой технический этап рекультивации, который не отменяет, но предваряет второй – биологический этап, включающий комплекс агротехнических и фитомелиоративных мероприятий. Этот второй этап призван обеспечить улучшение агрофизических, агрохимических, биохимических и других свойств почвы. Биопрепараты являются необходимым составным элементом биологического этапа рекультивации, а микроорганизмы, входящие в состав биопрепаратов, ускоряют процесс разрушения экотоксикантов в почве.

В этой связи, как указано в работе [18], необходимо выбрать наиболее оптимальные с экономической и экологической точек зрения методы санации с учётом особенностей каждого объекта и территории. Целесообразно также, по мнению авторов цитируемой работы, предусмотреть несколько способов (технологий) приведения в безопасное состояние почво-грунтов, оборудования, зданий и сооружений с учётом анализа информации о территории объекта УХО, уровнях и характере химического загрязнения всех расположенных на его территории зданий, сооружений, конструкций, оборудования, коммуникаций, а также данных о состоянии компонентов окружающей среды [18].

Новые возможности в реализации потенциала биотехнологии рекультивации почвы в последние годы связывают с применением биопрепаратов, в состав которых входят микроорганизмы с физиологическими функциями био- и фиторекультивации. В частности, микроорганизмы ризосферы растений (так называемые PGPR-бактерии) играют ведущую роль в деградации экотоксикантов в процессе рекультивации. В самой технологии фиторекультивации используют ассоциированные с растениями микроорганизмы. Данные ассоциации можно создать искусственно, объединив вместе в одном биопрепарате семена бобовых растений с живыми лиофилизированными микроорганизмами – деструкторами экотоксикантов.

Указанный научно обоснованный подход был реализован в технологии двухкомпонентного биопрепарата, который может быть использован на территории объекта УХО «Марадыковский» и на других техногенных территориях. Объединение двух компонентов, хранящихся при оптимальных условиях, в единый биопрепарат, осуществляется по запросу. Последующее внесение двухкомпонентного

биопрепарата в почву может быть осуществлено с использованием сеялки зернотукотравяной СЗТ-3,6А (или её аналога), предназначенной для рядового посева семян зерновых и зернобобовых культур как отдельно, так и одновременно с посевом сыпучих и несыпучих семян трав с внесением в засеваемые рядки гранулированных минеральных удобрений, которые заменяют на двухкомпонентный биопрепарат.

Безусловно, использование разработанного биопрепарата для целей биотехнологии рекультивации почвы будет осуществляться в соответствии с планом проведения реабилитационных мероприятий, согласованным с органами государственного контроля в области природоохранной и санитарной деятельности [18].

Заключение

После уничтожения запасов химического оружия главной задачей является проведение работ по обезвреживанию и оздоровлению высвободившихся объектов УХО и передачи их для перепрофилирования. В ходе санации и рекультивации почв промышленной зоны объекта могут быть использованы различные технологии, среди которых могут применяться биотехнологические методы. В течение последних трёх лет выполнен комплекс исследований, связанных с оценкой возможности создания новой формы двухкомпонентного биопрепарата, объединяющего бактерии *P. fluorescens* ЕК-5-93 и *P. putida* ЕК-8-4 – эффективных деструкторов ФОС и углеводородов нефти, с клубеньковыми бактериями *R. loti*, семенами нефтотолерантного бобового растения лядвенца рогатого *L. corniculatus*, а также с бактериями штамма-деструктора экотоксикантов *P. delhiensis* В-11400 в составе растительно-микробной ассоциации. Двухкомпонентный биопрепарат в новой форме с расширенным спектром деградативной активности биосовместимых, экологически безопасных микроорганизмов природного происхождения в ассоциации с семенами бобового растения в результате синергидного эффекта входящих в его состав биологически активных компонентов может быть использован для санации территории промплощадки объекта УХО «Марадыковский».

Работа выполнена в рамках Госзадания по проекту № 863 (2016 г.).

Работа выполнена в рамках НИР «Оценка последствий антропогенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны

южной тайги» (номер государственной регистрации 115020310080), включенных в государственное задание ИБ Коми НЦ УрО РАН на 2016 г.

