

ИНДЕКС 83037

www.thesa.ru
e-mail: mirt@thesa.ru; mirt_yuv@mail.ru

Журнал включен в Реферативный журнал и
Базы ВИНТИ РАН
Сведения о журнале ежегодно публикуются
в международной справочной системе по
периодическим изданиям
Ulrich Periodical Directory
Одновременное издание на русском и
английском языках делает его доступным
для широкого круга читателей во многих странах мира
Электронные версии журнала доступны
через **Elibrary** (www.elibrary.ru,
русскаяязычная версия) и **Springer**
(www.springer.com, англоязычная версия)

Уважаемые авторы и читатели журнала “Экологическая химия”!

С 2010 г. версия журнала “Экологическая химия” на английском языке
издается в качестве отдельного выпуска к журналу
“**Russian Journal of General Chemistry**” (Журнал общей химии)
издательством **Pleiades Publishing, Ltd.** и распространяется
компанией **Springer**

Адрес редакции:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И
+7(921)6379163

Почтовый адрес: 190013 Санкт-Петербург, а/я 218, ООО “ТЕЗА”
+7(921)4021128



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Концентрация 4–6 ядерных ароматических
углеводородов в атмосферном воздухе

Фотохимические превращения тиолов
на примере цистеина

Особенности гидрохимического
режима водоемов

ТЕЗА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

СОДЕРЖАНИЕ

Концентрация 4–6 ядерных ароматических углеводородов в атмосферном воздухе городов России в зимнее время <i>И. С. Халиков, В. Н. Яхрюшин, А. О. Корунов</i>	59
Особенности гидрохимического режима водоемов урбанизированной территории в летний период: I. Биогенные и органические вещества <i>П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Т. П. Жежеря</i>	71
Экомониторинг родников малых городов Брянской области (Нечерноземье РФ) <i>О. А. Соболева, Л. Н. Анищенко, О. С. Щетинская</i>	85
Фотохимические превращения тиолов на примере цистеина и их влияние на формирование редокс состояния природных вод <i>Г. Дука, В. Блонски, В. Гладки, С. Травин</i>	93
Композитные сорбенты на основе диатомит-бентонита и бумаги для восстановления фосфора из водных систем <i>М. С. Айрапетян, С. С. Айрапетян, Л. А. Маргарян, В. А. Оганнисян, Л. С. Банян</i>	101
Влияние <i>Daphnia magna</i> на размерную структуру и потребление <i>Anabaena spiroides</i> <i>Т. Н. Герасимова, П. И. Погожев, А. П. Садчиков</i>	106
Использование нанотехногенного сырья нефтехими в производстве огнеупорных пористых заполнителей на основе жидкостекольных композиций <i>В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова</i>	110



Экологическая химия 2021, 30(2); 59–70.

КОНЦЕНТРАЦИЯ 4–6 ЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ ГОРОДОВ РОССИИ В ЗИМНЕЕ ВРЕМЯ

И. С. Халиков*, В. Н. Яхрюшин, А. О. Корунов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Научно-производственное объединение “Тайфун”,
ул. Победы 4, г. Обнинск, 249038 Россия
e-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru

Поступило в редакцию 26 января 2021 г.

Представлены результаты анализа проб атмосферного воздуха по содержанию 4–6-ядерных ароматических углеводородов в 143 городах Российской Федерации на государственной наблюдательной сети в зимний сезон 2019–2020 гг. Приведен сравнительный анализ состояния загрязнения воздуха ПАУ в городах на территориях федеральных округов России. Анализ показал, что содержание 4–6-ядерных ПАУ в атмосферном воздухе городов европейской части России значительно ниже, чем в азиатской части страны в зимнее время. Средние концентрации 4–6-ядерных ПАУ в воздухе некоторых городов Сибирского федерального округа были более чем на порядок выше, по сравнению с городами европейской части. Высокое (5–10 ПДК) и очень высокое (более 10 ПДК) загрязнение воздуха бенз(а)пиреном в зимнее время наблюдается только в городах Сибирского (63% обследуемых городов) и Дальневосточного ФО (Южно-Сахалинск). Предложен метод сравнения сходства профилей ПАУ в объектах природной среды с использованием коэффициента подобия (K_p). Отмечено, что профили ПАУ в атмосферном воздухе Сибирского и Дальневосточного федеральных округов заметно отличались от профилей в федеральных округах европейской части России. Выявлена пирогенная природа средномолекулярных и высокомолекулярных ПАУ в атмосферном воздухе городов в зимний сезон во всех федеральных округах. Значения показателей пирогенности были выше для городов Сибирского и Дальневосточного федерального округа.

Ключевые слова: ПАУ, загрязнение воздуха, города России, зимний сезон, коэффициент подобия, индекс пирогенности

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются соединениями, имеющими в своей химической структуре два или более конденсированных ароматических кольца, они включены в список приоритетных органических загрязнителей объектов природной среды во многих странах [1–5]. ПАУ представляют опасность для

здоровья людей с точки зрения их содержания в атмосферном воздухе, устойчивости к трансформации, способности к аккумуляции, трансграничного переноса, повсеместного распространения и токсикологических характеристик.

В настоящее время только бенз(а)пирен (ПДК_{с.с.} в воздухе – 1 нг/м³ [6]), вещество первого класса опасности, в России подлежит обя-

зательному контролю в атмосферном воздухе городов на государственной наблюдательной сети Росгидромета.

Определение других приоритетных ПАУ в объектах природной среды имеет важное значение для выявления их вероятных источников поступления [5], очевидно, что со временем перечень контролируемых соединений будет расширяться. Сходство или различие между ПАУ можно использовать для идентификации их происхождения.

К высокомолекулярным ПАУ обычно относят вещества с довольно высокой молекулярной массой (> 250), содержащие от 5 и более конденсированных ароматических колец. Большая часть высокомолекулярных ПАУ и среднемолекулярных (4-ядерных), в отличие от низкомолекулярных ПАУ (2–3-ядерных), обладает выраженным канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием на живые организмы [2, 3].

Источники поступления ПАУ в окружающую среду достаточно многочисленны и имеют как природное (например, лесные пожары), так и антропогенное происхождение (пирогенное или петрогенное). К основным источникам загрязнения атмосферного воздуха городов полициклическими ароматическими углеводородами входят объекты топливно-энергетического, металлургического, нефтехимического, машиностроительного комплексов и автомобильный транспорт при сжигании топлива любого вида [2, 5, 7–12].

Пирогенные ПАУ образуются в результате горения органического сырья (производных нефти, угля, биомассы). Преобладающими, в случае пирогенного происхождения, являются незамещенные 4–6-ядерные соединения, в отличие от алкилированных 2–3-ядерных петрогенных ПАУ [13]. Разница в характеристиках ПАУ позволяет дифференцировать основные источники.

В атмосферном воздухе ПАУ могут сохраняться в газовой фазе, либо сорбироваться на твердых частицах аэрозоля. Низкомолекулярные ПАУ (молекулярная масса менее 202) в атмосферном воздухе находятся, преимущественно, в газовой фазе и разлагаются быстро в результате реакций окисления, фотоокисления и радикальных

процессов [12, 14]. Высокомолекулярные ПАУ в атмосферном воздухе сорбируются частицами пыли и сажи. Промежуточное положение занимают 4-ядерные бенз(а)антрацен и хризен, которые могут находиться в атмосферном воздухе, как в аэрозольной, так и газовой фазах. Низкие температуры могут вызывать конденсацию на взвешенных в воздухе частицах. Время нахождения ПАУ в атмосфере зависит от размера частиц на которых они сорбированы, и метеорологических условий определяющих их дальнейшее поведение, осаждение из атмосферного воздуха и перенос воздушными массами в направлении преобладающих ветров [15]. Основными процессами перехода ПАУ из атмосферного воздуха на подстилающую поверхность суши, или акваторий, являются сухое осаждение и вымывание осадками [16].

В годовом ходе концентрации бенз(а)пирена и других ПАУ в атмосферном воздухе городов Российской Федерации обычно возрастают в зимний период при максимальном режиме работы объектов теплоэнергетики и наибольших выбросах, а также при снижении переноса атмосферного воздуха [17–19].

Проблема установления источников поступления и загрязнения объектов природной среды ПАУ весьма актуальна. Независимо от источников, ПАУ всегда выделяются в виде смеси, а не отдельных соединений. Хроматографический профиль ПАУ любого объекта служит его индивидуальной характеристикой и поэтому может использоваться для идентификации источников поступления и происхождения.

Целью настоящей работы являлась оценка уровней содержания, профилей и возможных источников 4–6-ядерных ПАУ в атмосферном воздухе контролируемых городов на государственной сети наблюдений Росгидромета в зимний сезон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха городов, проводимые как составная часть государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды, осуществляется государственной системой наблюдения (ГСН) территориальными подразделениями Федеральной

Таблица 1. Средняя концентрация 4–6-ядерных ПАУ в атмосферном воздухе городов России на аэрозольных частицах, нг/м³ (декабрь–февраль 2019–2020 гг.)

Город, (количество проб)	FLT	PYR	BaA	CHR	BeP	BbF	BkF	BaP	DBA	BPL	INP
Северо-Западный федеральный округ											
Великий Новгород (3)	12.2	8.1	3.4	3.0	2.0	1.9	0.78	1.5	0.24	1.2	1.3
Вологда (3)	8.8	5.4	3.1	2.5	2.2	2.2	0.9	1.8	0.27	1.3	1.6
Воркута (3)	12.9	8.0	4.7	3.6	2.4	2.5	0.84	1.7	0.27	1.2	1.4
Калининград (6)	9.4	6.1	3.3	2.4	3.4	2.7	1.2	2.1	0.25	1.1	1.8
Кириши (6)	7.1	5.0	2.5	2.3	1.3	1.7	0.59	0.76	0.17	0.62	0.68
Коряжма (3)	2.0	1.3	0.86	0.84	0.44	0.50	0.18	0.27	0.10	0.31	0.20
Надвоицы (3)	36.9	14.0	6.0	5.8	2.6	2.9	0.95	1.4	0.27	1.0	1.1
Петрозаводск (3)	14.8	7.7	5.1	3.9	2.5	2.9	1.3	2.1	0.52	1.4	1.7
Псков (3)	9.1	5.4	3.5	2.8	2.2	2.1	0.84	1.6	0.21	1.0	1.3
Санкт-Петербург (26)	12.0	10.6	3.5	3.2	1.5	1.6	0.61	1.2	0.21	0.78	0.85
Сыктывкар (6)	12.8	9.1	4.5	3.4	2.5	2.6	0.86	1.7	0.26	1.2	1.3
Ухта (3)	7.5	4.4	2.7	2.5	1.4	1.4	0.52	0.87	0.20	0.70	0.75
Череповец (6)	6.4	3.8	2.3	1.9	1.8	1.6	0.63	1.1	0.15	0.73	0.85
Новодвинск (3)	14.7	5.7	4.8	4.1	1.8	2.1	0.75	1.3	0.26	0.90	1.1
Архангельск (6)	16.3	9.1	5.9	4.5	2.7	3.0	1.0	1.9	0.29	1.25	1.5
Северодвинск (3)	8.1	5.9	3.0	2.2	1.7	1.9	0.72	1.4	0.17	0.99	1.1
Центральный федеральный округ											
Белгород (3)	15.6	8.6	4.8	4.3	3.0	3.0	1.2	2.2	0.31	1.9	2.0
Брянск (9)	5.4	2.8	1.8	1.4	0.6	0.61	0.24	0.48	0.08	0.41	0.42
Владимир (6)	2.8	1.4	0.77	0.75	0.29	0.30	0.14	0.24	0.09	0.23	0.19
Волгореченск (3)	3.8	2.3	1.3	1.2	0.66	0.65	0.24	0.47	0.11	0.42	0.38
Воронеж (9)	6.3	3.7	1.7	1.5	0.98	1.1	0.44	0.79	0.12	0.59	0.67
Воскресенск (3)	6.0	2.9	1.5	1.3	1.0	0.96	0.43	0.78	0.10	0.53	0.63
Губкин (3)	9.0	5.7	2.5	2.5	1.4	1.5	0.57	0.96	0.12	0.77	0.81
Иваново (3)	4.3	3.0	1.4	1.2	0.87	0.88	0.34	0.63	0.10	0.53	0.51
Калуга (3)	10.0	5.0	3.3	3.1	1.3	1.4	0.50	0.87	0.20	0.72	0.74
Клин (3)	14.3	6.8	3.8	3.0	1.5	1.6	0.60	1.2	0.18	0.89	1.0
Коломна (3)	7.0	4.3	2.0	1.7	1.1	1.0	0.46	0.92	0.11	0.66	0.75
Кострома (3)	8.2	5.2	2.7	2.5	1.3	1.3	0.49	1.0	0.17	0.84	0.73
Курск (6)	10.5	4.6	3.1	2.9	0.93	1.3	0.46	0.76	0.17	0.65	0.61
Липецк (9)	11.3	6.6	3.4	3.0	2.7	2.5	1.0	1.9	0.19	1.2	1.6
Москва (21)	5.9	3.1	1.8	1.6	0.70	0.73	0.30	0.58	0.09	0.40	0.47
Мытищи (3)	3.5	1.8	1.0	0.95	0.32	0.40	0.16	0.28	0.05	0.23	0.25
Новомосковск (3)	4.4	2.4	1.2	1.1	0.63	0.63	0.26	0.46	0.07	0.38	0.38
Орёл (3)	4.2	2.5	0.85	0.75	0.58	0.58	0.24	0.46	0.06	0.27	0.39
Подольск (3)	9.0	4.5	2.4	2.3	0.71	0.81	0.33	0.70	0.09	0.50	0.50
Рязань (9)	9.1	6.4	4.2	3.4	2.0	1.9	0.73	1.5	0.28	1.2	1.2
Серпухов (3)	11.3	5.4	2.7	2.2	0.59	0.74	0.27	0.50	0.06	0.39	0.39
Смоленск (3)	4.9	3.2	2.3	2.2	2.0	2.0	0.84	1.2	0.26	0.99	1.2
Старый Оскол (9)	11.8	6.5	2.5	2.5	1.2	1.3	0.47	0.83	0.13	0.82	0.70

Таблица 1. (Продолжение)

Город, (количество проб)	FLT	PYR	BaA	CHR	BeP	BbF	BkF	BaP	DBA	BPL	INP
Тамбов (6)	7.1	4.2	1.7	1.3	1.2	1.2	0.48	0.93	0.10	0.64	0.76
Тверь (3)	7.8	6.1	2.8	2.3	1.8	1.7	0.71	1.5	0.16	1.0	1.2
Тула (6)	4.5	3.2	1.4	1.2	1.0	0.88	0.37	0.74	0.08	0.52	0.56
Щёлково (3)	6.3	2.6	1.3	1.2	0.19	0.27	0.11	0.24	0.04	0.15	0.17
Электросталь (3)	3.5	1.8	1.2	1.1	0.49	0.54	0.20	0.39	0.07	0.26	0.31
Ясная Поляна (3)	6.5	3.4	1.8	1.6	1.2	1.2	0.48	0.86	0.08	0.58	0.81
Приволжский федеральный округ											
Арзамас (3)	8.7	3.4	2.3	1.9	1.0	0.98	0.41	0.85	0.14	0.58	0.80
Балаково (3)	4.5	2.0	1.1	1.2	0.53	0.56	0.26	0.51	0.11	0.43	0.46
Благовещенск (3)	5.9	2.8	1.3	1.0	0.66	0.68	0.27	0.44	0.06	0.26	0.41
Дзержинск (6)	10.2	5.7	2.7	2.1	1.1	1.2	0.47	0.84	0.15	0.61	0.72
Ижевск (6)	8.9	6.1	2.6	2.2	1.8	1.6	0.71	1.4	0.18	0.95	1.2
Казань (15)	10.6	12.8	3.2	2.4	1.5	1.4	0.65	1.5	0.18	0.93	1.2
Киров (3)	8.3	6.1	3.4	2.6	3.4	3.4	1.5	2.8	0.34	1.7	2.3
Кирово-Чепецк (3)	6.1	3.7	2.6	2.0	2.8	2.3	1.1	2.4	0.29	1.4	1.9
Кстово (3)	14.3	6.9	3.8	3.4	1.1	1.4	0.55	0.97	0.16	0.74	0.85
Кувандык (3)	23.1	12.6	6.0	4.9	4.1	3.6	1.5	2.8	0.34	1.9	2.1
Медногорск (3)	11.4	6.1	3.0	2.5	1.7	1.5	0.64	1.2	0.19	0.82	0.9
Набережные Челны (9)	5.8	4.3	1.8	1.4	1.2	1.1	0.48	0.96	0.12	0.64	0.76
Нижнекамск (9)	6.7	4.3	1.8	1.5	1.1	1.1	0.42	0.87	0.13	0.64	0.76
Нижний Новгород (9)	15	10.7	4.1	3.2	1.6	1.7	0.7	1.3	0.19	0.97	1.1
Новокуйбышевск (6)	8.0	3.8	2.0	1.8	0.58	0.62	0.25	0.45	0.09	0.40	0.37
Новотроицк (3)	11.7	7.0	4.4	3.5	2.8	2.9	1.0	1.8	0.23	1.2	1.3
Новочебоксарск (3)	6.1	2.9	1.8	1.7	0.75	0.84	0.31	0.51	0.16	0.43	0.44
Оренбург (6)	6.1	3.6	2.3	2.0	1.3	1.1	0.48	0.94	0.21	0.66	0.73
Орск (6)	11	6.8	4.1	3.3	2.9	2.6	1.1	2.0	0.23	1.3	1.5
Пенза (3)	7.3	3.2	1.8	1.5	0.66	0.68	0.28	0.45	0.09	0.44	0.34
Салават (6)	2.9	2.6	0.86	0.85	0.55	0.53	0.24	0.43	0.05	0.28	0.40
Самара (9)	11.5	4.0	1.9	1.6	0.8	0.76	0.30	0.60	0.12	0.47	0.48
Саранск (6)	9.0	6.4	3.1	2.6	1.8	1.6	0.73	1.4	0.17	1.2	1.2
Саратов (9)	4.0	2.1	1.3	1.1	0.60	0.62	0.25	0.49	0.11	0.48	0.48
Стерлитамак (6)	6.2	4.9	2.4	2.0	1.6	1.7	0.6	1.2	0.13	0.92	0.93
Сызрань (6)	6.7	4.2	2.5	2.1	1.2	1.2	0.47	0.87	0.17	0.68	0.70
Тольятти (6)	7.6	5.8	3.7	2.7	1.9	1.8	0.62	1.2	0.21	0.83	0.96
Туймазы (3)	2.8	2.0	0.84	0.75	0.75	0.72	0.32	0.54	0.06	0.40	0.54
Ульяновск (6)	9.9	7.3	3.4	2.7	2.4	2.3	0.89	1.9	0.20	1.4	1.6
Уфа (15)	9.1	5.8	2.6	2.0	2.0	1.7	0.80	1.6	0.15	1.0	1.2
Чапаевск (6)	5.8	3.7	2.6	2.2	1.2	1.2	0.46	0.85	0.19	0.73	0.64
Чебоксары (3)	9.0	5.0	1.6	1.4	1.1	1.0	0.42	0.81	0.16	0.51	0.66
Южный федеральный округ											
Азов (3)	10.1	7.3	3.5	3.0	2.4	2.5	0.98	1.7	0.21	1.3	1.5
Армянск (6)	0.69	0.34	0.30	0.32	0.18	0.17	0.08	0.13	0.05	0.14	0.10
Астрахань (6)	11.4	8.2	5.4	4.9	2.4	2.8	0.91	1.6	0.30	1.3	1.4
Волгоград (9)	8.7	6.0	3.1	2.5	1.5	1.8	0.66	0.98	0.24	0.94	1.1
Волгодонск (3)	5.2	3.0	1.6	1.5	0.4	0.59	0.19	0.40	0.11	0.28	0.32
Волжский (3)	10.3	6.8	3.4	3.1	1.8	2.1	0.77	1.2	0.26	1.05	1.03