Литература

1. Шаров С.А., Ашихмина Т.Я. Адаптация микробных биотехнологий ремедиации почв к реальным объектам санации // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 60–62.
2. Стяжкин К.К., Туманов А.С., Ашихмина Т.Я., Колесников Д.П., Тетерин В.В., Погорельский И.П., Лещенко А.А., Лазыкин А.Г., Зиганшин А.Р. Экспериментальная оценка микробицидного и деградативного потенциала био-препарата деструктора фосфорорганических соединений // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 51–59.
3. Туманов А.С., Ашихмина Т.Я., Лещенко А.А., Погорельский И.П., Шаров С.А., Тетерин В.В., Лазыкин А.Г., Филимонова Г.В., Ежов А.В., Пермяков Р.Г. Биопрепарат с расширенным спектром биодеградативной активности для рекультивации почвы объекта уничтожения химического оружия «Марадыковский» // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 61–69.
4. Иванова А.А., Ветрова А.А., Филонов А.Е., Боронин А.М. Биодеградация нефти микробно-растительными ассоциациями // Прикладная биохимия и микробиология. 2015. Т. 51. № 2. С. 191–197.
5. Ашихмина Т.Я., Тимонов А.С., Кантор Г.Я., Пантелеева О.Г., Домнина Е.В., Дабах Е.В., Огородникова С.Ю., Новойдарский Ю.В., Титова В.А. Изучение воздействия объекта уничтожения химического оружия «Марадыковский» на состояние природных сред и объектов // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 88–95.
6. Квеситадзе Г.И., Хатисашвили Г.А., Садунишвили Т.А., Евстигнеева З.Г. Метаболизм антропогенных токси-кантов в высших растениях / Под ред. В.О. Попова. М.: Наука, 2005. 199 с.
7. Патент РФ № 2575063. МКП С12N 1/20, С09С 1/10, С12R 1/38. Штамм бактерий *Pseudomonas delhiensis* – деструктор нефти и нефтепродуктов / К.Е. Гаврилов, И.В. Дармов, Т.С. Кардакова, А.Г. Лазыкин, Е.А. Коновалова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет». Оpubл. 10.02.2016. Бюл. № 4.
8. Авторское свидетельство на изобретение СССР № 1036718. МКП С05 F11/08. Штамм клубеньковых бактерий *Bradyrhizobium* sp. (*Astragalus*) для производства бактериального удобрения астрагал / А.Т. Новикова, В.Л. Князева, А.П. Кожемяков, Н.Г. Орищенко; заявитель ВНИИ сельскохозяйственной микробиологии. Оpubл. 23.12.1991. Бюл. № 47.
9. Синицин А.П., Райнина Е.И., Лозинский В.И., Спасов С.Д. Имобилизованные клетки микроорганизмов. М.: Изд-во МГУ, 1994. 288 с.
10. Коцеев К.А. Имобилизованные клетки микроорганизмов и их применение // Промышленная микробиология. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1989. С. 216–235.
11. Филина Н.А. Исследование сорбционных свойств древесных отходов для сбора нефтепродуктов с последую-

щей утилизацией их в виде топливных брикетов: Автореф. дис.... канд. техн. наук. Пенза, 2011. 22 с.

12. Ашмарин И.П., Воробьев А.А. Статистические методы в микробиологических исследованиях. Л.: Медгиз, 1962. 280 с.

13. Егорова Т.А., Клунова С.М., Живухина Е.А. Основы биотехнологии: Пособие для вузов. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 208 с.

14. Киреева Н.А., Водопьянов В.В. Мониторинг растений, используемых для фиторемедиации нефтезагрязнённых почв // Экология и промышленность России. 2007. сентябрь. С. 46–47.

15. Куюкина М.С., Ившина И.Б., Серебренникова М.К. Оптимизация процесса иммобилизации клеток алканотрофных родококков на хвойных опилках в условиях колоночного биореактора // Вестник Пермского университета. 2010. Вып. 1 (4). С. 69–72.

16. Рогозина Е.А., Тимергазина И.Ф., Моргунов П.А. Очистка нефтезагрязнённых почв бактериями рода *Pseudomonas* – основой биопрепаратов НАФТОКС 12-Р и НАФТОКС 48-У // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2014. Т. 9. № 2. С. 1–18.

17. Исаева А.Ю., Романов В.С., Белов Ю.А. Различные подходы к рекультивации загрязнённых территорий в рамках выполнения ликвидационных мероприятий на бывших объектах по хранению химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 117–120.

18. Новойдарский Ю.В., Ашихмина Т.Я., Широких И.Г., Домрачева Л.И., Огородникова С.Ю. Методические аспекты проведения работ по подготовке объектов хранения и уничтожения химического оружия к мероприятиям по выводу их из эксплуатации // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 100–104.

References

1. Sharov S.A., Ashikhmina T.Ya. Adaptation of soil remediation biotechnologies to real objects of rehabilitation // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2014. № 4. P. 60–62 (in Russian).

2. Styazhkin K.K., Tumanov A.S., Ashikhmina T.Ya., Kolesnikov D.P., Teterin V.V., Pogorelsky I.P., Leshchenko A.A., Lazykin A.G., Ziganshin A.R. Experimental evaluation of microbicidal and degradative potential of biological product of destructor of organophosphorus compounds // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2014. № 4. P. 51–59 (in Russian).

3. Tumanov A.S., Ashikhmina T.Ya., Leshchenko A.A., Pogorelsky I.P., Sharov S.A., Teterin V.V., Lazykin A.G., Filimonova G.V., Ezhov A.V., Permyakov R.G. Biological product with spread spectrum of biodegradative activity for soil remediation at the facility for destruction of chemical weapons «Maradykovskiy» // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2015. № 3. P. 61–69 (in Russian).

4. Ivanova A.A., Vetrova A.A., Filonov A.E., Boronin A.M. Biodegradation of oil by microbe-plant associations // *Prikladnaya biochimia i microbiologia*. 2015. V. 51. № 2. P. 191–197 (in Russian).

5. Ashikhmina T.Ya., Timonov A.S., Kantor G.Ya., Panteleeva O.G., Domnina E.V., Dabakh E.V., Oгородникова S.Yu.,

Novoydarsky Yu.V., Titova V.A. The study of the impact of the facility for destruction of chemical weapons «Maradykovskiy» on natural environments and objects // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2015. № 3. P. 88–95 (in Russian).

6. Kvesitadze G.I., Khatishashvili G.A., Sadunishvili T.A., Evstigneeva Z.G. Metabolism of anthropogenic toxicants in higher plants / Ed. V.O. Popov. M.: Nauka, 2005. 199 p. (in Russian).

7. Patent of Russian Federation № 2575063. INC C12N 1/20, C09C 1/10, C12R 1/38. The strain of bacteria *Pseudomonas delhiensis* – destructor of oil and oil products / K.E. Gavrilov, I.V. Darmov, T.S. Kardakova, A.G. Lazykin, E.A. Konvalova; the applicant and patentee Vyatka State University. Publ. 10.02.2016. Bull. № 4 (in Russian).

8. Inventor's certificate USSR № 1036718. INC C05 F11/08. The strain of nodule bacteria *Bradyrhizobium* sp. (*Astragalus*) for the production of bacterial fertilizer *Astragalus* / A.T. Novikova, V.L. Knyazeva, A.P. Kozhemyakov, N.G. Orishchenkov; the applicant Institute of Agricultural Microbiology. Publ. 23.12.1991. Bull. № 47 (in Russian).

9. Sinityn A.P., Raynina E.I., Lozinsky V.I., Spasov S.D. Immobilized microbial cells. M.: MGU Press, 1994. 288 p. (in Russian).

10. Koshcheenko K.A. Immobilized microbial cells and their application // *Industrial Microbiology. Textbook for high schools*. M.: Higher School, 1989. P. 216–235. (in Russian).

11. Filina N.A. The study of sorption properties of wood waste for collection and subsequent disposal of petroleum products in the form of briquettes: Author. dis. cand. tech. sciences. Penza, 2011. 22 p. (in Russian).

12. Ashmarin I.P., Vorobyev A.A. Statistical methods in microbiological researches. L.: Medgiz, 1962. 280 p. (in Russian).

13. Egorova T.A., Klunova S.M., Zhivukhina E.A. Fundamentals of biotechnology: a guide for high schools. M.: Publishing Center «Academy», 2003. 208 p. (in Russian).

14. Kireeva N.A., Vodopyanov V.V. Monitoring of plants used for phytoremediation of oil contaminated soils // *Ekologia i promyshlennost' Rossii*. 2007. september. P. 46–47 (in Russian).

15. Kuyukina M.S., Ivshina I.B., Serebrennikova M.K. Optimization of the immobilization of cells of alkanotrophic rhodococcus on sortwood sawdust under a column bioreactor // *Vestnik Permskogo universiteta*. 2010. V. 1 (4). P. 69–72 (in Russian).