Таблица 1. (Продолжение)

Город, (количество проб)	FLT	PYR	BaA	CHR	BeP	BbF	BkF	BaP	DBA	BPL	INP
Керчь (6)	2.1	1.0	0.74	0.65	0.52	0.47	0.23	0.47	0.09	0.31	0.37
Краснодар (3)	11.0	7.7	3.1	3.6	2.1	2.6	0.87	1.1	0.21	1.2	1.2
Красноперекоск (6)	1.1	0.64	0.47	0.56	0.45	0.41	0.18	0.26	0.05	0.25	0.26
Новороссийск (6)	9.8	7.0	3.3	2.7	1.9	2.0	0.74	1.4	0.19	1.1	1.1
Ростов-на-Дону (9)	10.2	7.6	4.0	3.0	2.5	2.6	0.94	1.6	0.20	1.3	1.4
Севастополь (3)	2.1	1.7	1.0	0.68	0.21	0.29	0.07	0.13	0.04	0.11	0.08
Симферополь (9)	5.7	5.7	2.6	1.7	1.2	1.1	0.39	0.86	0.10	0.63	0.60
Сочи (9)			0.13	0.13	0.18	0.20	0.08	0.17	0.02	0.13	0.18
Таганрог (3)	5.1	4.2	1.6	1.4	0.96	1.0	0.38	0.64	0.09	0.61	0.62
Шахты (3)	9.9	8.9	3.7	3.3	2.9	2.7	1.0	1.8	0.20	1.5	1.5
Ялта (6)	2.4	1.9	1.0	0.77	0.60	0.60	0.22	0.39	0.07	0.32	0.33
Северо-Кавказский федеральный округ											
Владикавказ (3)	14.4	9.6	4.5	4.0	2.5	2.6	1.1	1.7	0.37	1.4	1.6
Кисловодск (3)	3.8	2.0	0.97	1.0	0.44	0.50	0.25	0.36	0.10	0.30	0.40
Махачкала (6)	13.3	8.9	3.7	3.3	1.9	2.0	0.72	1.2	0.26	1.45	1.1
Минеральные Воды (3)	4.5	2.9	1.5	1.4	0.79	0.79	0.43	0.66	0.13	0.55	0.64
Невинномысск (3)	4.6	2.4	1.3	1.0	0.56	0.60	0.26	0.44	0.09	0.33	0.37
Пятигорск (3)	9.4	6.2	3.1	3.2	1.6	2.2	1.2	1.4	0.24	1.0	1.5
Ставрополь (3)	6.8	4.7	3.8	2.0	1.1	1.1	0.48	0.83	0.15	0.63	0.69
Уральский федеральный округ											
Салехард (3)	5.2	3.0	1.7	1.2	1.1	1.1	0.41	0.79	0.13	0.50	0.63
Тюмень (6)	5.7	4.5	2.7	2.1	2.2	2.1	0.87	1.7	0.19	0.80	1.3
Сибирский федеральный округ											
Абакан (1)	67.5	59.6	31.5	18.8	28.3	25.5	8.9	17.2	2.1	8.2	11.7
Ангарск (12)	49.3	33.4	17.7	15.9	14.8	15.9	6.1	10.3	1.1	5.6	8.5
Ачинск (2)	12.4	9.0	3.8	2.5	3.1	2.9	1.2	2.2	0.33	1.0	1.9
Байкальск (3)	19.8	11.4	6.9	5.5	4.6	5.1	1.9	3.4	0.44	2.6	3.2
Барнаул (9)	53.3	42.5	21.4	15.0	19.9	16.0	6.4	12.2	1.3	5.9	9.9
Бердск (3)	22.6	12.3	4.4	3.7	1.7	2.0	0.8	1.4	0.19	1.1	1.1
Бийск (3)	28.6	19.7	8.6	6.4	7.3	6.3	2.9	5.2	0.55	2.9	5.5
Бирюсинск (3)	28.9	15.6	8.6	6.2	4.4	4.8	2.0	3.8	0.45	2.0	2.7
Братск (9)	69.6	41.8	18.8	26.5	23.2	26.3	8.5	12.1	1.4	7.8	8.6
Зима (6)	170.4	142.0	73.9	52.0	60.6	59.8	23.8	43.9	4.9	19.7	32.1
Искитим (3)	27.3	21.0	10.6	7.1	9.1	6.9	3.0	5.9	0.64	2.7	4.9
Канск (1)	47.1	38.5	19.2	10.9	15.1	12.9	5.2	10.4	1.2	5.2	7.9
Кемерово (9)	30.5	22.0	15.7	11.3	18.5	14.8	5.8	9.8	1.3	5.3	8.4
Красноярск (8)	44.5	36.5	17.1	10.3	9.2	12.9	4.8	9.2	1.1	5.0	8.1
Култук (3)	15.7	7.6	6.1	4.6	3.5	4.1	1.7	2.6	0.35	1.1	2.4
Кызыл (1)	128.2	100	66.1	38.4	65.4	59	23.1	40.4	5.2	18.1	34.3
Лесосибирск (2)	91	88.5	46	26.9	32.3	35.8	11.8	26	2.7	11.7	19
Минусинск (1)	144.7	130.2	77.8	45.7	74.7	65.3	23.9	45.2	5.8	19.6	38.7
Назарово (2)	29.5	24.1	13.6	8.0	10.8	7.9	3.1	5.8	0.85	2.8	4.6
Новокузнецк (9)	25.6	17.7	9.9	8.6	10.8	9.8	3.6	6.0	0.70	3.1	4.9
Новосибирск (30)	25.6	19.5	9.0	6.1	7.1	5.8	2.4	4.7	0.42	2.4	3.7
Норильск (3)	17.7	11.3	5.8	4.5	3.3	3.5	1.4	2.8	0.41	2.1	2.4
Омск (19)	10.4	6.9	3.9	2.8	2.9	2.3	0.99	1.9	0.20	0.97	1.43

Таблица 1. (Продолжение)

Город, (количество проб)	FLT	PYR	BaA	CHR	BeP	BbF	BkF	BaP	DBA	BPL	INP
Прокопьевск (3)	13.8	7.1	2.8	2.2	1.6	1.7	0.64	1.0	0.15	0.63	1.0
Саяногорск (1)	18.2	13	5.6	3.6	4.3	4.0	1.6	2.7	0.40	1.6	2.5
Саянск (3)	21.8	16.5	9.5	6.8	8.1	7.8	2.9	5.4	0.68	2.6	3.9
Свирск (3)	66	57.5	48.2	34.6	56.5	51.0	23.8	44.8	4.8	20.1	35.7
Слюдянка (3)	15.5	13.1	6.6	4.7	3.9	4.0	1.8	3.1	0.44	1.5	3.5
Томск (3)	2.1	1.5	0.78	0.56	0.67	0.63	0.26	0.49	0.09	0.38	0.38
Тулун (3)	33.3	24.4	13	8.2	13.2	11.2	4.7	8.7	1.0	4.7	7.3
Усолье-Сибирское (6)	111.0	89.8	48.9	37.9	38.6	43.3	15.9	29.3	2.7	13.1	21.2
Усть-Илимск (6)	4.3	2.7	1.3	1.0	0.88	0.97	0.42	0.61	0.04	0.26	0.34
Черемхово (6)	35.0	26.5	20.6	15.5	25.5	22.7	10.4	18.5	2.0	8.3	15.1
Черногорск (1)	101.2	77.4	53.8	31.2	51.9	46.7	16.1	30.1	4.5	12.7	24.5
Вихаревка (2)	113.7	93.1	51.0	49.6	46.6	55.0	19.2	32.0	3.3	16.7	23.0
Дальневосточный федеральный округ											
Магадан (3)	6.4	5.4	3.3	2.3	3.3	2.5	1.1	2.3	0.22	1.4	1.7
Нерюнгри (3)	19.5	11.7	5.7	4.2	3.5	3.7	1.4	3.0	0.39	2.4	2.4
Петропавловск - Камчатский(6)	8.1	5.7	5.3	4.0	6.1	5.1	2.4	4.9	0.57	2.6	3.8
Южно-Сахалинск (6)	15.3	14.4	11.8	7.5	11.5	9.4	4.1	8.8	1.1	4.2	6.9
Якутск (6)	10.5	6.7	3.9	2.7	2.2	2.0	0.79	1.5	0.23	1.0	1.2

службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромета).

Отбор проб атмосферного воздуха для определения приоритетных среднелекулярных и высокомолекулярных ПАУ с начала декабря 2019 г. по конец февраля 2020 г. выполняли подразделения управлений по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (УГМС) Росгидромета в соответствии с требованиями РД.52.04.186.89 [20] в 143 городах на стационарных постах наблюдения загрязнений (ПНЗ). Следует отметить, что отбор проб атмосферного воздуха в городах Красноярского края Сибирского федерального округа проводился только в декабре 2019 г. Номера ПНЗ в обследованных городах приведены в табл. 1 [19].

Описание отбора проб путем прокачки атмосферного воздуха через аэрозольные фильтры АФА-ВП-2 и их пробоподготовка рассмотрены в работах [18, 19].

Анализ объединенных за месяц фильтров на содержание 4–6-ядерных ПАУ проводили в аккредитованной лаборатории Института проблем мониторинга ФГБУ “НПО “Тайфун” (г. Обнинск).

Для идентификации и количественного определения ПАУ использовали метод высокоэф-

фективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием. Измерения проводили на хроматографе “LC–20 Prominence” (Shimadzu) с колонкой Envirosep PP (125×3.2 мм, 5 мкм) и защитным картриджом C18 (4×2 мм) производства фирмы “Phenomenex” в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 70 до 90%, при скорости потока 0.75 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем ввода аликвоты составлял 10 мкл. С помощью программного обеспечения “LC Solution” устанавливали оптимальные длины волн возбуждения и эмиссии. В качестве градуировочных стандартов применяли стандартные растворы смесей ПАУ производства фирмы “Dr. Ehrenstorfer GmbH” и “Supelco”. В качестве аналитического сигнала использовали площадь пика.

Степень извлечения ПАУ по методу “введено-найденно” составляла от 70 до 80%, значительных матричных эффектов не наблюдалось. Методика обеспечивала выполнение измерений с погрешностью, не превышающей 25%, при доверительной вероятности 0.95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В пробах атмосферного воздуха были идентифицированы и количественно определены в

порядке выхода на хроматограммах следующие 4-ядерные ПАУ: флуорантен (FLT), пирен (PYR), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (CHR) и 5–6-ядерные: бенз(е)пирен (BeP), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а, h)антрацен (DBA), бенз(г, h, i)перилен (BPL), инден[1, 2, 3-с, d]пирен (INP). Суммарная концентрация ПАУ (Σ 11 ПАУ) в работе представлена как сумма 11 полиаренов (от 4 до 6 конденсированных колец).

Оценку уровней содержания 4–6-ядерных ПАУ в воздухе городов проводили с использованием осредненных значений среднемесячных концентраций (751 проба) на постах государственной сети наблюдений.

Результаты по средней концентрации среднемолекулярных и высокомолекулярных ПАУ в зимнее время были представлены (табл. 1 и 2) в воздухе 16 городов Северо-Западного федерального округа (СЗФО), 29 городов Центрального федерального округа (ЦФО), 32 городов Приволжского федерального округа (ПФО), 17 городов Южного федерального округа (ЮФО), 7 городов Северо-Кавказского федерального округа (СКФО), 2 городов Уральского федерального округа (УФО), 35 городов Сибирского федерального округа (СФО) и 5 городов Дальневосточного федерального округа (ДВФО).

Уровни содержания высокомолекулярных ПАУ в атмосферном воздухе городов обусловлены, в основном, объемами и составом выбросов из антропогенных источников, активностью фотохимической трансформации, а также особенностями ландшафтов и метеорологических условий распространения веществ [19].

По результатам обследования выявлен неоднородный характер распределения ПАУ в атмосферном воздухе городов Российской Федерации в зимний сезон. Анализ содержания 4–6-ядерных ПАУ в атмосферном воздухе городов показывает, что содержание, как индивидуальных (табл. 1–2), так и сумм ПАУ (рис. 1) в европейской части России, значительно ниже, чем в азиатской части страны в зимнее время. Средние концентрации 4–6-ядерных ПАУ в воздухе некоторых городов Сибирского федерального округа были более чем на порядок выше, по сравнению с городами европейской части России.

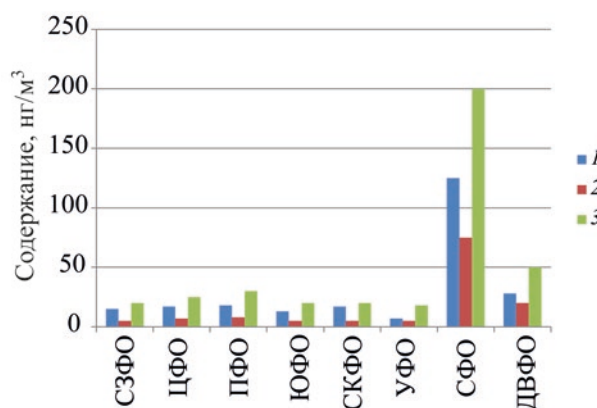


Рис. 1. Среднее содержание (1) 4-ядерных, (2) 5-6-ядерных ПАУ и (3) Σ 11 ПАУ в атмосферном воздухе городов в Российской Федерации в зимнее время 2019–2020 гг.

Для изучения пространственной неоднородности содержания ПАУ нами был использован коэффициент вариации (CV), который определяли как отношение стандартного отклонения измерений к среднему значению. В табл. 2 приведены коэффициенты вариации, рассчитанные для отдельных ПАУ в воздухе федеральных округов России. Показано, что коэффициенты вариации в Сибирском федеральном округе для всех ПАУ выше по сравнению с другими округами, значения были близки к 1, что свидетельствует о сильной изменчивости и значительном разбросе концентраций в воздухе разных городов СФО в зимний сезон.

Степень загрязнения атмосферного воздуха городов оценивали путем сравнения фактических среднемесячных и среднесезонных концентраций бенз(а)пирена с его санитарно-гигиеническим среднесуточным нормативом (ПДК_{с.с.} – 1 нг/м³). Содержание 4–6-ядерных ПАУ в настоящее время в атмосферном воздухе российскими нормативными документами не регламентируется.

Загрязнение считали “низким” при ПДК < 1, “повышенным” при ПДК от 1 до 5, “высоким” при ПДК от 5 до 10 и “очень высоким” при ПДК > 10 [19]. В табл. 3 приведено количество городов с превышением ПДК бенз(а)пирена в атмосферном воздухе. Показано, что высокое и очень высокое загрязнение воздуха наблюдается только в городах Сибирского и Дальневосточного ФО. Максимальное среднемесячное содержание

Таблица 2. Среднее содержание и вариация ПАУ в атмосферном воздухе на аэрозольных частицах в федеральных округах, нг/м³ (декабрь–февраль 2019–2020 гг.)

Округ, (количество проб)	Средняя концентрация ПАУ, нг/м ³ , в скобках коэффициент вариации (CV)										
	FLT	PYR	BaA	CHR	BeP	BbF	BkF	BaP	DBA	BPL	INP
СЗФО (86)	11.9 (0.64)	6.85 (0.42)	3.7 (0.37)	3.1 (0.38)	2.0 (0.35)	2.1 (0.32)	0.79 (0.34)	1.4 (0.36)	0.24 (0.37)	0.98 (0.30)	1.16 (0.36)
ЦФО (150)	7.4 (0.45)	4.1 (0.44)	2.2 (0.46)	1.9 (0.47)	1.1 (0.61)	1.1 (0.58)	0.45 (0.57)	0.84 (0.56)	0.13 (0.54)	0.64 (0.58)	0.7 (0.60)
ПФО (183)	8.6 (0.46)	5.3 (0.51)	2.6 (0.44)	2.1 (0.42)	1.5 (0.60)	1.45 (0.56)	0.6 (0.57)	1.15 (0.58)	0.17 (0.51)	0.81 (0.73)	0.93 (0.55)
ЮФО (93)	6.6 (0.30)	4.9 (0.61)	2.3 (0.67)	2.0 (0.69)	1.3 (0.72)	1.4 (0.72)	0.51 (0.71)	0.87 (0.69)	0.14 (0.64)	0.73 (0.68)	0.77 (0.69)
СКФО (24)	8.1 (0.54)	5.2 (0.60)	2.7 (0.52)	2.3 (0.53)	1.3 (0.58)	1.4 (0.61)	0.63 (0.62)	0.94 (0.54)	0.19 (0.53)	0.81 (0.59)	0.9 (0.56)
УФО (9)	5.4 (0.06)	3.7 (0.29)	2.2 (0.32)	1.6 (0.40)	1.6 (0.49)	1.6 (0.44)	0.64 (0.52)	1.2 (0.53)	0.16 (0.26)	0.65 (0.32)	0.96 (0.49)
СФО (182)	48.5 (0.88)	38.1 (0.97)	21.7 (1.01)	15.2 (0.99)	19.5 (1.07)	18.7 (1.07)	7.2 (1.06)	13.1 (1.07)	1.5 (1.11)	6.3 (0.98)	10.4 (1.06)
ДВФО (24)	12.0 (0.45)	8.8 (0.46)	6.0 (0.56)	4.1 (0.50)	5.3 (0.71)	4.5 (0.66)	2.0 (0.67)	4.1 (0.71)	0.51 (0.74)	2.3 (0.54)	3.2 (0.72)

бенз(а)пирена (71.7 ПДК в декабре и 98.2 ПДК в январе) в атмосферном воздухе выявлено в г. Зима (ПНЗ № 2) Сибирского ФО. Установлена значительная антропогенная нагрузка на атмосферный воздух большинства городов азиатской части страны.

Для сравнения сходства или различия профилей средних концентраций ПАУ в атмосферном воздухе из разных мест отбора проб (федеральных округов) использовали коэффициент подобия (K_p), который рассчитывали следующим образом:

$$K_p = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{x_{i1} + x_{i2}} \right)^2},$$

где x_{i1} и x_{i2} представляют среднюю концентрацию компонента i (отдельного ПАУ) в местах отбора проб (1 и 2 представляют два места отбора проб), а n – количество отдельных компонентов.

В этом исследовании был проведен анализ профилей 11 ПАУ. Если значение K_p приближается к нулю, то это указывает на то, что профили ПАУ на двух участках отбора проб аналогичны, а коэффициент подобия, который приближается к единице, указывает, что профили значительно различаются.

Значения K_p для атмосферного воздуха федеральных округов России приведены в табл. 4.

Как правило, рассчитанные значения K_p были низкими (менее 0.3; выделено жирным цветом) для федеральных округов европейской части страны, варьируются в определенных пределах, и это указывает на то, что составы ПАУ в этих округах близки между собой. Было отмечено, что профили ПАУ в атмосферном воздухе Сибирского и Дальневосточного федеральных округов заметно отличались от профилей в федеральных округах европейской части России (табл. 4). Особенно сильное различие ($K_p > 0.7$) по сравнению с другими округами наблюдалось для Сибирского федерального округа. Различия в профилях ПАУ в атмосферном воздухе европейской и азиатской части страны указывают на то, что источники поступления полиаренов являются разными.