16. Rogozina E.A., Timergazina I.F., Morgunov P.A. Purification of oil contaminated soils using bacteria of the genus *Pseudomonas* – the basis of biological products Naftoks 12-R and Naftoks 48-U // *Neftegazovaya geologia. Teoria i praktika*. 2014. V. 9. № 2. P. 1–18 (in Russian).

17. Isaeva A.Yu., Romanov V.S., Belov Yu.A. Different approaches to the remediation of contaminated areas in the framework of the liquidation activities at the sites of former chemical weapons storage // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2015. № 3. P. 117–120 (in Russian).

18. Novoydarsky Yu.V., Ashikhmina T.Ya., Shirokikh I.G., Domracheva L.I., Oгородникова S.Yu. Methodological aspects of the work on preparation of facilities of storage and destruction of chemical weapons to decommissioning // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2014. № 4. P. 100–104 (in Russian).

**Межрегиональная научно-практическая конференция,
посвящённая 20-летию реализации ФЦП
«Уничтожение запасов химического оружия
в Российской Федерации»**

28 июля 2016 г. в г. Кирове на базе Вятского государственного университета прошла межрегиональная научно-практическая конференция «Достижения российской науки, техники, технологий в решении проблемы безопасного уничтожения химического оружия», посвящённая 20-летию реализации федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации». В рамках конференции было проведено пленарное заседание и круглый стол «Федеральная целевая программа “Уничтожение запасов химического оружия в РФ” приближается к завершению – подходы, методы и технологии конверсии объектов и реабилитации территорий».

В работе конференции приняли участие специалисты, учёные Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия: начальник научно-исследовательского центра Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, кандидат технических наук, доцент А. Ю. Кармишин,

гл.н.с., доктор технических наук, профессор, В. Д. Назаров, заместитель начальника отдела НИЦ, кандидат технических наук, доцент, А. С. Лякин, П. И. Чачило – начальник группы по связям с общественностью Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, И. П. Погорельский – д.м.н. и А. А. Лещенко – д.т.н., ведущие научные сотрудники научно-исследовательского центра ФГБУ «48 Центральный научно-исследовательский институт» Минобороны России, Тверитинов С. Я. – начальник 1205 ОХУХО. Кроме того, в конференции участвовали представители органов власти Е. М. Михеев – заместитель Председателя Правительства, Министр промышленности и энергетики Кировской области, Созонтова М. С. – зам. председателя Законодательного собрания Кировской области, Быков В. В. – глава г. Кирова, Юнгблюд В. Т. – советник и.о. ректора ВятГУ, Денисенко А. П. – руководитель отдела промышленности и энергетики Правительства Кировской области, Перу-



Выступление Т. Я. Ашихминой, д. т. н., профессора, зав. кафедрой фундаментальной химии и методики обучения химии, заведующей лабораторией биомониторинга ВятГУ

нов А. Д. – зам. министра строительства Удмуртской республики, Заместитель Председателя Правительства Пензенской области Семёнов Д. В., руководители природоохранных организаций и учреждений по Кировской области: Гизатуллин И. М. – руководитель управления «Росприроднадзор» по Кировской области, Мальцева Л. Г. – зам. руководителя «Роспотребнадзор» по Кировской области, Анучин А. П. – зам. руководителя Кировского центра метеорологии и мониторинга окружающей среды, Женихова О. В. – заместитель Министерства охраны окружающей среды и природопользования Кировской области, Перминов Л. И. – зам. руководителя Вятской торгово-промышленной Палаты, главы администраций Оричевского района – В. Р. Нургаллин, Котельничского района – С. Г. Черемискин и Смердова И. Н. – глава городского муниципального поселения п. Мирный, Кошечев Г. Д. – советник Губернатора Кировской области, Мельцов Ю. П. – почётный гражданин г. Кирова, ветеран экологической службы, Филёв П. А. – руководитель группы по работе с населением объекта «Марадыковский», учёные вузов и НИИ г. Кирова: Кондакова Л. В. – д.б.н., Домрачева Л. И. – д.б.н., Ашихмина Т. Я. – д.т.н., Дабах Е. В. – к.б.н., Кантор Г. Я. – к.т.н., Домнина Е. А. – к.б.н., Олькова А. С. – к.б.н., Пересторонин В. П. – руководитель ЦЛАТИ по Кировской области, Панфилова И. В. – зам. руководителя Регионального центра контроля и мониторинга по Кировской области, Тимонов А. С. – старший научный сотрудник лаборатории биомониторинга ВятГУ, Титова В. А. – зав. экоаналитической лабораторией ВятГУ, журналисты газеты «Вятский край», «Кировская правда», «Искра» Оричевского района, журнала «Меркурий», телерадиовещания Кировской области, аспиранты вузов г. Кирова.