Чаще всего, при идентификации источников загрязнения воздуха, анализ сводится к определению ПАУ петрогенной или пирогенной природы, используя классические молекулярные соотношения изомеров [5, 10, 21–23]. Следует учитывать, что трансформация и миграция ПАУ в атмосферном

Таблица 3. Загрязнение атмосферного воздуха городов России бенз(а)пиреном в зимний сезон 2019–2020 гг.

Округ, (количество городов)	Низкий, < 1 ПДК	Повышенный, 1–5 ПДК	Высокий, 5–10 ПДК	Очень высокий, > 10 ПДК
СЗФО (16)	3	13	0	0
ЦФО (29)	22	7	0	0
ПФО (32)	18	14	0	0
ЮФО (17)	10	7	0	0
СКФО (7)	4	3	0	0
УФО (2)	1	1	0	0
СФО (35)	2	11	8	14
ДВФО (5)	0	4	1	0

Таблица 4. Коэффициент подобия профилей ПАУ для сравнения атмосферного воздуха в федеральных округах России в зимний сезон

Округ	СЗФО	ЦФО	ПФО	ЮФО	СКФО	УФО	СФО	ДВФО
СЗФО	0							
ЦФО	0.26	0						
ПФО	0.15	0.12	0					
ЮФО	0.22	0.06	0.08	0				
СКФО	0.16	0.12	0.05	0.08	0			
УФО	0.22	0.13	0.11	0.10	0.12	0		
СФО	0.74	0.84	0.80	0.83	0.80	0.82	0	
ДВФО	0.35	0.54	0.46	0.51	0.47	0.49	0.56	0

Таблица 5. Объединенный индекс для идентификации источников ПАУ в федеральных округах России в зимний сезон

ОИП	СЗФО	ЦФО	ПФО	ЮФО	СКФО	УФО	СФО	ДВФО
	2.14	2.07	2.18	2.09	2.03	2.23	2.75	2.52

воздухе при существенном удалении от источника может приводить к перестройке молекулярных соотношений по сравнению с исходными загрязнениями, и таким образом затруднять идентификацию источников поступления [5]. Необходимо принимать во внимание, что поступление ПАУ в атмосферу не является результатом только одного источника, а скорее смесью выбросов из разных источников, характеризующихся пространственными и временными различиями, как по силе, так и по продолжительности.

В настоящей работе для оценки источников поступления 4–6-ядерных ПАУ в атмосферный воздух городов разных федеральных округов использовали профили полиаренов и, учитывая, что всевозможные источники могут быть разными по удаленности, рассчитывали объединенный индекс “петрогенности” или “пирогенности” (ОИП), полученный из суммы средних значений от-

дельных молекулярных соотношений: $OIP = \frac{FLT}{FLT+PYR} + \frac{BaA}{BaA+CHR} + \frac{INP}{INP+BPL} + \frac{(FLT+PYR)}{(PHEN+CHR)}$. Значение ОИП менее 1.3 относится к петрогенным ПАУ, происходящим из низкотемпературных процессов (загрязнение нефтепродуктами), а значение индекса более 1.3 связано с пирогенными ПАУ при высокотемпературных процессах сгорания. Полученные результаты (табл. 5) указывают на пирогенную природу среднемолекулярных и высокомолекулярных ПАУ в атмосферном воздухе городов в зимний сезон во всех федеральных округах, в частности, наибольшее значение 2.75 и 2.52 было обнаружено для СФО и ДВФО соответственно, где и наблюдались самые высокие концентрации полиаренов.

При интерпретации источников было также выявлено (рис. 2), что доля высокомолекулярных (5–6-ядерных) к среднемолекулярным (4-ядерным) ПАУ в атмосферном воздухе азиатской части

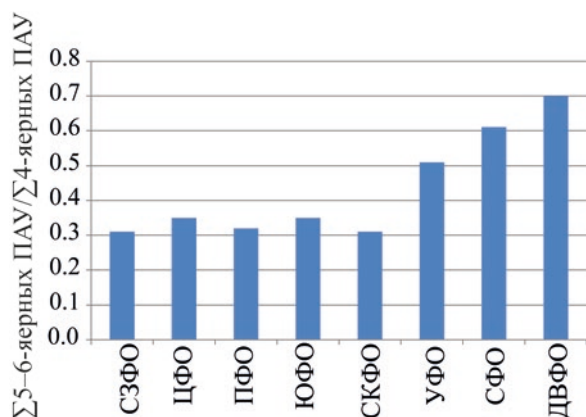


Рис.2. Отношение содержания сумм 5–6-ядерных к 4-ядерным ПАУ в атмосферном воздухе городов Российской Федерации в зимнее время 2019–2020 гг.

страны примерно в 1.5–2 раза выше, чем в европейской части, а для отдельных городов концентрация высокомолекулярных ПАУ может даже превышать содержание 4-ядерных соединений.

Полученные результаты необходимы для оценки современного состояния по содержанию 4–6-ядерных ПАУ в атмосферном воздухе городов Российской Федерации и определения фоновых параметров распределения ПАУ в воздухе.

ВЫВОДЫ

(а) Проведен отбор проб атмосферного воздуха с декабря 2019 г. по февраль 2020 г. в 143 городах России и осуществлен количественный анализ среднемолекулярных (4-ядерных) и высокомолекулярных (5–6-ядерных) ПАУ методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием.

(б) Анализ ПАУ в атмосферном воздухе городов показал, что содержание 4–6-ядерных соединений в европейской части России значительно ниже, чем в азиатской части страны в зимнее время. Средние концентрации 4-6-ядерных ПАУ в воздухе некоторых городов Сибирского федерального округа были более чем на порядок выше, по сравнению с городами европейской части России. Было выявлено, что средняя доля 5-6-ядерных к 4-ядерным ПАУ в атмосферном воздухе азиатской части страны примерно в 1.5–2 раза выше, чем в европейской части, а для отдельных городов концентрация высокомолекулярных ПАУ может превышать содержание среднемолекулярных соединений.

(в) Показано, что коэффициенты вариации в Сибирском федеральном округе для всех обследуемых ПАУ выше по сравнению, с другими округами, значения были близки к 1, что свидетельствует о сильной изменчивости и значительном разбросе концентраций в воздухе разных городов этого округа в зимний сезон.

(г) Предложен метод сравнения сходства профилей ПАУ в атмосферном воздухе городов с использованием коэффициента подобия (K_p). Отмечено, что профили ПАУ в атмосферном воздухе Сибирского и Дальневосточного федеральных округов заметно отличались от профилей в федеральных округах европейской части России. Особенно сильное различие ($K_p > 0.7$) по сравнению с другими округами наблюдалось для Сибирского федерального округа.

(д) Использование объединенного индекса “петрогенности”, полученного из суммы средних значений молекулярных соотношений, позволило указать на пирогенную природу среднемолекулярных и высокомолекулярных ПАУ в атмосферном воздухе городов в зимний сезон во всех федеральных округах. Значения показателей пирогенности были выше в среднем для городов Сибирского и Дальневосточного ФО, где обнаружено более сильное антропогенное влияние.

(е) Степень загрязнения атмосферного воздуха городов оценивали путем сравнении фактических среднемесячных и среднесезонных концентраций бенз(а)пирена с его санитарно-гигиеническим среднесуточным нормативом (ПДК_{с.с.} – 1 нг/м³). Показано, что высокое (5–10 ПДК) и очень высокое (более 10 ПДК) загрязнение воздуха бенз(а)пиреном в зимнее время наблюдается только в городах Сибирского (63% обследуемых городов) и Дальневосточного ФО (Южно-Сахалинск). Причиной загрязнения, по-видимому, является использование угля в качестве топлива для многочисленных ТЭЦ, котельных, домашних печей, предприятий металлургии и алюминиевой промышленности и снижение вертикальной дисперсии в атмосфере.

(ж) Полученная информация о содержании 4–6-ядерных ПАУ в атмосферном воздухе городов

необходима для информации ведомств, ведущих государственный и региональный мониторинг воздуха в России, и для разработки рекомендаций по улучшению экологического состояния городов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ровинский, Ф.Я., Теплицкая, Т.А., Алексеева, Т.А. *Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1988, 224 с.
2. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, U.S. Department of Health and Human Services, 1995, 457 p.
3. *IARC (International agency for Research on Cancer). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposure*, Lyon, France, 2010, vol. 92, 853 P.
4. *EPA (Environmental Protection Agency U.S.). Development of a relative potency factor (RPF) approach for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures*, Washington, DC, 2010, 622 P.
5. Халиков, И.С., *Экологическая химия*, 2018, Т. 27, № 2, с. 76.
6. ГН 2.1.6.1338-03. "Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест", Москва, 2003.
7. Суздорф, А.Р., Морозов, С.В., Кузубова, Л.И., Аншиц, Н.Н., Аншиц, А.Г., *Химия в интересах устойчивого развития*, 1994, № 2, с. 511.
8. Пшенин, В.Н., *Транспорт как источник полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде*, Москва: ВИНТИ, 1995, 19 С.
9. Keyte, I.J., Harrison, R.M., Lammel, G., *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol.42, p. 9333.
10. Цибарт, А.С., Геннадиев, А.Н., *Почвоведение*, 2013, № 7, с.788.
11. Пиковский, Ю.И., *Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде*, Москва: Изд-во МГУ, 1993, 208 С.
12. Baek, S., Field, R., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., Perry, R., *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, vol. 60, p. 279.
13. Net, S., El-Osmari, R., Prygiel, E., Rabodonirina, S., Dumoulin, D., Oudda, B., *J. Geochem. Explor.*, 2015, vol. 148, p. 181.
14. Shimmo, M., Saarnio, K., Aalto, P., Hartonen, K., Hyotylainen, T., Kulmala, M., Riekkola, M., *J. Atmosph. Chem.*, 2004, vol. 47, p. 223.
15. Hayakawa, K., Tang, N., Kameda, T., Toriba, A., *Asian J. Atmos. Environ.*, 2007, vol. 1, № 1, pp. 19.
16. Johnsen, A., Karlson, U., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, vol. 76, p. 533.
17. Ануфриева, А.Ф., Загайнова, М.С., Ивлева, Т.П., Любушкина, Т.М., Смирнова, И.В., *Ежегодник состояния загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2016 г.*, ФГБУ "Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова", Санкт-Петербург, 2017, 228 С.
18. Корунов, А.О., Халиков, И.С., Сурнин, В.А., Запелов, М.А., Булгаков, В.Г., *Экол. Хим.*, 2020, Т. 29, № 2, с. 82.
19. Корунов, А.О., Халиков, И.С., Сурнин, В.А., *Экол. Хим.*, 2020, Т. 29, № 5, с. 270.
20. РД 52.04.186-89. *Руководство по контролю загрязнения атмосферы*, Москва, 1989, 615 С.
21. Ravindra, K., Sokhi, R., Grieken, R.V., *Atmospher. Environ.*, 2008, vol. 42, p. 895.
22. Tobiszewski, M., Namiesnik, J., *Environ. Poll.*, 2012, vol. 162, p. 110.
23. Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., *Org. Geochem.*, 2002, vol. 33, p. 489.

Concentration of 4–6 Nuclear Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Air of Russian Cities in Winter

I. S. Khalikov*, V. N. Yakhryushin, and A. O. Korunov

*Research and Production Association “Typhoon”,
Obninsk, 249038 Russia,
e-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru*

Abstract—The results of the analysis of atmospheric air samples for the content of 4–6-nuclear aromatic hydrocarbons in 143 cities of the Russian Federation on the state observation network in the winter season 2019–2020 are presented. A comparative analysis of the state of air pollution with PAHs in cities on the territories of federal districts of Russia is presented. The analysis showed that the content of 4–6-nuclear PAHs in the atmospheric air of cities in the European part of Russia is significantly lower than in the Asian part of the country in winter. The average concentrations of 4–6-nuclear PAHs in the air in some cities of the Siberian Federal District were more than an order of magnitude higher than in the cities of the European part. High (5–10 MPC) and very high (more than 10 MPC) air pollution with benzo(a)pyrene in winter is observed only in the cities of the Siberian (63% of the surveyed cities) and the Far Eastern Federal District (Yuzhno-Sakhalinsk). A method is proposed for comparing the similarity of PAH profiles in environmental objects using the similarity coefficient (K_p). It was noted that the PAH profiles in the atmospheric air of the Siberian and Far Eastern federal districts were noticeably different from the profiles in the federal districts of the European part of Russia. The pyrogenic nature of medium-molecular and high-molecular PAHs was revealed in the atmospheric air of cities in the winter season in all federal districts. The pyrogenicity indicators were higher for the cities of the Siberian and Far Eastern Federal Districts.

Keywords: PAHs, air pollution, Russian cities, winter season, similarity coefficient, pyrogenicity index



Экологическая химия 2021, 30(2); 71–84.

**ОСОБЕННОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО
РЕЖИМА ВОДОЕМОВ
УРБАНИЗИРОВАННОЙ ТЕРРИТОРИИ
В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД:
I. БИОГЕННЫЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ
ВЕЩЕСТВА**

П. Н. Линник*, В. А. Жежеря, Т. П. Жежеря

*Институт гидробиологии НАН Украины,
пр. Героев Сталинграда 12, Киев, 04210 Украина,
e-mail: peter-linnik@ukr.net

Поступило в редакцию 19 февраля 2021 г.

В статье на примере некоторых озер г. Киева, как водоемов урбанизированной территории, обобщены результаты многолетних исследований их гидрохимического режима и его изменений в летнее время. Показано, что для исследуемых озер характерны температурная и кислородная стратификация, продолжающаяся от весны к осени. В поверхностном слое воды наблюдается ее перенасыщение кислородом, что свидетельствует об интенсивном развитии водорослей. В придонном горизонте концентрация растворенного кислорода приближается к аналитическому нулю. Разница в значениях температуры воды поверхностного и придонного горизонтов нередко достигает 12–15°C. Различия в величинах pH воды указанных горизонтов может составлять около 2.5 единиц. В придонном слое озер формируются дефицит растворенного кислорода и анаэробные условия, что способствует миграции биогенных и органических веществ из их состава в контактирующую воду. Доминирующей формой неорганического азота является аммонийный азот, концентрация которого в придонной воде достигает 8–12 мг N/л. Отмечается также существенное возрастание в таких условиях концентрации неорганического фосфора – до 1.4–2.3 мг P/л. В конечном итоге все это способствует повышению трофического уровня водоемов с вытекающими негативными последствиями. Интенсивное развитие фитопланктона оказывает влияние на содержание растворенных органических веществ и их компонентный состав. Летом увеличивается массовая доля органических веществ-экзометаболитов. Все эти явления могут усугубляться в условиях климатических изменений, происходящих в настоящее время и ожидающихся в будущем.

Ключевые слова: водоемы урбанизированной территории, озера, гидрохимический режим, температурная и кислородная стратификация, анаэробные условия, биогенные вещества, органические вещества

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях поверхностные водные объекты подвержены антропогенному воздействию, что существенным образом отражается на химическом составе воды. Прежде всего, это касается водоемов с замедленным водообменом,

к которым относятся озера и водохранилища. Именно в таких водоемах наблюдаются такие негативные явления, как дефицит растворенного кислорода и формирование анаэробных условий в придонных слоях воды, что ведет к замедлению их самоочистительной способности и вторичному загрязнению водной среды разнообразными

химическими соединениями, содержащимися в донных отложениях. Особое внимание среди этих соединений уделяется биогенным и органическим веществам, а также соединениям металлов, миграционная способность которых существенным образом зависит от преобладания в водоеме окислительных или восстановительных процессов. Высвобождение из донных отложений биогенных веществ, в частности соединений азота и фосфора, рассматривается как одна из важнейших причин эвтрофикации водоемов и повышения их трофического статуса [1–6].

Водоемы урбанизированных территорий отличаются, как правило, высоким уровнем эвтрофирования, обусловленным поступлением в них значительных количеств биогенных и органических веществ антропогенного происхождения [7, 8]. К тому же, эти водоемы наиболее уязвимы к изменениям климата, ощущающимся в последние годы. Прежде всего, происходит увеличение температуры воды как одного из весомых факторов в формировании дефицита кислорода в водоемах в летнее время, а это, в свою очередь, приводит к интенсификации обмена биогенными веществами, изменению pH и минерализации воды в сторону увеличения, усилению процессов биохимической трансформации веществ и другим явлениям [9]. Избыток питательных веществ в условиях повышения температуры воды может быть одной из важнейших причин усиления “цветения” воды синезелеными водорослями. Гипоксия неминуемо приводит к гибели рыб и других гидробионтов, а также к интенсификации обмена разнообразными химическими веществами в системе “донные отложения – вода” [8].

В настоящей работе обобщены результаты многолетних исследований гидрохимического режима некоторых озер г. Киева, как малых водоемов урбанизированной территории, с целью установления его изменений и особенностей проявления в летний период.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованиями гидрохимического режима, проводившимися в течение 2007–2019 гг., были охвачены озера Тельбин и Вербное, а также входящие в систему Опечень (всего шесть озер). Пробы

отбирали на глубине ~ 0.5 м от поверхности воды и в придонном слое на расстоянии ~ 0.5 м от поверхности донных отложений. При исследовании температурной и кислородной стратификации, отбор проб осуществлялся послойно через каждые 1.5–2 м. Для этих целей использовали батометр Рутнера или модифицированный батометр-бутылку [10]. Свежеотобранные пробы воды хранили в полипропиленовых сосудах емкостью 1.0–1.5 л и в кратчайшие сроки их доставляли в лабораторию для проведения соответствующих анализов.

Взвешенные вещества извлекали методом мембранной фильтрации под давлением ~ 2 атм., создаваемым с помощью установки УК 40–2М. Использовали мембранные фильтры “Synpor (Чехия) с диаметром пор 0.4 мкм и “Fioroni” (КНР) с диаметром пор 0.45 мкм.

В предыдущие годы исследований, температуру воды измеряли на месте отбора проб, pH и концентрацию растворенного в воде кислорода – в лабораторных условиях. Для определения содержания O_2 использовали титриметрический метод Винклера [11]. Величину pH воды измеряли с помощью pH-метра “pH-150МИ” (Российская Федерация). В последнее время эти же показатели определяли на месте отбора проб с помощью мультифункционального прибора AZ-86031 (КНР).

Содержание неорганических форм азота (NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^-), неорганического фосфора ($P_{неорг}$) и кремния измеряли с помощью общепринятых методик фотометрического анализа [11]. Для определения концентрации аммонийного азота использовали сегнетовую соль с реактивом Несслера, нитрит-ионов – реактив Грисса, нитрат-ионов – салицилат натрия, неорганического фосфора – аммоний молибдат с аскорбиновой кислотой при pH 0.80–0.95. Содержание кремния измеряли фотометрически в виде синей (восстановленной) формы силициймолибденовой гетерополиокислоты с применением метол-сульфитной смеси.

Общую концентрацию растворенных органических веществ (РОВ) устанавливали по результатам определения химического потребления кислорода (ХПК) с использованием в качестве окислителей перманганата калия ($ХПК_{Mn}$) и бихромата калия ($ХПК_{Cr}$) [11, 12]. По результатам опреде-

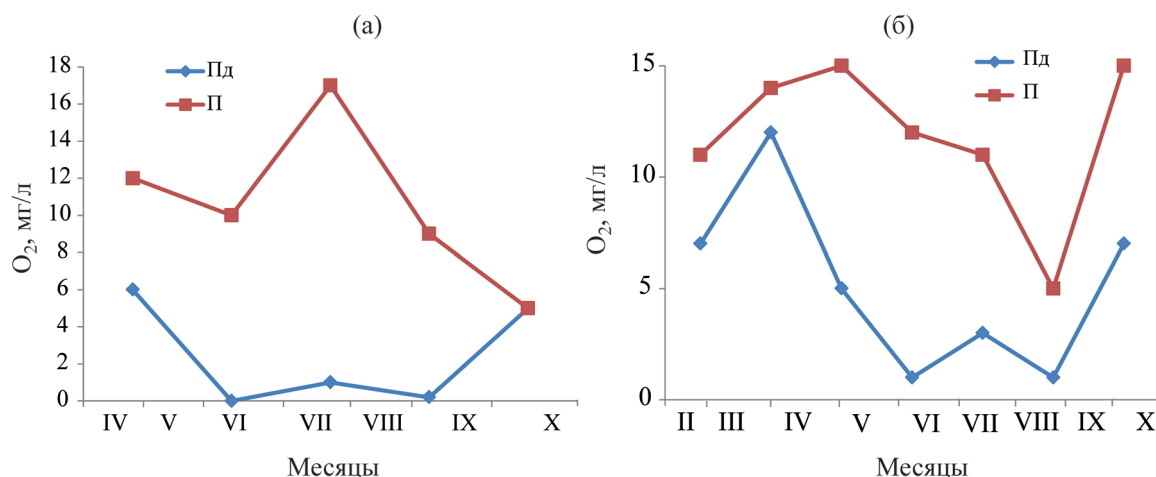


Рис. 1. Изменение концентрации растворенного кислорода в воде озер Тельбин (а) и Вербное (б) в поверхностном (П) и придонном (Пд) горизонтах в течение 2009 г.

ления XPK_{Mn} и XPK_{Cr} оценивали содержание, соответственно, легкоокисляемых РОВ и общую концентрацию РОВ. Для разделения и извлечения отдельных групп РОВ использовали метод ионообменной хроматографии. Соответственно через стеклянные колонки, заполненные анионитом диэтиламиноэтилцеллюлозой (ДЭАЭ) и катионитом карбоксиметилцеллюлозой (КМ), последовательно пропускали 0.5–1 л фильтрата природной воды и извлекали кислотную (доминируют ГР), основную (превалируют белковоподобные вещества) и нейтральную (преобладают углеводы) группы. Последовательность действий, которые необходимо соблюдать в процессе ионообменного разделения РОВ, изложены в ранее опубликованных статьях [13, 14].

Цветность воды устанавливали фотометрически с использованием имитационной бихроматно-кобальтовой шкалы [11]. Цветность воды – важный показатель содержания в воде ГВ и может использоваться как один из методов определения их концентрации [13]. Поэтому концентрацию ГВ в кислотной группе РОВ находили по калибровочному графику “Цветность воды, °Сг-Со-шкалы – концентрация ГВ, мг/л”. Для построения калибровочного графика использовали растворы препаратов фульвокислот и гуминовых кислот, извлеченных из воды Каневского водохранилища, очищенных от примесей и высушенных.

Концентрацию белковоподобных веществ и углеводов определяли фотометрическим методом с использованием, соответственно, реактива Фолина и антрона [15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Краткая характеристика исследуемых озер.

Основные морфометрические, физические и химические характеристики исследуемых озер приведены (см. таблицу).

Озеро Вербное находится в правобережной части г. Киева, на юге жилищного массива Оболонь, в пойме когда-то существовавшей речной долины. Оно образовалось в результате заполнения водой карьера, возникшего вследствие гидронамыва при строительстве прилегающих домов. Озеро непроточное, имеет гидравлическую связь с Каневским водохранилищем и используется преимущественно в рекреационных целях. Водный режим оз. Вербного зависит, в основном, от поверхностного стока, который может увеличиваться в период паводков и дождей. Озеро испытывает значительную антропогенную нагрузку со стороны близлежащей дороги и территории жилищного массива и прилегающих заведений отдыха, а также вследствие вторичного загрязнения за счет донных отложений. Все это, в конечном итоге, приводит к повышению его трофического уровня, усилению “цветения” воды и ухудшению ее качества.

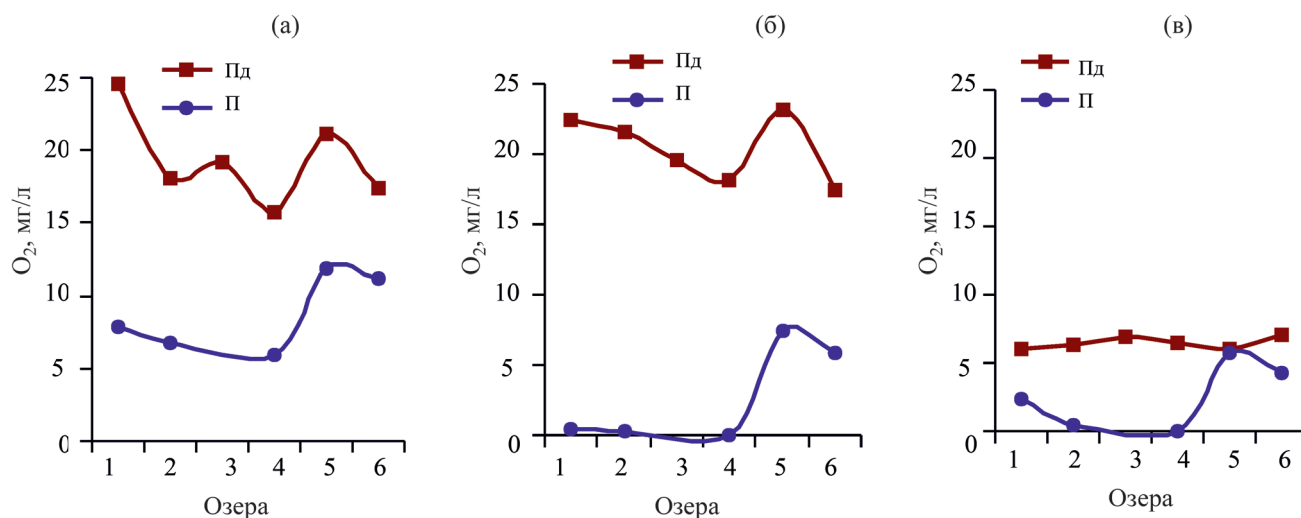


Рис. 2. Содержание растворенного кислорода в воде поверхностного (П) и придонного (Пд) горизонтов озера системы Опечень весной (а), летом (б) и осенью (в) 2015 г. 1, 2, 3, 4, 5, 6 – озера соответственно Минское, Луговое, Богатырское, Андреевское, Кирилловское, Иорданское.

Озеро Тельбин находится на левобережной пойме Днепра (Каневского водохранилища) в пределах Днепропетровского района г. Киева. Озеро является составной частью ландшафта жилищного массива “Березняки” и принадлежит к водоемам карьерного типа. Его площадь существенно возросла в период отбора песка со дна и берегов для строительства упомянутого жилищного массива. Как и оз. Вербное, этот водоем испытывает значительное антропогенное влияние, отражающееся негативными явлениями в его функционировании.

Озера системы Опечень – это ряд озер, образовавшихся в пойме когда-то существовавшей реки Почайны вследствие работ по намыву территории жилищного массива Оболонь (г. Киев). Озера дугой окружают упомянутый массив с запада и юга. Система состоит из шести озер (названия с юга на север: Иорданское, Кирилловское, Андреевское, Богатырское, Луговое и Минское). Озера Иорданское и Кирилловское разделяет дамба, до строительства которой они составляли один водоем. Дамба была сооружена для прокладки внутри ее тоннелей метрополитена. Питание озер системы Опечень происходит, преимущественно, с притоком поверхностных вод, который формируется, как за счет склонового и грунтового стока с площади около 6 км², так и сбросных вод промышленных предприятий и ливневых систем жилищ-

ных массивов Сырец, Куреневка, Виноградарь, Нивки [17, 22, 23]. Озера системы Опечень не имеют прямой гидравлической связи с р. Днепр. Однако, их гидрологический режим меняется в зависимости от колебаний водности Днепра вследствие изменения уровня грунтовых вод по всей пойменной террасе. В озера сбрасываются технические воды предприятий и жилищной застройки Шевченковского, Подольского и Минского районов г. Киева. Поэтому цепочка озер Опечень – это своего рода коллектор, перехватывающий указанные стоки. Пройдя всю систему озер, вода из Иорданского озера по отводному каналу поступает в залив Вовкувата и далее в Каневское водохранилище. В озерах происходит некоторая доочистка дождевых сточных вод, а сами озера остаются в достаточной степени загрязненными.

Исследуемые озера очень уязвимы к любому антропогенному влиянию, связанному с загрязнением водной массы, донных отложений и биотических компонентов, из-за слабого их водообмена.

Состояние кислородного режима исследуемых озер. Кислородный режим определяет в значительной степени химико-биологическое состояние любого водного объекта. Насыщение воды кислородом способствует доминированию окислительных процессов в водоеме и его самоочищению от разнообразных химических соединений, в

Основные морфометрические, физические и химические характеристики исследуемых озер [17–21]

Показатели	Озера		Озера системы Опечень					
	Вербное	Тельбин	Минское	Луговое	Богатырское	Андреевское	Кирилловское	Иорданское
Площадь акватории, тыс. м ²	161	100–124	81.2	119	9.0	196	192	162
Объем озера, км ³	1.13×10 ⁻³	0.7×10 ⁻³	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	1.32×10 ⁻³	— ^a
Длина, м	1060	800–850	860	1100	175	560	770	804
Ширина (макс.), м	247	170	120	120	92	200	400	260
Ширина (ср.), м	150	— ^a	94	107	51	122	250	202
Глубина(макс.), м	14.2	10–12	10.9	13.6	≈ 5	11.6	15.6	12.8
Период водообмена, годы	2.1	— ^a	0.66	0.81	0.02	0.27	0.41	0.36
$T_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}^{\text{в}}$	9.3–28.2	11.7–25.6	6.5–26.3	7.1–26.6	9.5–26.4	6.6–27.0	5.9–25.6	6.3–26.0
Прозрачность, м	0.3–2.0	— ^a	0.5–0.7	0.35 ^б	0.65 ^б	— ^a	0.5–1.7	0.8 ^б
Взвешенные вещества, мг/л	1.1–24.8	1.4–24.0	4.4–21.1	3.7–26.9	6.1–15.4	5.2–15.2	4.3–16.6	4.1–26.6
Цветность воды, °Сг-Со-шкалы	11.6–21.5	— ^a	12.5–27.8	13.4–21.5	13.4–17.0	12.5–21.5	13.4–18.8	16.1–21.5
Жесткость воды, ммоль-экв/л	— ^a	— ^a	2.9–3.9 ^б	3.5–5.7 ^б	3.4 ^б	4.1–8.1 ^б	5.0–7.1 ^б	5.3–5.9 ^б
pH воды	6.9–8.9	6.8–9.9	6.8–9.5	7.2–9.0	7.7–8.8	7.2–8.8	7.7–9.0	7.6–9.0
O ₂ , мг/л	0.8–14.2	0.0–28.7	0.4–24.6	0.3–23.4	6.9–20.6	0.0–18.2	5.8–23.1	4.2–17.4
O ₂ , % насыщения	9.8–145	0.0–302	3.8–208	2.9–286	66.4–263	0.0–235	54.7–291	40.0–221
$N_{\text{неорг}}$ мг/л	0.12–4.6	0.4–8.4	0.49–12.8	0.60–8.5	0.64–2.47	0.49–6.95	0.64–3.95	0.31–3.21
$P_{\text{неорг}}$ мг/л	0.04–0.6	0.03–1.4	0.03–2.60	0.03–1.0	0.04–0.28	0.027–0.93	0.058–0.49	0.13–0.66
ХПК _{Мп} , мг О/л	5.9–20.4	7.7–26.9	9.9–13.4	7.7–12.5	8.1–18.3	8.7–22.4	7.9–11.6	7.7–17.4
ХПК _{Сг} , мг О/л	24–54	29–68	19.1–31.4	19.1–32.0	17.7–28.6	19.4–28.6	15.2–26.3	16.0–29.7
$C_{\text{орг}}$ мг/л	9.0–20.3	11–25.5	7.2–11.8	7.2–12.0	6.6–10.7	7.3–10.7	5.7–9.9	6.0–11.2

^a Отсутствие данных; ^б для летнего периода.

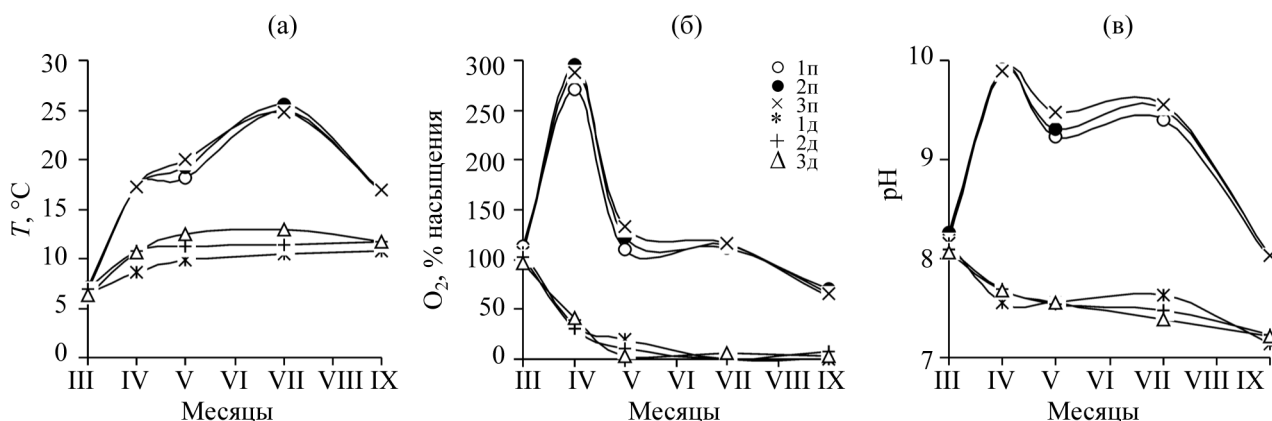


Рис. 3. Изменение температуры (а), степени кислородного насыщения (б) и pH воды (в) в поверхностном (кривые 1п–3п) и придонном (кривые 1д–3д) горизонтах оз. Тельбин в течение 2009 г. 1, 2, 3 – станции отбора проб воды.

первую очередь, органических веществ. Дефицит растворенного кислорода отрицательно проявляется на самоочистительной способности водных объектов, так как сопровождается формированием анаэробных условий и способствует усилению миграции веществ из донных отложений в контактирующую с ними воду. Вследствие этого происходит вторичное загрязнение водной среды и ухудшение качества воды. Продолжительный период дефицита кислорода приводит к гибели водных организмов, прежде всего ихтиофауны. Такая ситуация еще в большей степени заостряется в условиях климатических изменений, проявляющихся в последнее время [24].

Как уже было отмечено выше, водоемы урбанизированных территорий претерпевают серьезную антропогенную нагрузку, которая влияет и на состояние их кислородного режима. Высокий уровень эвтрофирования способствует тому, что в них происходит интенсивное “цветение” воды, благодаря которому в поверхностном слое воды концентрация кислорода достигает максимальных значений. В таких случаях поверхностная вода становится перенасыщенной кислородом, чего нельзя сказать о придонном слое, где ощущается недостаток или практически полное его отсутствие.

Рассматриваемые озера г. Киева относятся к числу малых водоемов, и в них с особой силой про-

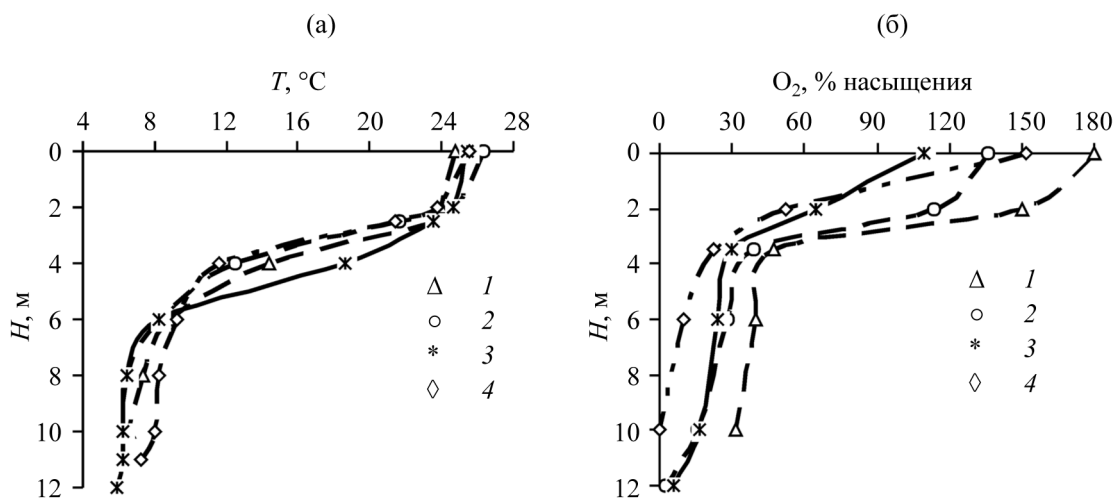


Рис. 4. Изменение температуры воды (а) и степени ее насыщения кислородом (б) с глубиной в озерах системы Опечень летом 2016 г. Здесь и на рис. 5: (1–4) – озера Кирилловское, Андреевское, Иорданское и Луговое.

являются явления дефицита растворенного кислорода с вытекающими из-за этого негативными последствиями. Обращают на себя внимание широкие диапазоны содержания O_2 – от нулевых значений до 20 и более миллиграмм в 1 л (см. таблицу). Как правило, верхние пределы концентрации характерны для летнего периода. Это связано с тем, что исследуемые озера представляют собой замкнутые системы, в которых довольно быстро происходит нагревание воды, и в поверхностном горизонте ее температура достигает 26–27°C. Выше, на рис. 1 и 2, представлены данные о сезонной динамике концентрации растворенного кислорода в воде исследуемых озер. Характерно, что дефицит O_2 в придонном слое воды начинает проявляться уже ранней весной и продолжается к осени, что можно видеть на примере озер Тельбин и Вербное (рис. 1). Подобная ситуация имеет место также в озерах системы Опемень (рис. 2), но в них дефицит растворенного кислорода осенью сохраняется не только в придонном, но и в поверхностном горизонте.

Практически все исследуемые нами озера можно характеризовать как глубоководные (см. таблицу), а это говорит о том, что для таких водоемов характерна устойчивая температурная и кислородная стратификация. Результаты наших исследований показали, что она может длиться от весны к осени. Как было показано в ряде работ [25–28], в современных условиях период температурной и



Рис. 5. Изменение жесткости воды с глубиной в озерах системы Опемень летом 2016 г.

кислородной стратификации в озерах увеличился не менее чем на 2–3 недели, что связано с заметным повышением температуры воды. Это, в свою очередь, сопровождается соответствующими негативными последствиями для экосистем озер, в частности дефицитом растворенного кислорода в гипolimнионе и усилением миграции веществ из донных отложений.

Не исключено, что столь продолжительный период температурной и кислородной стратификации в исследуемых озерах обусловлен также влиянием изменений климата. Ключевые моменты этого влияния на химический состав поверхностных вод рассмотрены нами в упомянутой выше обзорной работе [24].