Приветственным словом от Правительства Кировской области конференцию открыл Михеев Е.М. – заместитель Председателя Правительства, Министр промышленности и энергетики Кировской области, председатель оргкомитета конференции. Он отметил, что в п. Мирный Оричевского района Кировской области находились на хранении почти 6,9 тысяч тонн боевых отравляющих веществ, снаряженных в 40 822 авиационных химических боеприпасах. К 2006 г. здесь был построен и введён в эксплуатацию объект «Марадыковский», который первым в России приступил к уничтожению фосфорорганиче-

ских отравляющих веществ. Именно здесь отрабатывались отечественные технологии уничтожения зарина, зомана и отравляющих веществ типа ви-икс, которые затем успешно применялись на других российских объектах по уничтожению химического оружия. Последняя химическая авиабомба на Вятской земле была уничтожена 11 сентября 2015 г. В ходе реализации ФЦП «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» на территории Кировской области в рамках развития социальной инфраструктуры было построено несколько жилых домов, два консультационно-диагностических центра, школа, построено несколько десятков километров дорог, введён водопровод в г. Котельниче и многие другие объекты.

С приветственным словом к участникам конференции выступил глава города Кирова В. В. Быков и зам. Председателя Законодательного собрания кировской области М. С. Созонтова.

Пленарное заседание началось с демонстрации фильма «Реализация ФЦП «Уничтожение запасов химического оружия в РФ». Затем сотрудники федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, командир в/ч объекта «Марадыковский» в своих докладах рассказали о новейших технологиях, которые были применены при уничтожении боевых отравляющих веществ. Было отмечено, что на данный период в России уничтожено уже более 94% запасов отравляющих веществ, причём уничтожено эффективно с использованием уникальных отечественных технологий и, главное, безопасно для окружающей среды и проживающего населения. Об этом еще раз повторили в своих выступлениях руководитель «Росприроднадзора» по Кировской области И. М. Гизатуллин и зам. руководителя «Роспотребнадзора» по Кировской области Л. Г. Мальцева.

О формах и методах взаимодействия органов власти, учёных, журналистов СМИ, общественности Кировской области в реализации федеральной целевой программы рассказала в своём докладе профессор Т. Я. Ашихмина.

Учёные, представители федеральных и региональных надзорных органов и органов власти в присутствии журналистов в рамках круглого стола подвели своеобразный итог проделанной работы. Говорили о развитии социальной инфраструктуры районов хранения и уничтожения химического оружия в рамках Программы. Поставленная Президентом Российской Федерации боевая задача по уни-

чтожению одного из видов оружия массового поражения на 6 из 7 созданных объектов в настоящее время выполнена.

Глава Мирнинского городского поселения И. Н. Смердова отметила, что к 2012 г. казна муниципального образования увеличилась в 4,8 раза. С 2010 по 2015 гг. в муниципальную собственность передано 11 объектов социальной инфраструктуры на общую стоимость 474,3 миллионов рублей.

Местных жителей и, прежде всего, работников объекта, очень интересует дальнейшая судьба созданного уникального высокотехнологичного современного предприятия. Будет ли оно перепрофилировано, известно ли уже имя инвестора?

В ответе начальника 1205 ОХУХО С. Я. Тверитинова, руководителя научно-исследовательского центра федерального управления А. Ю. Кармишина было отмечено, что эти вопросы на сегодняшний день пока не являются самыми актуальными. Сначала необходимо провести мероприятия по ликвидации последствий деятельности объекта, приведению его в безопасное состояние. Для этого разработана специальная федеральная программа, реализация которой займет от 5 до 7 лет.