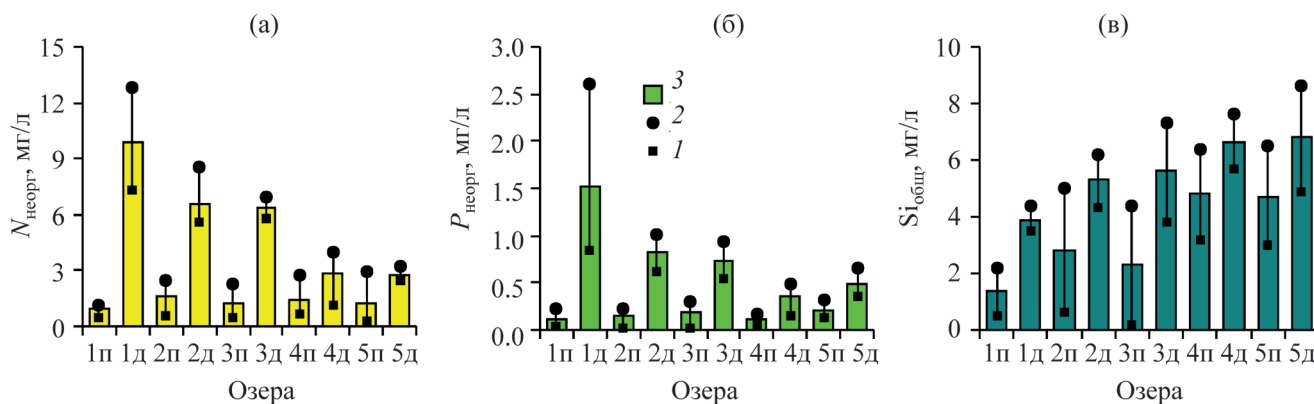


Рис. 6. Предельные (1, 2) и средние (3) значения концентрации неорганического азота (а), неорганического фосфора (б) и растворенного кремния общего (в) в воде озер системы Опемень. Здесь и на рис. 7: 1п, 1д – оз. Минское, 2п, 2д – оз. Луговое, 3п, 3д – оз. Андреевское, 4п, 4д – оз. Кирилловское; 5п, 5д – оз. Иорданское; п, д – соответственно поверхностный и придонный горизонты.

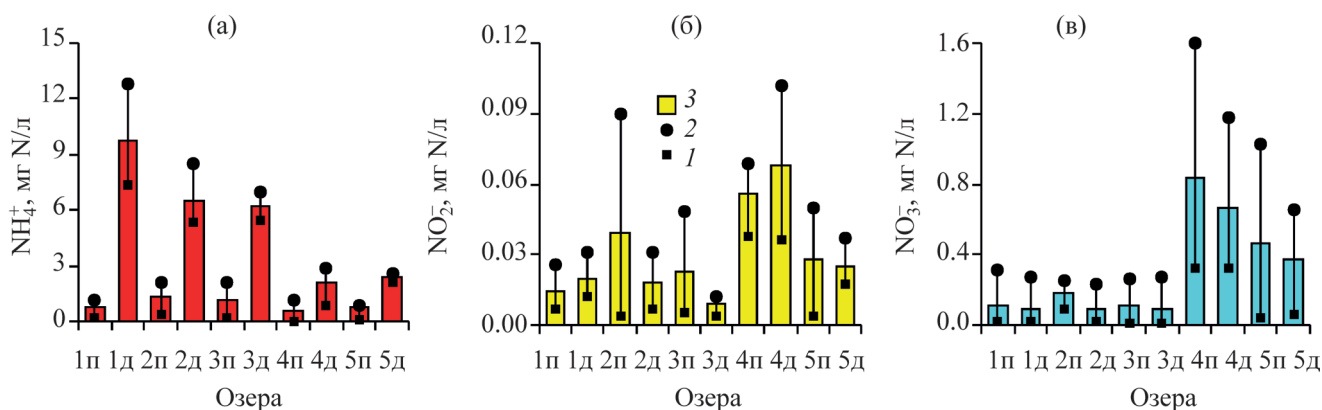


Рис. 7. Пределные (1, 2) и средние (3) значения концентрации аммонийного (а), нитритного (б) и нитратного (в) азота в воде озер системы Опемень.

Более детальные исследования на оз. Тельбин, проведенные до начала работ по его “оздоровлению”, начатых в 2017 г. и заключающихся в искусственной аэрации, показали, что разница в значениях температуры воды в поверхностном и придонном горизонтах летом достигает 12–15°C (рис. 3). Высокое содержание растворенного кислорода в воде поверхностного слоя (26–28 мг/л) проявляется уже в апреле месяце и сопровождается ее перенасыщением, что говорит об интенсивном фотосинтезе. В одночасье, в придонном горизонте наблюдается существенное снижение концентрации O_2 , достигающее аналитического нуля летом и осенью, о чем можно судить по насыщению воды кислородом. Следует отметить также большую разницу в значениях pH воды поверхностного и придонного горизонтов, которая достигает около 2.5 единиц.

Выше (рис. 4), в качестве примера, приведены результаты исследования температурной и кислородной стратификации в озерах системы Опемень в летний период. Можно видеть, что разница в температуре воды поверхностного и придонного горизонтов достигает 18–20°C. Если в поверхностном горизонте она достигает 24.5–26.4°C, то в придонном – 5.9–7.2°C. Вода поверхностного слоя озер перенасыщена кислородом (110–180%), а в придонном горизонте степень ее насыщения приближается к 0.0–2.5%. Аналогичная ситуация характерна и для озер Тельбин и Вербное. При этом pH воды в озерах системы Опемень снижается с 7.8–8.7 в поверхностном слое до 7.3–7.5 в

придонном горизонте. В этих озерах pH воды в поверхностном горизонте, как и содержание O_2 , несколько ниже, чем было, например, в оз. Тельбин до проведения искусственной аэрации. По всей видимости, это связано с менее интенсивным развитием в них фитопланктона из-за их загрязнения химическими веществами неустановленного происхождения.

Одним из путей улучшения кислородного режима и самоочистительной способности исследуемых озер является искусственная аэрация, которую начали проводить на оз. Тельбин с 2017 г., установив 8 аэраторов и один фонтан. Результаты исследований показали, что состояние озера по ряду химических и биологических показателей улучшилось [20]. Тем не менее, летом в придонных слоях воды в условиях температурной и кислородной стратификации концентрация биогенных веществ все еще оставалась высокой. Это говорит о том, что необходимо насыщение кислородом придонной воды. В таких условиях окисленный слой донных отложений становится своеобразным барьером на пути миграции биогенных и органических веществ из их состава в контактирующую воду.

В условиях температурной и кислородной стратификации заметно меняется жесткость воды, а также концентрация биогенных и органических веществ.

Жесткость воды. Как показали результаты исследований, с возникновением в озерах температурной стратификации меняется жесткость воды в

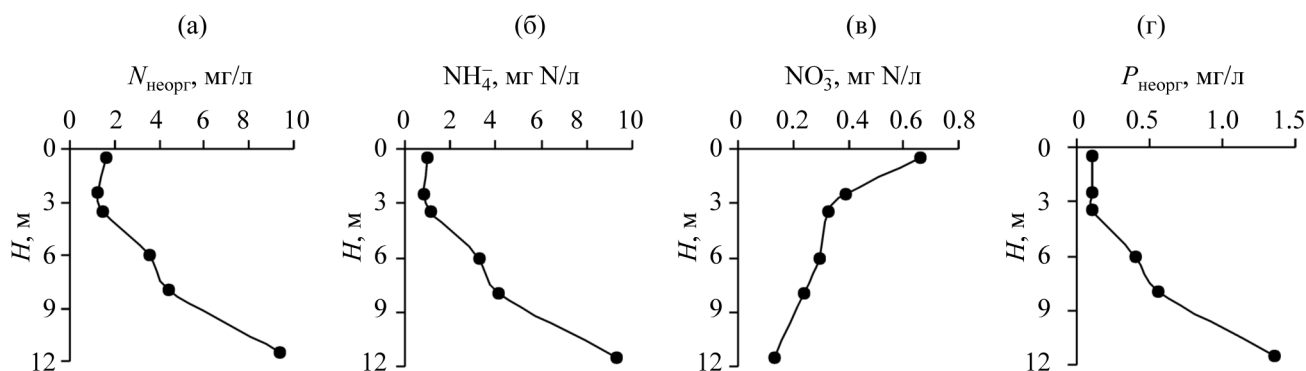


Рис. 8. Изменение концентрации $N_{\text{неорг}}$ (а), NH_4^+ (б), NO_3^- (в) и $P_{\text{неорг}}$ (г) с глубиной в воде оз. Андреевского летом 2016 г.

придонном горизонте в сторону ее увеличения. На примере озер системы Опечень было установлено, что жесткость воды в их придонном горизонте оказалась примерно в 1.4–1.6 раза больше, чем в поверхностном слое (рис. 5). По всей видимости, изменение этой характеристики воды связано с тем, что не происходит перемешивание поверхностных и придонных слоев воды. В то же время в придонном слое концентрация солевых ионов всегда выше, что и обуславливает различие в их содержании в воде поверхностного и придонного горизонтов.

Биогенные вещества. Исследуемые озера относятся к эвтрофным водоемам с широкими диапазонами концентрации биогенных веществ. По данным Морозовой А.А. [19] и результатам наших исследований в 2017 г. [20], содержание неорганического азота ($N_{\text{неорг}}$) в воде оз. Тельбин составляло 0.15–10.8 мг/л. В воде оз. Вербного концентрация $N_{\text{неорг}}$ также находилась в широком интервале – от 0.4–0.9 мг/л (поверхностный горизонт) до 1.3–8.4 мг/л (придонный слой) [21]. Как правило, верхний предел содержания $N_{\text{неорг}}$ характерен для воды придонного горизонта озер и проявляется в периоды температурной и кислородной стратификации. Имеет обратную связь с концентрацией растворенного кислорода: чем меньше содержание O_2 , тем больше концентрация $N_{\text{неорг}}$. В составе $N_{\text{неорг}}$ в этом случае доминирует аммонийная форма азота (NH_4^+).

Выше (рис. 6) приведены данные о содержании $N_{\text{неорг}}$ в воде озер системы Опечень. Максимальные значения концентрации приурочены к придонно-

му горизонту. Это касается также содержания неорганического фосфора ($P_{\text{неорг}}$) и общего кремния ($\text{Si}_{\text{общ}}$). Неорганический азот в воде придонного горизонта представлен главным образом аммонийным азотом как доминирующей формой в его составе. В этом убеждают данные о содержании различных форм $N_{\text{неорг}}$, приведенные на рис. 7. Лишь в тех озерах, где содержание NH_4^+ было заметно ниже, повышалась концентрация нитратной формы (NO_3^-).

В период температурной и кислородной стратификации, летом концентрация $N_{\text{неорг}}$ повышается с глубиной. В этом можно убедиться на примере оз. Андреевского, где концентрация $N_{\text{неорг}}$ на глубине 11.5 м составляла 9.3 мг/л, а $P_{\text{неорг}}$ – 1.36 мг/л (рис. 8). В анаэробных условиях происходит их миграция из донных отложений сначала в поровый раствор, а затем в контактирующую воду. Из-за дефицита кислорода окисление аммонийной формы азота практически не происходит, и она остается доминирующей в составе $N_{\text{неорг}}$. При этом повышение концентрации NH_4^+ с глубиной сопровождалось снижением концентрации NO_3^- (рис. 8). В одной из работ [29] отмечено, что высокое содержание в воде NH_4^+ летом при сравнительно низком отношении N:P может быть причиной усиления интенсивности роста цианобактерий. В ряде озер системы Опечень указанное отношение N:P снижалось летом до 5.7–6.6, а концентрация NH_4^+ в придонном горизонте воды достигала 8.3–12.8 мг N/л. Поэтому вполне вероятно, что такие условия могут быть благоприятными для развития упомянутых водорослей.

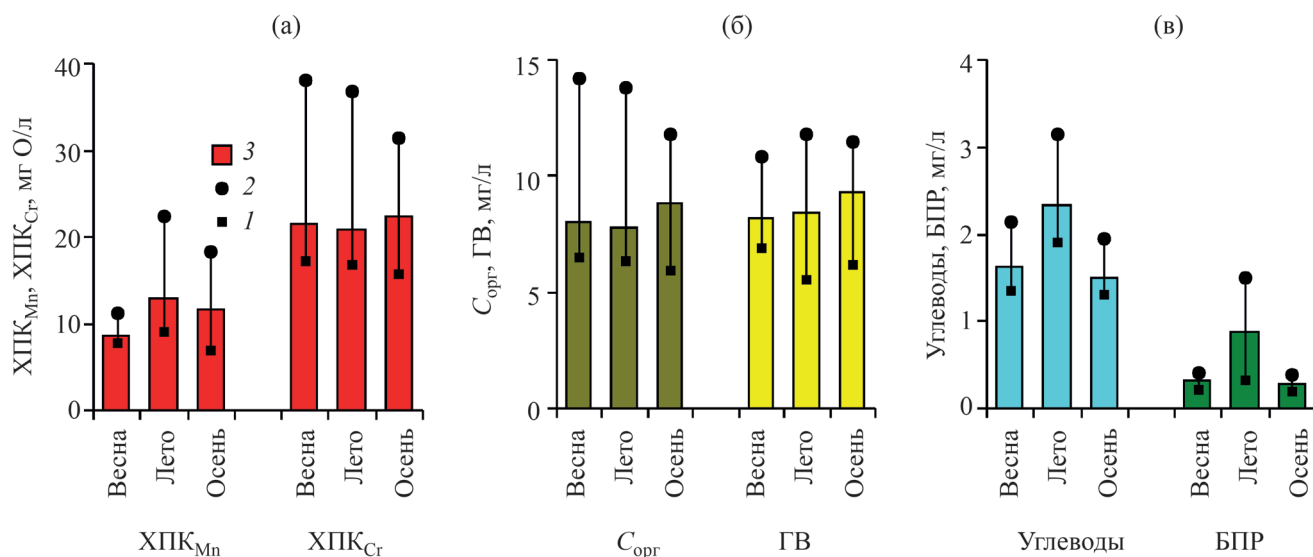


Рис. 9. Предельные (1, 2) и средние (3) значения ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr} (а), концентрации C_{орг} и ГВ (б) и углеводов и БПР (в) в воде озер системы Опечень в различные сезоны года.

Органические вещества. Повышение температуры воды в летнее время при сравнительно высоком содержании питательных веществ, в первую очередь соединений азота и фосфора, способствует интенсивному развитию фитопланктона. Несмотря на загрязненность исследуемых озер разнообразными химическими веществами, все они относятся к группе эвтрофных водоемов со сравнительно высокими показателями содержания органических соединений.

На рис. 9 приведены данные о химическом потреблении кислорода как важной характеристике содержания легкоокисляемых органических веществ (ХПК_{Mn}) и общей концентрации органических соединений (ХПК_{Cr}) в воде озер системы Опечень. Здесь же содержится информация о концентрации углерода органических соединений (C_{орг}), гумусовых веществ (ГВ), углеводов и белковоподобных веществ (БПВ).

Содержание C_{орг} мало отличается посезонно и составляет в среднем 8.0–8.8 мг/л. Интервал колебаний более широк весной и летом, когда происходит развитие гидробиоты. Массовая доля легкоокисляемых органических соединений составляет 40.2–62.5% в общем составе органических веществ (рис. 10). Максимальное их содержание приходится на летний период года, что связано,

вероятней всего, с развитием фитопланктона и высшей водной растительности. Именно летом увеличивается концентрация углеводов и соединений белковой природы. Содержание ГВ составляет в среднем 8.2–9.3 мг/л. Почти такой же диапазон концентрации этой группы органических веществ характерен для озер Вербное (4.4–5.7 мг/л) и Тельбин (5.2–8.2 мг/л). Во всех исследуемых нами озерах ГВ доминируют среди различных групп органических веществ. В озерах системы Опечень их массовая доля составляет от 48 до 54% C_{орг} (рис. 10).

В условиях изменения климата следует ожидать более интенсивного развития фитопланктона и высшей водной растительности, а это неминуемо отразится не только на концентрации органических веществ, но и на их компонентном составе. В частности, возможно увеличение массовой доли органических веществ-экзометаболитов, о чем сообщалось в ряде публикаций, посвященных оценке потенциального влияния климатических изменений на химический состав поверхностных вод [30–34]. Поскольку малые водоемы урбанизированной территории наиболее уязвимы к такому воздействию, то именно в них следует ожидать заметного повышения концентрации органических соединений автохтонного происхождения в

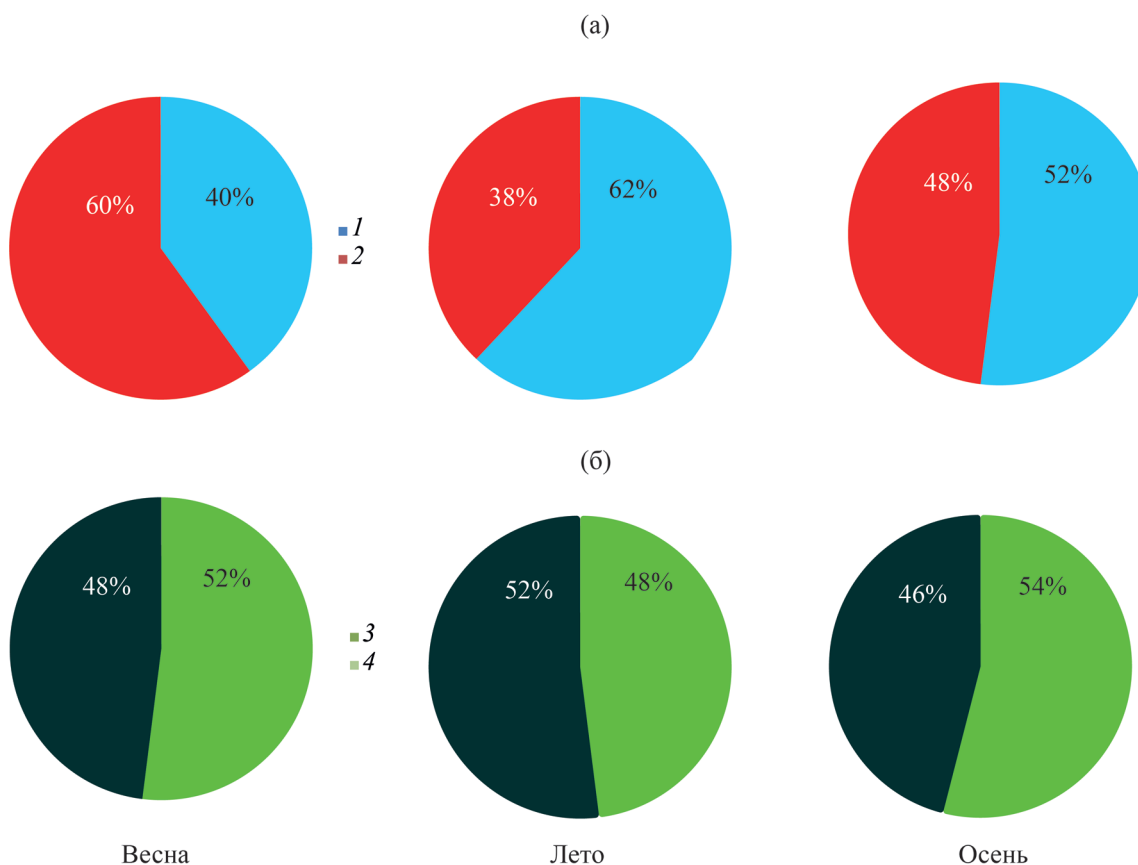


Рис. 10. Относительное содержание легкоокисляемых (а) и ГВ (б) в составе органических соединений озер системы Опечень в различные сезоны 2015 г. (а) 1 – легко- и 2 – трудноокисляемые органические вещества; (б) 3 – ГВ, 4 – другие органические соединения.