Воплощение в жизнь новой программы по ликвидации последствий деятельности потребовало проведения научных изысканий для определения стартовых условий. Например, все корпуса объекта разделены на загрязнённые, условно загрязнённые, в которых необходимо провести дегазационные мероприятия, и чистые. Нужно было разработать технологии проведения ликвидационных мероприятий. Представители научно-исследовательского центра Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия доложили, что на сегодняшний день все исследования проведены, необходимые технологии разработаны и апробированы на практике. Кстати, не дожидаясь принятия программы, Председатель Правительства Российской Федерации подписал недавно распоряжение о выделении 2,7 млрд рублей на 2016 г. для проведения мероприятий по выводу из эксплуатации и ликвидации последствий деятельности объектов по уничтожению

химического оружия, завершивших работы по предназначению, и объектов по хранению химического оружия. Начальники объектов, по указанию генерал-полковника В. П. Капашина, незамедлительно вновь приняли уволенных в начале года сотрудников. В частности, начальник объекта «Марадыковский» полковник С. Я. Тверитинов доложил, что было уволено 688 человек, но в связи с открытием финансирования ликвидационных работ сейчас появились 742 вакантных места. Трудоустроено 490 человек и есть возможность принять ещё многих желающих.

Приведение объектов в безопасное состояние необходимо для того, чтобы обеспечить возможность перепрофилирования выведенного из эксплуатации ОУХО для организации выпуска востребованной мирной продукции, сохранить собранные там молодые, но уже получившие уникальный опыт работ в условиях повышенной опасности кадры, которые были бы востребованы, имели бы работу, обеспечивали бы свои семьи, растили и воспитывали бы детей.

Как заверили участников конференции учёные научно-исследовательского центра Федерального управления полковник А. Ю. Кармишин, профессор В. П. Назаров, подполковник А. С. Лякин работы по ликвидации последствий деятельности будут выполнены так же эффективно и безопасно, как были уничтожены отравляющие вещества.

По материалам работы конференции подготовлен научный отчёт, альбом в форме фото-галереи и диск с электронной версией докладов участников конференции.

П. И. Чачило, начальник группы по связям с общественностью Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, г. Москва.

Т. Я. Ашихмина, д.т.н., профессор, зав. кафедрой фундаментальной химии и методики обучения химии ВятГУ, член Общественной Палаты Кировской области, г. Киров

Открытие памятной стелы, посвящённой уничтожению запасов химического оружия на Вятской земле

15 сентября 2016 г. в г. Кирове в сквере на ул. Ломоносова состоялась торжественная церемония открытия памятной стелы, посвящённой окончанию работ по уничтожению химического оружия на объекте «Марадыковский» Кировской области. Перед началом мероприятия проведено освещение монумента.

В данном мероприятии принял участие, выступил с приветственным словом и вручил благодарственные письма Правительства Кировской области сотрудникам войсковой части объекта «Марадыковский» исполняющий обязанности Губернатора Игорь Владимирович Васильев. Поприветствовал собравшихся участников торжественной церемонии, вручил Почётные грамоты Кировской городской Думы специалистам объекта Владимир Васильевич Быков.

От командования Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия к кировчанам обратился заместитель начальника Федерального управления генерал-майор Игорь Александрович Кондаков. В своём выступлении он отметил, что установленная памятная стела символизирует полное избавление Вятской земли от запасов химического оружия. Поставленная руководством страны сложная задача по безопасному уничтожению химического оружия была выполнена образцово. Местное население не только избавилось от соседства с арсеналом стареющих химических боеприпасов, но и получило 23 новых объекта социально-бытового назначения на общую сумму 2 млрд руб. Ка-

питально обновлены сети газо-, энерго-, водоснабжения, многие километры автодорог и другие коммуникации. Построены школа на 504 учащихся в пос. Оричи, 195 квартир, проведена реконструкция средней школы в пос. Мирный, созданы два лечебно-диагностических центра в пос. Оричи и г. Котельниче и многое другое. Более 1000 кировчан нашли на объекте по уничтожению химического оружия хорошо оплачиваемые рабочие места. В местные и региональный бюджеты, в региональные социальные и страховые фонды за 9 лет функционирования объекта было уплачено более 1,2 млрд руб. налогов и отчислений. Построенный современный высокотехнологичный объект в будущем продолжит служить на благо развития Кировской области и России в целом. Его планируется привести в безопасное состояние и перепрофилировать на выпуск нужной стране продукции. Образцово выполненная, имеющая историческое значение работа по уничтожению химического оружия заслуживает памяти потомков. Подобные стелы установлены в Брянской, Курганской и Пензенской областях.

Мероприятие сопровождалось выступлением оркестра «Северная звезда», были возложены цветы и проведено фотографирование.