летне-осенний период. В то же время, по результатам наших исследований, оказалось, что общее содержание $C_{орг}$ летом было в среднем несколько ниже, чем весной и осенью (рис. 9). Возможно, это связано с трансформацией высокомолекулярных органических веществ-экзометаболитов в соединения с меньшей молекулярной массой, которые становятся биодоступными и активно ассимилируются гидробиотой. Осенью, по мере затухания биологических процессов, возможно накопление в воде упомянутых органических веществ, в связи с чем концентрация $C_{орг}$ выше, чем летом.

ВЫВОДЫ

Водоемы урбанизированной территории постоянно испытывают антропогенное влияние, что отрицательно сказывается на их состоянии по ряду гидрохимических показателей. Такая ситуация ха-

рактерна и для исследованных нами озер г. Киева. В условиях климатических изменений она усугубляется еще в большей мере, поскольку летом в них проявляется температурная и кислородная стратификация, сопровождающаяся дефицитом растворенного кислорода и формированием в придонном слое анаэробных условий. При этом дефицит O_2 начинает ощущаться весной и продолжается даже осенью. В поверхностном горизонте вода исследуемых озер перенасыщена кислородом, что свидетельствует об интенсивном развитии фитопланктона. В то же время в придонном слое концентрация растворенного кислорода снижается до аналитического нуля. В результате самоочищающая способность водоемов падает, однако усиливается миграция веществ из донных отложений. Прежде всего, это касается соединений азота и фосфора. В придонной воде существенно повы-

шается концентрация аммонийного азота, нередко достигающая 8–12 мг N/л. В итоге он становится доминирующей формой неорганического азота в целом. Его миграция в верхние слои воды зависит от содержания в них O₂. Характерным является также повышение концентрации неорганического фосфора (1.4–2.3 мг/л). Все это создает благоприятные условия для эвтрофирования водоемов, интенсификации развития водорослей и других негативных явлений. В придонных слоях воды возрастает также концентрация кремния, хотя известно, что его содержание в воде зависит в большей степени от биологического фактора, в частности развития диатомовых водорослей.

Интенсивное развитие фитопланктона проявляется на содержании растворенных органических веществ и их компонентном составе. В исследуемых озерах среди различных групп органических соединений доминируют гумусовые вещества (48–54% C_{орг}), однако летом повышается концентрация органических веществ-экзометаболитов, в частности углеводов и соединений белковой природы. На их окисление расходуются дополнительные количества растворенного кислорода, что также снижает его содержание в воде.

Одним из путей устранения негативных последствий дефицита кислорода в малых водоемах урбанизированной территории может быть искусственная аэрация. Опыт ее применения на оз. Тельбин показал, что состояние этого водоема по ряду гидрохимических показателей начало улучшаться. Ее применение обеспечивает в определенной степени дестратификацию водоемов и “погружение” термоклина на большую глубину, повышает степень кислородного насыщения воды и предотвращает формирование застойных зон.

ЛИТЕРАТУРА

- Денисова, А.И., Нахшина, Е.П., Новиков, Б.И., Рябов, А.К., *Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды*, Киев: Наук. думка, 1987, 164 С.
- Папина, Т.С., Третьякова, Е.И., Эйрих, А.Н., *Вода: химия и экология*, 2012, № 6, с. 3.
- Correll, D.L., J. Environ. Qual., 1998, vol. 27, p. 261. doi 10.2134/jeq1998.00472425002700020004x
- Hou, D., He, J., Lü, C., Sun, Y., Zhang, F., Otgonbayar, K., *Sci. World J.*, 2013, vol. 2013, Article ID 716342. doi 10.1155/2013/716342
- Kowalczywska-Madura, K., Gołdyn, R., Dondajewska, R., *Oceanol. Hydrobiol. Studies*, 2010, vol. 39, no. 3, p. 81. doi 10.2478/v10009-010-0042-4
- Sobczyński, T., *Oceanol. Hydrobiol. Studies*, 2009, vol. 38, no. 1, p. 45.
- Морозова, А.А., *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія*, Наук. зб., Київ: Ніка-Центр, 2009, Т. 16, с. 169.
- Steinman, A., Chu, X., Ogdahl, M., *Aquat. Ecol.*, 2007, 18 P. doi 10.1007/s10452-007-9147-6.
- Liikanen, A., Murtoniemi, T., Tanskanen, H., Väisänen, T., Martikainen, P.J., *Biogeochemistry*, 2002, vol. 59, no. 3, p. 269. doi 10.1023/A:1016015526712
- Пат. 75995 Украина, МПК G 01 N 1/00, заявл. 27.04.2012; опубл. 25.12.2012, *Бюл.* № 24.
- Набиванець, Б.Й., Осадчий, В.І., Осадча, Н.М., Набиванець, Ю.Б., *Аналітична хімія поверхневих вод*, Київ: Наук. думка, 2007, 456 С.
- Строганов Н.С., Бузинова Н.С., *Практическое руководство по гидрохимии*, Москва: Изд-во Московского университета, 1980, с. 84.
- Linnik, P.N., Ivanechko, Ya.S., Linnik, R.P., Zhezherya, V.A., *J. Water Chem. Technol.*, 2013, vol. 35, no. 6, p. 295. doi 10.3103/S1063455X1306009X
- Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Ivanechko, Ya.S., Linnik, R.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 13, p. 2572. doi 10.1134/S1070363214130143
- Дебейко, Е.В., Рябов, А.К., Набиванец, Б.И., *Гидробиол. журн.*, 1973, Т. 9, № 6, с. 109.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши*, Под ред. А.Д. Семенова, Ленинград: Гидрометеиздат, 1977, 542 С.
- Батог, С.В., *Автореф. дис. ... канд. геогр. наук*, Київ, 2018, 20 С.
- Жежеря, В.А., Задорожна, Г.М., Батог, С.В., Жежеря, Т.П., *Мат-ли III наук.-практ. конф. молодых ученых “Сучасна гідроекологія: місце наукових досліджень у вирішенні актуальних проблем”*, Київ, 2016, с. 20.
- Морозова, А.А., *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія*, Наук. зб., Київ: Ніка-Центр, 2008, Т. 14, с. 181.
- Zhezherya, V.A., Linnik, P.N., Belous, Ye.P., *Hydrobiol. J.*, 2019, vol. 55, no. 4, p. 94. doi 10.1615/HydrobJ.v55.i4.90

21. Осипенко, В.П., Морозова, А.О., *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія*, Наук. зб., Київ: Ніка-Центр, 2020, № 1(56), с. 41.
22. Афанасьев, С.А., *Вестник экологии*, 1996, № 1–2, с. 112.
23. Афанасьев, С.А., Колесник, М.П., Давиденко, Т.В. и др., *Гидроэкологические проблемы внутренних водоемов Украины*, Киев: Наук. думка, 1991, с. 98.
24. Linnik, P.M., *Hydrobiol. J.*, 2021, vol. 57, no. 1, p. 78. doi 10.1615/HydrobJ.v57.i1.90
- Arvola, L., George, G., Livingstone, D.M., Järvinen, M., Blenckner, T., Dokulil, M.T., Jennings, E., Aonghusa, C.N., Nöges, P., Nöges, T., Weyhenmeyer, G.A., George D.G. (eds.), *The impact of climate change on European Lakes*, Aquatic Ecology Series 4, Dordrecht (Netherlands): Springer, 2010, Chapter 6, p. 85. doi 10.1007/978-90-481-2945-4_6
25. Murdoch, P.S., Baron, J.S., Miller, T.L., *J. Amer. Water Res. Assoc. (JAWRA)*, 2000, vol. 36, no. 2, p. 347. doi 10.1111/j.1752-1688.2000.tb04273.x
26. Verweij, W., Van der Wiele, J., Van Moorselaar, I., Van der Grinten, E., *Impact of climate change on water quality in the Netherlands*, RIVM Report 607800007, 2010, 63 P. www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607800007.pdf
27. Vincent, W.F., *Encyclopedia of inland waters*, G.E. Likens, ed., Amsterdam: Elsevier, 2009, p. 55. doi 10.1016/B978-012370626-3.00233-7
28. Gołdyn, R., Podsiadłowski, S., Kowalczevska-Madura, K., Dondajewska, R., Szelaż-Wasielewska, E., Budzyńska, A., Domek P., Romanowicz-Brzozowska, W., *Oceanol. Hydrobiol. Studies*, 2010, vol. 39, no. 3, p. 65. doi 10.2478/v10009-010-0040-6
29. Winterdahl, M., Bishop, K., Erlandsson, M., *Global environmental change, Handbook of global environmental pollution*, vol. 1, Freedman, B., eds., Dordrecht: Springer, 2014, p. 281. doi 10.1007/978-94-007-5784-4_107
30. *Climate change and environmental objectives*, Swedish environmental protection agency report 6725, Naturvårdsverket, 2016, 63 P. www.diva-portal.org/smash/get/diva2:956131/FULLTEXT01.pdf
31. Ritson, J., Graham, N.J.D., Templeton, M.R., Clark, J.M., Gough, R., Freeman, C., *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 473–474, p. 714. doi 10.1016/j.scitotenv.2013.12.095
32. Evans, C.D., Monteith, D.T., Cooper, D.M., *Environ. Pollution*, 2005, vol. 137, no. 1, p. 55. doi 10.1016/j.envpol.2004.12.031.
33. Stanley, E.H., Powers, S.M., Lottig, N.R., Buffam, I., Crawford, J.T., *Freshwater Biology*, 2012, vol. 57, no. 1, p. 26. doi 10.1111/j.1365-2427.2011.02613.x

Features of the Hydrochemical Regime of Water Bodies of the Urbanized Territory in Summer Period:

I. Biogenic and Organic Substances

P. N. Linnik*, V. A. Zhezherya, and T. P. Zhezherya

*Institute of Hydrobiology, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kyiv, 04210 Ukraine*

**e-mail: peter-linnik@ukr.net*

Abstract—The article summarizes the results of long-term studies of hydrochemical regime of some lakes in Kiev city as reservoirs of an urbanized territory and its changes in summer. It is shown that the studied lakes are characterized by temperature and oxygen stratification, which continues from spring to autumn. In the surface layer of water, its oversaturation with oxygen is observed, which indicates the intensive development of algae. In the near-bottom horizon, the concentration of dissolved oxygen approaches the analytical zero. The difference in water temperatures between the surface and bottom horizons often reaches 12–15°C. The difference in the pH values of the water in these horizons can be about 2.5 units. In the bottom layer of lakes, a deficiency of dissolved oxygen and anaerobic conditions are formed, which contributes to the migration of biogenic and organic substances from their composition into contacting water. The dominant form of inorganic nitrogen is ammonium nitrogen, the concentration of which in the bottom water reaches 8–12 mg/L. There is also a significant increase in the concentration of inorganic phosphorus under such conditions – up to 1.4–2.3 mg/L. Ultimately, all this contributes to an increase in the trophic level of water bodies with the ensuing negative consequences. The intensive development of phytoplankton affects the content of dissolved organic matter and their component composition. In summer, the mass share of organic substances-exometabolites increases. All these phenomena can be aggravated in the conditions of climatic changes taking place at present and expected in the future.

Keywords: water bodies of an urbanized area, lakes, hydrochemical regime, temperature and oxygen stratification, anaerobic conditions, biogenic substances, organic matter



Экологическая химия 2021, 30(2); 85–92.

ЭКОМОНИТОРИНГ РОДНИКОВ МАЛЫХ ГОРОДОВ БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ (НЕЧЕРНОЗЕМЬЕ РФ)

О. А. Соболева*, Л. Н. Анищенко, О. С. Щетинская

*Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского,
ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия*

**e-mail: OAsoboleva@bk.ru*

Поступило в редакцию 17 февраля 2021 г.

Родники на территории Брянской области – как объекты экомониторинга по гидробиологическим, гидрохимическим показателям – весьма многочисленны ввиду формирования мощных месторождений изливаемых напорных подземных вод. База данных о состоянии родников малых городов административного центра Нечерноземья РФ – Брянской области – представляет огромный интерес как основа экомониторинга вод на территории с сочетанным загрязнением и значительным преобразованием ландшафтных комплексов. Отмечено значительное изменение химического состава родниковых вод в сторону повышения содержания загрязняющих компонентов (нитрат-ионы, общая жёсткость, содержание железа общего) в ландшафтных комплексах городов Брянской области за весь период наблюдений (2013–2020 гг.).

Ключевые слова: родники, химический состав природных вод, экологическая паспортизация родников, качество воды, экомониторинг, малые города, Брянская область

ВВЕДЕНИЕ

Малые города – распространенный тип поселений России. В Градостроительном кодексе Российской Федерации в качестве главного классификационного признака города используется численность его населения. По этому признаку к малым городам относятся городские поселения с населением менее 50 тыс. человек [1].

Большое число публикаций посвящено анализу стратегии социально-экономического развития малых городов, в которых также рассматривается вопрос экологического состояния, как основы гомеостаза малых урбозкосистем [2–5]. Согласно разработанному Минрегионом РФ Проекту Распоряжения Правительства РФ “Об утверждении Концепции федеральной целевой программы “Развитие малых городов России (2014–2020 гг.)”, одно из приоритетных направ-

лений развития малых городов РФ в социальной сфере – “здоровье и экология”. Связующее звено в развиваемом направлении – состояние природной воды, определяемое как качество воды, используемой населением в питьевых целях, и, в целом, свидетельствует об экологической ситуации в конкретном поселении [6–8].

Родники на территории Брянской области – как объекты экомониторинга по гидробиологическим, гидрохимическим показателям – весьма многочисленны ввиду формирования мощных месторождений изливаемых напорных подземных вод. Многолетние гидрохимические изыскания, проведение паспортизации и картирования родников положены в основу постоянно обновляемых баз по выходам подземных вод на территории староосвоенного региона. Родники, как источники пресных вод – носители геологической и культурной ин-

формации о населении определённой местности, что определяет первоочерёдность осуществления мониторинговых исследований, отражённых в Атласе родников области.

Цель работы – обобщение и представление результатов гидрохимического и экологического анализа естественных выходов подземных вод (родников) на территории малых урбоэкосистем Брянской области (Нечерноземье РФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На территории Брянской области развиваются 16 городов, из них, согласно классификации Градостроительного кодекса, 1 крупный город (административный центр – г. Брянск, 402.6 тыс. чел., 2020 г.), 1 средний (г. Клинцы, 62.99 тыс. чел.), 14 (города Новозыбков, Дятьково, Унеча, Стародуб, Карачев, Жуковка, Почеп, Сельцо, Трубчевск, Фокино, Сураж, Мглин, Севск, Злынка) относятся к малым городам с общим числом проживающих в них 229.17 тыс. человек, что составляет 19.2% населения области (на 2020 г.). 11 из 14 малых городов являются также сельскими районными центрами, 2 из 14 – города областного значения (г. Новозыбков, г. Сельцо).

Научные исследования по ведению и обновлению экомониторинговой базы родников городских и сельских поселений Брянской области реализуются с 2012 года в НИЛ “Мониторинга сред обитания” Брянского государственного университета имени академика И.Г. Петровского. За это время изучено и нанесено на карты состав 253 родников. В работе представлен обзор результатов эколого-химического анализа 18 родников семи малых городов Брянской области (г. Дятьково, г. Жуковка, г. Карачев, г. Почеп, г. Сельцо, г. Трубчевск, г. Унеча) во временном разрезе.

В процессе работы использовали стандартные методики. Отбор проб и пробоподготовка проводились в соответствии с ГОСТ 31861-2012¹. Органолептические характеристики определяли на основании ГОСТ Р 57164-2016². Анализ показателей качества проводили по аттестованным

методикам: рН – потенциометрическим методом; общую минерализацию (сухой остаток), содержание сульфат-ионов SO_4^{2-} определяли гравиметрией; общую жёсткость, содержание хлорид-ионов Cl^- , концентрацию растворенного кислорода³ – титриметрически; содержание нитрат-ионов NO_3^- , нитрит-ионов⁴ NO_2^- , фосфат-ионов⁵ PO_4^{3-} , общее содержание железа⁶ – спектрофотометрически. Химический анализ проводили на базе НИЛ “Охрана окружающей среды” БГУ имени академика И.Г. Петровского. Статистическую обработку данных проводили по общепринятым методикам, применяли метод однофакторного анализа, регрессии [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования родников, проведенные в осенне-зимнюю межень 2013–2014 гг., свидетельствуют об относительно благоприятном состоянии природных вод (табл. 1).

В зависимости от рН, согласно [10], исследуемые родниковые воды (за исключением № 7) классифицируются как нейтральные (рН в интервале 6.5–7.5), вода родника № 7 – слабощелочная. Величина рН в природных водах обусловлена наличием $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, что обусловило закономерно выявленную прямую корреляционную связь между показателями рН и общей жёсткостью ($r = 0.626$). По этому показателю, воды родников № 1–5 с жёсткостью от 4 до 8 мг-экв/л считаются средней жёсткости, воды родников № 6–7 – жёсткие (значение жёсткости от 8 до 12 мг-экв/л). В естественных условиях ионы кальция, магния и других щелочноземельных металлов, обуславливающих жёсткость, поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами,

¹ ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. Москва: Стандартинформ, 2019, 32 С.

² ГОСТ Р 57164-2016. Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности. Москва: Стандартинформ, 2019, 18 С.

³ РД 52.24.419-2005. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом, Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 23 С.

⁴ ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ. Москва: Стандартинформ, 2019, 20 С.

⁵ ГОСТ 18309-2014. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ (с Поправкой). Москва: Стандартинформ, 2015, 22 С.

⁶ ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа (с Изменениями № 1, 2). Москва: Стандартинформ, 2008, с. 466.

Таблица 1. Результаты химического анализа родниковых вод малых городов Брянской области (осеннее-зимняя межень 2013–2014 гг.)

№ пп ^а	рН	NO ₃ ⁻ , мг/л	NO ₂ ⁻ , мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	F ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Общая жесткость, мг-экв/л	Fe общее, мг/л
ПДК ^б	6–9	45	3.3	3.5	350	1.5	500	7–10	0.3
1	6.7	16.3	следы ^в	0.0911	21.8	0.147	27.3	5.8	0.13
2	7.3	8.92	следы	следы	3.41	следы	18.3	4.2	0.24
3	7.3	27.5	следы	1.10	15.7	0.117	19.0	7.2	0.24
4	7.3	31.9	0.042	0.220	21.5	0.312	12.5	5.8	0.35
5	7.4	44.0	следы	следы	22.0	0.311	15.0	6.2	0.19
6	7.5	53.0 ^г	следы	0.110	33.0	0.200	28.0	8.2	0.30
7	7.8	37.9	0.059	0.193	8.10	0.485	54.0	9.4	0.25

^а 1 – г. Сельцо, Святой источник Пантелеймона-Целителя; 2 – г. Карачев, Святой источник Архистратига Михаила; 3 – г. Трубчевск, Святой источник Нила Столбенского; 4 – г. Жуковка, родник Санатория; 5 – г. Дятьково, ул. Грибоедова; 6 – г. Дятьково, родник “Три колодца”; 7 – г. Жуковка, Святой источник. ^б Значения ПДК: рН, нитраты, общая жесткость, хлориды, сульфаты – по СанПиН 2.1.4.1175-02 Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. Показатели железа, нитриты, фосфаты, фториды – по ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ^в Ниже предела обнаружения. ^г Выделение в таблице показано для концентраций, превышающих установленные нормативы.

являющимися основной подстилающей породой большинства родников области, и других процессов растворения и химического выветривания горных пород (известняк, доломиты, гипс) [11].

Наибольшие отклонения от установленных нормативов установлены для показателя “железо общее” (предельно-допустимая концентрация – 0.3 мг/л, согласно ГН 2.1.5.1315-03), что объясняется природной геохимической аномалией железа в области [12, с. 10]. В воде родника № 5 зафиксированное содержание железа превышает 0.6ПДК, вода родника № 4 – 1.2ПДК, воды родников 2, 3, 6, 7 имеют отклонение в 0.8–1.0ПДК. Отмечена значимая корреляция между железом и цветностью (воды родников № 4 и № 6 характеризуются как слабо-желтоватые).

Содержание нитрат-ионов в подземных вод принято в качестве индикатора антропогенного загрязнения вод, происходящего в результате попадания в воды бытовых и иных стоков. Несоответствие установленному нормативу по содержанию нитрат-ионов в 45 мг/л выявлены для родников г. Дятьково: вода родника № 6 имеет превышение данного показателя в 1.2ПДК, родника № 5 – около 1.0ПДК.

Для обновления мониторинговой базы родников поселений Брянской области проведены

исследования качественного химического состава родниковых вод 4 малых городов Брянской области в осеннюю межень 2019 года (табл. 2). Отобраны пробы 10 родников, на месте проводили органолептическую оценку воды, определяли дебит родника, измеряли температуру воды и окружающей среды; все образцы воды проанализированы на соответствие по 10 показателям согласно стандартным методикам.

По ландшафтным условиям участки расположения родников отнесены к следующим типам:

- (а) селитебные территории (родники № 1–4, 7);
- (б) рекреационные районы (№ 5, 6, 8–10).

По санитарно-техническому состоянию каптажа родника и подхода к нему выделены следующие группы родников:

- (а) хорошо оборудованные родники с удобным подходом к месту забора воды (родники № 1–7, 9);
- (б) родники с удовлетворительным состоянием каптажа (№ 8, 10).

Изученные родники (табл. 2) по дебиту относятся к классу малodeбитных (среднее значение этого показателя – 0.116 л/с). По температурному режиму воды холодные [13], разница в температуре для разных родников значительна и составляет

Таблица 2. Результаты химического анализа родниковых вод малых городов Брянской области (осенняя межень 2019 г.)

№ пп ^а	pH	NO ₃ ⁻ , мг/л	NO ₂ ⁻ , мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Общ. жесткость, мг-экв/л	Fe общее, мг/л	Общ.мине- рализация, мг/л	Дебит, л/с	t воды при t окр. среды, °C
ПДК	6–9	45	3.3	3.5	350	500	7–10	0.3	1000		
1	7.34	158	0.0216	0.671	93.6	101.7	14.4	0.10	697	0.188 ± 0.049	8.0 при 0
2	7.35	158	0.0233	0.770	94.8	48.2	13.8	0.14	701	0.180 ± 0.041	7.2 при 0
3	7.39	153	0.0189	0.810	93.2	42.6	13.6	0.35	644	0.125 ± 0.023	8.1 при 0
4	7.50	166	0.0104	2.19	57.1	102.8	16.7	0.075	783	0.123 ± 0.011	7.8 при +1
5	7.60	8.88	0.0114	1.39	17.4	54.2	6.3	0.076	299	подводн.	6.4 при –3
6	7.62	12.6	0.0125	1.34	9.9	50.6	4.7	0.099	352	подводн.	5.6 при –2
7	7.70	28.8	0.0140	0.471	21.5	38.7	12.6	следы	379	0.118 ± 0.012	7.1 при 0
8	7.76	3.96	0.0224	1.36	6.1	2.5	1.9	0.072	246	подводн.	5.7 при –1
9	7.78	12.8	0.0243	1.29	10.8	44.1	4.4	0.071	256	0.064 ± 0.006	5.2 при –3
10	7.86	0.681	0.0209	0.470	3.8	следы	5.5	0.13	259	0.012 ± 0.001	4.5 при –2

^а 1–3 – г. Карачев. Святой источник Архистратига Михаила; 4 – г. Трубчевск. Святой источник Нила Столбенского; 5 – г. Дятьково. Святой источник. ул. Герцена; 6 – г. Дятьково. Святой источник. ул. Приозёрная. купель; 7 – г. Сельцо. Святой источник Пантелеймона-Целителя; 8 – г. Дятьково. родник “Три колодца”; 9 – г. Дятьково. Святой источник. ул. Приозёрная; 10 – г. Дятьково. Жиров переулок.

от 4.5 до 8.1°C в осенне-зимний период, что объясняется преобладающим числом поллютантов.

По значению pH родниковые воды г. Карачева характеризуются как нейтральные (среднее значение водородного показателя – 7.36), воды остальных родников – слабощелочные.

Воды родников г. Карачева и г. Трубчевска неудовлетворительны по химическому составу. Основные загрязняющие компоненты – нитрат-ионы: превышение ПДК для указанных городов – 3.5 и 3.7 раз, соответственно. Источники нитрат-ионов в природной воде – сточные воды и стоки с сельскохозяйственных угодий, следовательно, превышение их содержания свидетельствует о незащищенности водоносного слоя от канализационных и иных стоков и о незначительной его глубине (от 7–8 до 10–15 м).

Установленному СанПиН 2.1.4.1175-02 нормативу содержания жесткости в воде нецентрализованных систем водоснабжения (7–10 мг-экв/л) не удовлетворяет ни один из изученных родников. Согласно классификации [10], вода родника № 7 мягкая (вода с жесткостью менее 4 мг-экв/л), воды 5, 6, 9, 10 – средней жесткости (жесткость от

8 до 12 мг-экв/л), воды № 1–4, 7 – очень жесткие (жесткость выше 12 мг-экв/л).

При этом отмечена значительная корреляционная связь (0.882) между параметрами “нитрат-ионы: общая жесткость”, то есть, чем выше содержание первого компонента, тем выше показатель второго. Так как оба параметра являются химическими значимыми индикаторными показателями для вод Брянской области, выявленный тренд сильной корреляционной связи показывает возможность поддержания качества родниковой воды путём выборочного воздействия на причины накопления одного из параметров.

Результаты химического анализа родниковых вод, проведенного в летнюю межень 2020 г., представлены в табл. 3. Изучен состав родниковых вод трёх малых урбоэкосистем Брянской области по шести выявленным источникам.

Дебит родников (табл. 3) незначителен: отмечается резкое снижение этого показателя за последние 2 года, что свидетельствует об уменьшении уровня подземных вод. Эта динамика, видимо, связана с интенсивным использованием подземных вод для водоснабжения города, сокращени-

Таблица 3. Результаты химического анализа родниковых вод малых городов Брянской области (летняя межень 2020 г.)

№ пп ^а	pH	NO ₃ ⁻ , мг/л	NO ₂ ⁻ , мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Общ. жесткость, мг-экв/л	Fe общее, мг/л	Общ. минерализация мг/л	Электро- проводность, мкСм/см	Дебит, л/с	t воды при t окр. среды, °C
ПДК	6–9	45	3.3	3.5	350	500	7–10	0.3	1000	2000		
1	7.37	31.1	0.0599	1.63	32.8	48.1	3.2	0.139	300	434	0.0669 ± 0.0003	11.1 при 24.3
2	7.65	5.13	0.0213	1.158	16.6	38.8	4.3	0.281	226	359	подв	10.1 при 19
3	7.85	23.2	0.0511	0.657	20.6	51.5	8.9	0.128	511	746	0.0117 ± 0.0003	11.1 при 27.0
4	8.03	1.86	0.0632	0.754	158.3	6.2	7.6	0.627	1002	882	подв	13.6 при 24.2
5	8.31	следы	0.0181	0.202	16.0	54.2	8.9	0.230	367	800	подв	12.1 при 28.6
6	8.38	91.60	0.0538	0.391	27.6	89.4	11.2	0.116	251	1324	0.0051 ± 0.0001	11 при 27.5

^а 1 – г. Унеча, родник около Городского озера; 2 – г. Жуковка, родник “Деснянка”; 3 – г. Почеп, Верхний Сад, Святой источник; 4 – г. Унеча, родник около Старого озера; 5 – г. Почеп, родник урочища Медвежий ров, Святой источник; 6 – г. Почеп, родник в Суконном переулке.

ем количества годовых атмосферных осадков или значительным антропогенным преобразованием родниковых урочищ при отборе подземных вод на хозяйственно-бытовые нужды, сбросе в водные объекты загрязненных промышленных и коммунальных стоков. Основная причина снижения показателя дебита источника города Почепа связана с интенсивным использованием земель в сельскохозяйственном производстве.

Воды родников № 3 и № 5 полностью удовлетворяют установленным нормам для вод нецентрализованных систем водоснабжения. Вода родников № 1 и № 2 классифицируется как мягкая (жесткость – 3.2 и 4.2, соответственно), также присутствует значительное, но ниже ПДК, содержание фосфат-ионов.

Некаптированный лесной родник № 4 имеет превышение содержания общего железа – 2.1 ПДК, об этом также свидетельствует желтый цвет воды и ее неблагоприятные органолептические качества.

Родник № 6, активно используемый населением как источник питьевого водоснабжения, не удовлетворяет установленным нормативам по содержанию нитрат-ионов (2.0 ПДК) и жесткости воды.

Показатели качества родниковых вод во многом определяются эколого-санитарной обстановкой в области питания родников, техническим и санитарным состоянием их каптажных камер [14]. Отмеченное улучшение химического состава вод родников № 8 табл. 2 (г. Дятьково, родник “Три колодца”) и № 2 табл. 3 (г. Жуковка, родник под санаторием “Жуковский”, сейчас – родник “Деснянка”) объясняется проведением работ по благоустройству русел родников и природниковых территорий.

Таким образом, выявлено значительное изменение химического состава родниковых вод на территории малых городов Брянской области во временном разрезе (табл. 1–3). На рис. 1 представлена гистограмма средних результатов определяемых компонентов по годам изучения. Отмечается явная тенденция к повышению содержания поллютантов в природных водах. В частности, повышение концентрации фосфат-, сульфат- и нитрат-ионов свидетельствует не только об антропогенном загрязнении этих вод, но и о современном ускорении биогеохимических процессов в ландшафтах, импульсом которым служит и антропогенный фактор, и изменения климата [15].

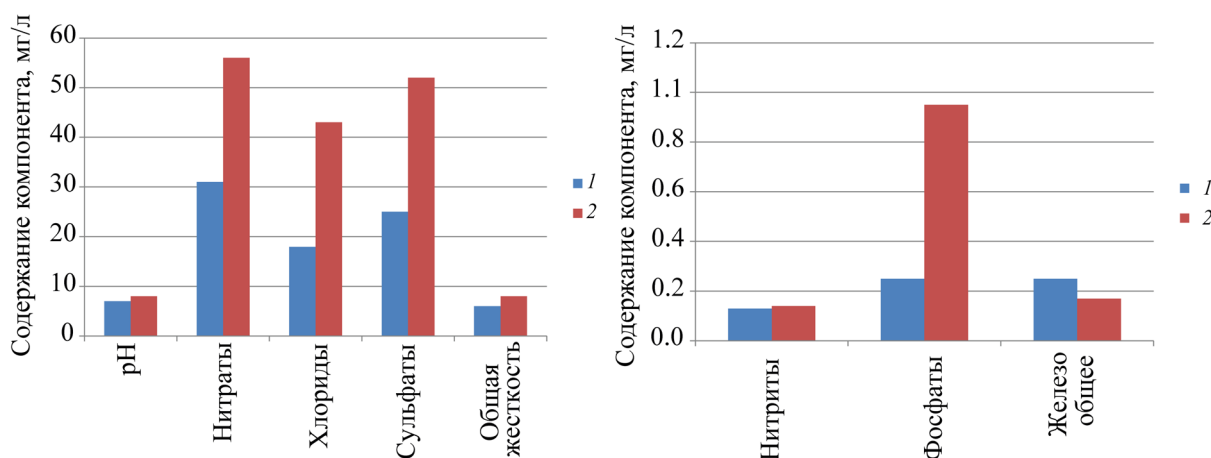


Рис. 1. Сравнение средних результатов химического анализа родниковых вод малых городов Брянской области за (1) 2013–2014 и (2) 2019–2020 гг. наблюдения.

На основе анализа результатов выделены следующие группы родников по загрязнению родниковых вод:

(а) сильно загрязненные (г. Карачев, Святой источник Архистратига Михаила; г. Трубчевск, Святой источник Нила Столбенского; г. Почеп, Суконный переулоч);

(б) загрязненные (г. Сельцо, Святой источник Пантелеймона-Целителя; г. Унеча, около Городского озера; г. Унеча, около Старого озера; г. Почеп, Верхний Сад, Святой источник);

(в) условно чистые (г. Дятьково, Святой источник, ул. Герцена; г. Дятьково, Святой источник, ул. Приозёрная; г. Дятьково, родник “Три колодца”; г. Дятьково, Жиров переулоч; г. Жуковка, родник “Деснянка”; г. Почеп, урочище Медвежий ров, Святой источник).

ВЫВОДЫ

Представленные результаты эколого-химического анализа родниковых вод малых городов Брянской области показали неблагоприятное их состояние. Приоритетные загрязнители природных вод – нитрат-ионы (26.1% исследованных образцов имеют превышение установленного норматива в 45 мг/л), общее железо (17.4% проб не удовлетворяют нормативу в 0.3 мг/л), общая жёсткость (26.1% изученных родников выше верхней границы норматива 10 мг-экв/л, 47.8% – ниже нижней границы норматива 7 мг-экв/л).

Зарегистрировано значительное изменение химического состава родниковых вод в сторону по-

вышения содержания загрязняющих компонентов на территории малых городов Брянской области за период наблюдений. Основные причины изменения качества вод – антропогенный фактор, падение уровня подземных вод, сброс в водные объекты загрязненных промышленных и коммунальных стоков, интенсивное использование земель в сельскохозяйственном производстве.

Показатели нитрат-ионов используются в базовом мониторинге питьевых вод и позволяют проводить их ранжирование на группы: “чистые” – превышение концентрации нитратов не зарегистрировано ни в одном исследовании, “условно чистые” – выявлено превышение нитрат-ионов незначительное число раз, “загрязнённые” – превышение концентрации нитратов фиксируется постоянно. К категории “чистые” рекомендовано отнести 8 родников (г. Дятьково: Святой источник, ул. Герцена; Святой источник, ул. Приозёрная; родник “Три колодца”; Жиров переулоч; г. Жуковка, родник “Деснянка”; г. Унеча, около Старого озера; г. Почеп, урочище Медвежий ров, Святой источник), “условно чистые” – 4 (г. Жуковка, Святой источник; г. Сельцо, Святой источник Пантелеймона-Целителя; г. Унеча, около Городского озера; г. Почеп, Верхний Сад, Святой источник), “загрязнённые” – 5 (г. Карачев, Святой источник Архистратига Михаила; г. Трубчевск, Святой источник Нила Столбенского; г. Почеп, Суконный переулоч).

Рекомендовано ведение постоянного мониторинга гидрохимических показателей городских родников, особенно по химически значимым индикаторным показателям: содержанию нитрат-ионов, общей жёсткости, содержанию железа общего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев, А.В., *Региональная экономика: теория и практика*, 2007, № 8, с. 199.
2. Калманова, В.Б., *Региональные проблемы*, 2012, Т. 15, № 1, с. 69.
3. Глаголев, В.А., *Вестник Приамурского государственного университета им. Шолом-Алейхема*, 2018, Т. 33, № 4, с. 55.
4. Скулкова, Д.В. *Наука и современность*, 2013, № 25-2, с. 142.
5. Lajçi, N., Sadiku, M., Lajçi, X., Baruti, B., Nikshiq, S. *Journal International Environmental Application & Science*, 2017, vol. 12, №. 2, p. 112.
6. Marmontel, C.V.F., Lucas-Borja, M.E., Rodrigues, V.A., Zema, D.A. *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 622, p. 690.
7. Соболева, О.А., Щетинская, О.С., Анищенко, Л.Н., *Экология урбанизированных территорий*, 2020, № 3, с. 14.
8. Нефедьева, Т.А., Благовещенская, Н.В., *Ульяновский медико-биологический журнал*, 2018, № 4, с. 143.
9. Кракашова, О.А., Багменова, Н.А., *Проблемы учета, анализа, аудита и статистики в условиях рынка*, 2020, с. 181.
10. *Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы*. Под ред. Т. В. Гусевой. Москва: Форум : ИНФРА-М, 2010, 192 С.
11. Ермолаева, В.А., *Вода и экология: проблемы и решения*, 2019, Т. 77, № 1, с. 44.
12. *Годовой доклад об экологической ситуации в Брянской области в 2019 г. "Природные ресурсы и окружающая среда Брянской области"*. Брянск: Департамент природных ресурсов и экологии Брянской области, 2020, 276 С.
13. Максимов, В.М., Бабушкин, В.Д., Верегин, Н.Н. *Справочное руководство гидрогеолога*, Т.1, Ленинград: Недра, 1979, 512 С.
14. Гагарина, О.В., Юнусова, Л.З. *Вестник Удмуртского университета*. Серия "Биология. Науки о Земле", 2015, № 2, с. 7.
15. Шилькрот, Г.С., *Проблемы региональной экологии*, 2018, № 2, с. 96.

Environmental Monitoring of Springs in Small Towns in the Bryansk Region (Non-Black Earth Region of the Russian Federation)

O. A. Soboleva*, L.N. Anishchenko, and O. S. Shchetinskaya

Bryansk State University of Academician I.G. Petrovsky, Bryansk, 241036 Russia

**e-mail: OAsoboleva@bk.ru*

Abstract—Springs on the territory of the Bryansk region as objects of environmental monitoring in terms of hydrobiological, hydrochemical indicators are very numerous due to the formation of powerful deposits of poured pressurized groundwater. This paper presents the monitoring characteristics of springs in small towns in the Bryansk region for the protection and rational use of water resources. The main determined indicators: the content of sulfate, chloride, nitrate, nitrite, phosphate ions, pH, total mineralization, total hardness, total iron content, electrical conductivity. The monitoring base is supplemented by an organoleptic assessment of the springs, the values of the flow rate of the sources, the temperature of the water and the environment at the sampling site. A significant change in the chemical composition of spring waters towards an increase in the content of polluting components (nitrate ions, total hardness, total iron content) in the territory of small towns in the Bryansk region over the observation period (2013–2020) was noted.

Keywords: springs, ecological certification of springs, water quality, ecomonitoring, Bryansk region



Экологическая химия 2021, 30(2); 93–100.
**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ТИОЛОВ НА ПРИМЕРЕ ЦИСТЕИНА И ИХ
ВЛИЯНИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ РЕДОКС
СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД**

Г. Дука^{а,*}, В. Блонски^б, В. Гладки^б, С. Травин^в

*^а Исследовательский центр физической и неорганической химии, институт химии, Кишинев,
MD 2028 Молдова*

*^б Департамент промышленной и экологической химии, Молдавский государственный университет,
Кишинев, MD 2009 Молдова*

*^в Отдел динамики химических и биологических процессов федерального исследовательского центра химической
физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия
e-mail: ggduca@gmail.com

Поступило в редакцию 9 декабря 2020 г.

Представлены результаты кинетического исследования фотохимических превращений цистеина на модельных системах в аэробных условиях. Установлено, что цистеин подвергается всем видам фотолиза. По значениям квантового выхода, которые больше 1, было определено, что фотохимический процесс является лишь стадией инициирования химических превращений цистеина. Значения скоростей фотохимического окисления и характерных времен реакции находятся в пределах порядка 10^{-9} – 10^{-8} моль/л·с и 10^3 – 10^4 с. Было показано, что интенсивность процессов фотолиза зависит от концентрации субстрата и качества испускаемых лучей.