*Т. Я. Ашихмина, д.т.н., профессор,
зав. кафедрой фундаментальной химии
и методики обучения химии ВятГУ,
член Общественной Палаты
Кировской области, г. Киров*



Межрегиональная научно-практическая конференция,
посвящённая 20-летию реализации федеральной целевой программы
«Уничтожение запасов химического оружия
в Российской Федерации»



Докладывает подполковник А.С. Лякин –
начальник отдела НИЦ ФУ БХУХО

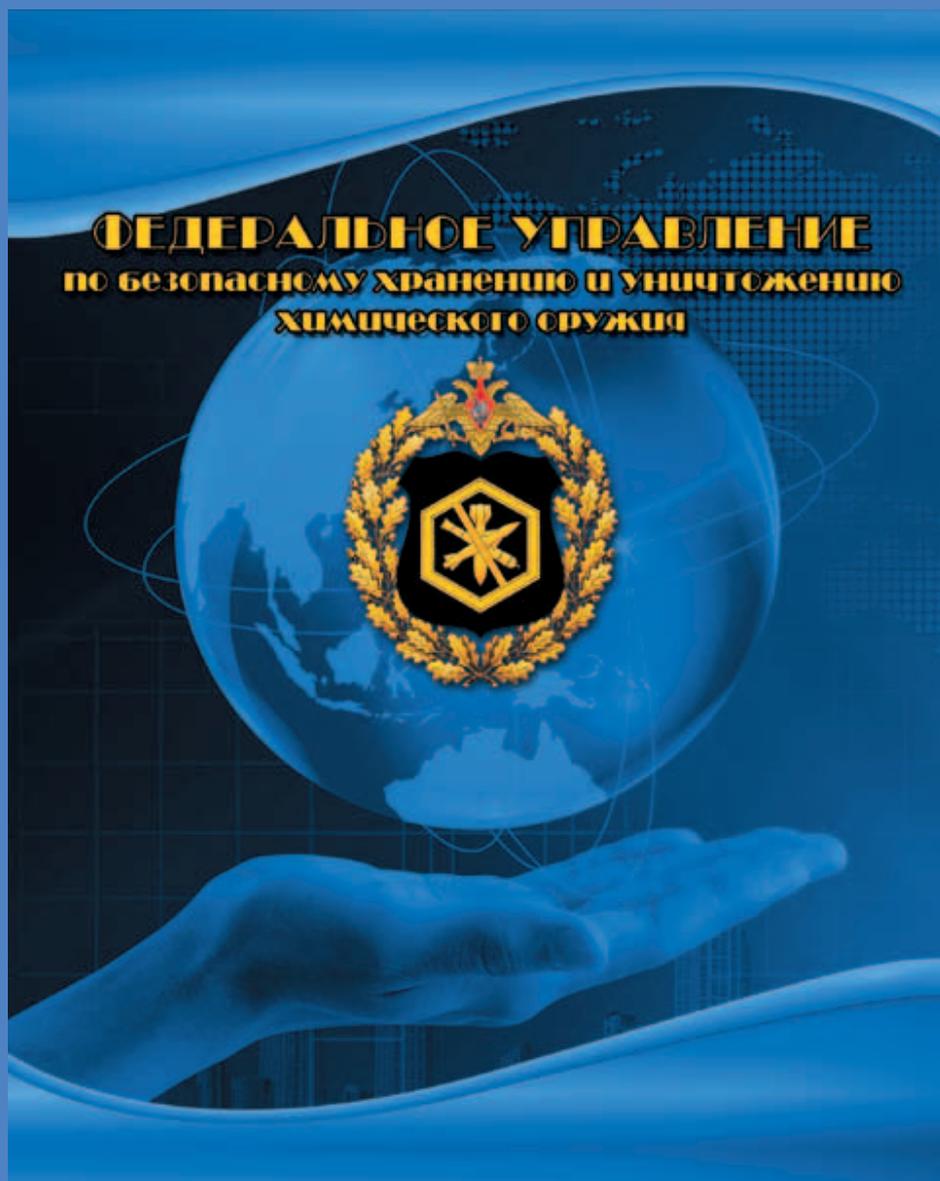


Интервью телеканалу «Россия» даёт
А. Ю. Кармишин, начальник НИЦ ФУ БХУХО



Участники конференции

Индекс 82027, 48482



ISSN 1995-4301



9 771995 430004