Ключевые слова: цистеин, фотолиз, квантовый выход, константа скорости

ВВЕДЕНИЕ

В результате прогрессирующего технологического развития и чрезмерного использования природных ресурсов возникает острая необходимость в защите окружающей среды. Из всех компонентов окружающей среды (вода, воздух, почва) именно природные воды являются наиболее загрязненными экосистемами из-за своих химических свойств и поэтому представляют собой главный коллектор загрязнений.

Экологическое состояние экосистем является объектом изучения многих областей исследований, как следствие антропогенного воздействия на окружающую среду. Одним из таких направлений,

которое связано с изучением процессов, определяющих состав и химические свойства окружающей среды, соответствующие ее биологической ценности, является экологическая химия [1].

Состав природных вод имеет динамический характер благодаря постоянному обмену веществом и энергией с соседними экосистемами. Формирование их состава как среды обитания для гидробионтов предполагает наличие непрерывных потоков веществ окислительной и восстановительной природы. Баланс между ними характеризуется редокс-состоянием. На сегодняшний день окислительные эквиваленты хорошо изучены, подтверждая, что из всех активных форм кислорода (АФК),

именно перекись водорода (H_2O_2) играет основную роль в формировании ценного экологического статуса природных вод как среды обитания [2].

С другой стороны, поток восстановителей может быть представлен широким спектром химических соединений, возникающих в результате химических и биохимических процессов в водной среде. В наших предыдущих работах мы предположили, что наиболее вероятными восстанавливающими эквивалентами являются тиолы ($R-SH$), соединения, участвующие во множестве процессов [3]. Его представителем является глутатион (GSH), наиболее распространенный трипептид в живых организмах, одна из основных ролей которого заключается в защите организма от АФК. Химически GSH состоит из остатков глутаминовой кислоты, глицина и цистеина (Cys) [4]. Из всех трех компонентов только цистеин содержит тиольную группу ($-SH$). Эта аминокислота участвует в синтезе белков, глутатиона, фитохелатина, кофермента А (CoA), а у некоторых организмов играет роль детоксификатора [5].

Цистеин также входит в состав природных вод. В работе [6] отмечается, что карбонилсульфид (COS) и дисульфид углерода (CS_2) являются двумя атмосферными газами, которые играют важную роль в глобальном серном цикле и изменении климата. Исследуя их фотопродукцию из цистеина под действием солнечного света в присутствии растворенного органического вещества (DOM), было обнаружено, что цистеин оказывает ограниченное влияние на формирование COS , в то время как концентрация DOM имеет обратный эффект. CS_2 не был обнаружен ни при каких испытанных условиях. Эти результаты вызывают вопросы о том, какие конкретные компоненты природных вод на самом деле управляют образованием COS и CS_2 и почему увеличение образования COS наблюдается при переходе из вод открытого океана в прибрежные воды.

Эти драйверы, вероятно, не зависят от концентрации DOM , а скорее определяются различиями в составе растворенного в воде органического вещества и/или растворенной органической серы (DOS). В данной работе мы изучили также влия-

ние гуминовых кислот (ГК) на фотосенсибилизированное окисление цистеина.

Редокс-превращения тиолов в водных системах мало изучены. Согласно некоторым исследованиям, в верхних слоях природных вод тиолы трансформируются преимущественно фотохимическим путем. В некоторых публикациях в области экологической химии тиолов приводятся значения констант скорости взаимодействия тиолов с частицами АФК в фотохимических реакциях в различных условиях, смоделированных в лаборатории [7, 8]. Но, учитывая сложность состава природных вод и многообразие происходящих в них процессов, предложить точные механизмы преобразования тиолов в настоящее время не представляется возможным.

Исходя из вышеизложенного, целью данного исследования является установление кинетических закономерностей фотохимического превращения цистеина на модельных системах с различной степенью сложности субстратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Системное моделирование. В лабораторных условиях было смоделировано 8 систем, в каждой из которых последовательно варьировалась концентрация одного из компонентов, а концентрация остальных оставалась постоянной. Эксперименты проводились в аэробных условиях:

- I. $Cys-h\nu$;
- II. $Cys-H_2O_2-h\nu$;
- III–IV. $Cys-H_2O_2-M^{n+}-h\nu$;
- V. $Cys-ГК-h\nu$;
- VI. $Cys-ГК-H_2O_2-h\nu$;
- VII–VIII. $Cys-ГК-H_2O_2-M^{n+}-h\nu$,

где ГК – гуминовые кислоты, $h\nu$ – излучение, M^{n+} – ионы $Cu(II)$ и $Fe(III)$.

Чтобы прояснить кинетические законы, концентрация Cys была выбрана в моделируемых системах порядка 10^{-4} моль/л, чтобы полученные экспериментальные значения были репрезентативными, в то время как определенные оптические плотности соответствовали области линейной зависимости согласно закону Бера.

Концентрация гуминовых кислот была установлена эмпирическим путем приготовления

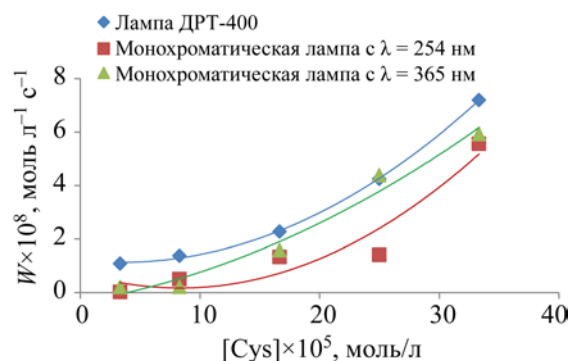


Рис. 1. Скорость прямого фотолиза цистеина.

растворов различных концентраций до удаления мутности, которая может помешать оптическому определению концентрации групп –SH.

Оптическое определение свободных –SH групп с реактивом Элмана. Тиоловые соединения определяют спектрофотометрически при длине волны 412 нм. Чувствительность метода обусловлена высоким значением молярного коэффициента экстинкции продукта реакции, аниона 2-нитро-5-тиобензоата [9].

Источники излучения. В качестве источников излучения использовались 3 лампы:

(а) монохроматическая лампа с длиной волны 365 нм – для первоначального исследования фотохимических закономерностей Cys в мягких условиях;

(б) монохроматическая лампа с длиной волны 254 нм – длина волны, близкая к максимуму поглощения Cys (250 нм) [10];

(в) Полихроматическая лампа модели ДРТ-400, эффективный спектр излучения которой (240–440 нм) включает все максимальные поглощения субстратов в моделируемых системах.

Анализ кинетических результатов. Скорость реакции определяли по кинетическим кривым дифференциальным методом [11]. Эффективные константы скорости рассчитывались в рамках па-

радигмы о псевдо-первом порядке реакции по субстрату, даже в тех случаях, когда имелось отклонение от зависимости первого порядка. Фактически, вычисленные таким образом константы являются величинами, обратными характерному времени протекания реакции, независимо от ее порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чтобы выяснить кинетические закономерности трансформации цистеина в процессах фотохимического самоочищения, в лабораторных условиях были смоделированы три типа фотолиза: прямой, индуцированный и сенсibilизированный. Моделируемые системы облучались 3 различными источниками, которые имитируют жесткие и мягкие условия солнечного спектра.

Прямой фотолиз изучали с помощью системы моделирования I (см. экспериментальную часть). За кинетическим процессом следили по изменению во времени концентрации групп –SH в составе Cys. Скорость окисления тиола составляет порядка 10^{-9} – 10^{-8} моль л⁻¹ с⁻¹. Было обнаружено, что с увеличением концентрации Cys в системе скорость фотолиза также увеличивается, причем нелинейно (рис. 1).

Исходя из значений начальных скоростей, было установлено, что они зависят от качества испускаемого излучения, а также от мощности лампы. Наиболее высокие скорости зафиксированы при облучении системы полихроматической лампой модели ДРТ-400.

Чтобы сформировать правильное представление о фотохимических превращениях Cys при прямом фотолизе, были рассчитаны еще 3 кинетических параметра, а именно время полураспада $\tau_{1/2}$, обратная ему величина эффективной константы скорости псевдопервого порядка

$$k_1 = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}}$$

Таблица 1. Значения периодов полураспада и эффективных констант скорости в процессе прямого фотолиза цистеина

Источник излучения	$\tau_{1/2} \times 10^3$, с	$\tau_{1/2}$, ч	$k_1 \times 10^4$, с ⁻¹
Монохроматическая лампа, $\lambda = 365$ нм	10.7	2.96	0.65 ± 0.07
Монохроматическая лампа, $\lambda = 254$ нм	12.6	3.50	0.55 ± 0.08
Полихроматическая лампа, модель ДРТ-400	6.8	1.89	1.02 ± 0.14

Таблица 2. Значения квантового выхода, рассчитанные на основе интенсивности света (I) для различных концентраций цистеина

[Cys]×10 ⁴ , моль/л	Квантовый выход ϕ	
	монохроматическая лампа, $\lambda = 365$ нм ($I = 1.48 \times 10^{-8}$, Е/с) ^{а,б}	монохроматическая лампа, $\lambda = 254$ нм ($I = 7.92 \times 10^{-9}$, Е/с) ^{а,б}
0.33	0.08	0.11
0.83	0.14	0.65
1.67	0.64	1.80
2.50	1.53	2.65

^а Е – Эйнштейн. ^б Экспериментально определены значения интенсивности света.

и квантовый выход. Значения эффективных констант скорости порядка 10^{-4} с^{-1} (табл. 1).

Учитывая тот факт, что эффективная константа скорости непосредственно связана со временем полураспада, наибольшие значения констант ожидаемо были зафиксированы при облучении системы полихроматической лампой модели ДРТ-400.

Специфическим кинетическим параметром фотохимических процессов является квантовый выход (ϕ), который позволяет установить сложность химических превращений субстрата. Для облученных систем для монохромных ламп была рассчитана квантовая эффективность процесса фотолиза исходя из интенсивности ламп, определенной с помощью химического актиометра – ферриоксала калия (табл. 2).

При концентрации групп –SH ниже 10^{-4} моль/л, квантовый выход ϕ оказывается меньше единицы, что можно объяснить клеточным эффектом или, как его иногда называют, эффектом Франка-Рабиновича [12].

Так, в случае фотохимических реакций в растворах, пара образовавшихся в какой-то момент свободных радикалов займет свою клетку, окруженную молекулами растворителя, и может оказаться, что рекомбинация произойдет прежде, чем эти радикалы смогут разойтись. Явление такого рода называют первичной рекомбинацией, в отличие от вторичной рекомбинации, которая совершается уже после того, как радикалы отдалятся друг от друга.

Для более высоких концентраций, значение ϕ заметно превышает единицу, что является серьезным указанием на то, что химические превраще-

ния Cys происходят по сложному, скорее всего цепному механизму, в котором фотолиз является только стадией инициирования. Принимая во внимание, что пероксид водорода является основным видом АФК, участвующим в процессах химического самоочищения и ответственным за формирование редокс состояния, соответствующего оптимальным условиям жизни, был смоделирован следующий тип фотолиза. При облучении УФ лучами H_2O_2 , в количестве около 50% разлагается с образованием ОН радикалов.

Были смоделированы 3 системы с использованием в качестве инициатора H_2O_2 с концентрациями, близкими к таковым в природных водах [13]. Принимая во внимание, что ионы металлов Cu и Fe также присутствуют в составе природных вод, эти ионы были добавлены в качестве катализаторов в двух отдельных моделях, соблюдая диапазоны концентраций, аналогичные составу природных вод (10^{-7} – 10^{-6} М).

При сравнении значений характерных времен реакции при прямом фотолизе (табл. 1) и индуцированном фотолизе (табл. 3) с пероксидом водорода, было обнаружено, что при облучении любой из трех ламп реакция протекает быстрее в случае индуцированного фотолиза. Наиболее быстрые режимы протекания были получены для систем, облученных лампой ДРТ-400, а по сравнению с прямым фотолизом темп реакции примерно в 1.7 раза выше, благодаря радикалам ОН, образующимся в системе.

Поскольку выражения для скорости реакции не подразумевают целочисленных порядков по концентрациям реагентов и, более того, порядок по

Таблица 3. Некоторые кинетические параметры индуцированного фотолиза цистеина

Источник излучения	Кинетическое уравнение	$\tau_{1/2} \times 10^3, \text{с}$
Лампа ДРТ-400	$W = k[\text{Cys}]^{0.8} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.2}$	3.92 ± 0.22
	$W = k[\text{Cys}]^{0.5} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.1} \cdot [\text{Cu(II)}]^{0.2}$	2.68 ± 0.10
	$W = k[\text{Cys}]^1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.1} \cdot [\text{Fe(III)}]^{0.1}$	3.25 ± 0.14
	$W = k[\text{Cys}]^{0.6} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.2}$	8.66 ± 0.12
Монохроматическая лампа, $\lambda = 254 \text{ нм}$	$W = k[\text{Cys}]^{0.8} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.7} \cdot [\text{Cu(II)}]^{0.7}$	2.86 ± 0.14
	$W = k[\text{Cys}]^{1.3} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.1} \cdot [\text{Fe(III)}]^{0.4}$	8.25 ± 0.49
	$W = k[\text{Cys}]^{0.8} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.4}$	6.13 ± 0.72
	$W = k[\text{Cys}]^{0.8} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.3} \cdot [\text{Cu(II)}]^{0.5}$	2.65 ± 0.15
Монохроматическая лампа, $\lambda = 365 \text{ нм}$	$W = k[\text{Cys}]^{0.5} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.2} \cdot [\text{Fe(III)}]^{0.2}$	13.08 ± 1.25

концентрации самого цистеина не первый, приводить эффективную константу скорости несопоставимой размерности мы не сочли целесообразным. Когда в систему добавляются ионы Cu(II) и Fe(III) , скорости становятся выше по сравнению с такой же некаталитической системой, что подтверждает каталитические свойства данных ионов; разлагая H_2O_2 и генерируя дополнительное количество OH радикалов [14], а также вступая в реакцию комплексообразования с тиолом [15], они выполняют роль катализатора. В то же время более высокие скорости в системах, в которые добавлялись ионы Cu(II) , подтверждали их более выраженную каталитическую активность по сравнению с ионами Fe(III) .

Для всех смоделированных систем были рассчитаны порядки реакций и выведены кинетические уравнения. Исходя из максимальных значений парциальных порядков реакций для Cys , из всех кинетических уравнений, это основной субстрат, от которого зависит интенсивность процессов индуцированного фотолиза, за которым следует присутствие в системе ионов переходных металлов.

Перекись водорода имеет наименьшее влияние на скорость фотолитической деградации Cys , даже если она выполняет роль инициатора фотохимических превращений. Эта закономерность может быть объяснена, что комплексообразование между Cys и ионами тяжелых металлов – катализаторов

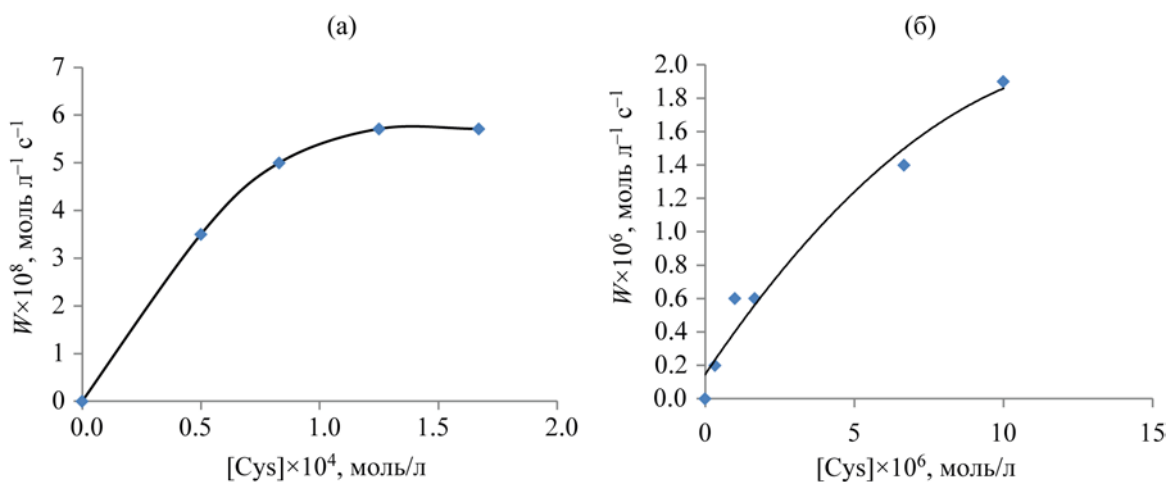


Рис. 2. Зависимость скорости взаимодействия цистеина с ионами Cu(II) в аэробных условиях (а) и (б). (а) $[\text{Cu(II)}] = \text{конст.} = 3.33 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$, $\text{pH} = 6$, $t = 20^\circ\text{C}$; (б) $[\text{Cys}] = \text{конст.} = 1.28 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$, $\text{pH} = 6$, $t = 20^\circ\text{C}$

Таблица 4. Характерные времена процесса фотолиза цистеина ($\tau_{1/2} \times 10^3$ с) при облучении монохроматическими лампами с $\lambda = 254$ и 365 нм

Моделируемая система	Источник излучения	
	монохроматическая лампа, $\lambda = 254$ нм	монохроматическая лампа, $\lambda = 365$ нм
Cys-ГК- $\text{H}_2\text{O}-h\nu$	14.84 ± 1.97	50.6 ± 19.7
Cys-ГК- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}-h\nu$	7.89 ± 1.02	28.4 ± 6.9

Таблица 5. Характерные времена $\tau_{1/2}$ процесса фотолиза цистеина, при облучении лампой ДРТ-400

Моделируемая система	$\tau_{1/2} \times 10^3$, с
Cys-ГК- $\text{H}_2\text{O}-h\nu$	2.52 ± 0.92
Cys-ГК- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}-h\nu$	3.79 ± 0.23
Cys-ГК- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Cu(II)-H}_2\text{O}-h\nu$	4.20 ± 0.23
Cys-ГК- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(III)-H}_2\text{O}-h\nu$	4.13 ± 0.25

происходит более эффективно, чем присоединение к ним пероксида. Зависимости скорости темновой реакции от концентраций компонентов продемонстрированы при моделировании окислительно-восстановительной системы Cys-Cu(II)- O_2 (рис. 2а, б).

Третий тип смоделированного фотолиза был сенсibilизированным с использованием гуминовых кислот в качестве фотосенсibilизаторов. По кинетическим кривым установлено, что при варьировании всех компонентов, кроме Cys, концентрация -SH групп в системе со временем увеличивается, что позволяет сделать вывод, что ГК ведут себя либо как антиоксидант, регенерируя -SH группы в структуре Cys, либо как ловушка для радикалов, генерируемых H_2O_2 , а также самими ГК.

Для систем с различным содержанием Cys при облучении монохроматической лампой с длиной волны $\lambda = 365$ нм только в некаталитических системах скорость разрушения свободных -SH групп увеличивалась, а при добавлении ионов Cu(II) и Fe(III) уменьшалась.

Константа скорости для V системы меньше, чем для системы VI из-за дополнительного количества OH радикалов генерируемых H_2O_2 . При облучении систем монохроматической лампой с длиной волны $\lambda = 254$ нм была подтверждена такая же закономерность (табл. 4).

При облучении лампой ДРТ-400, скорости выше, чем при облучении другими лампами, но при добавлении в систему фотоинициатора (H_2O_2) реакции замедляются, а их характерные времена увеличиваются. Еще более выраженное снижение скорости наблюдается при добавлении катализаторов (табл. 5).

Это снижение можно объяснить двойным поведением ГК, являющихся одновременно фотосенсibilизаторами и фотоинициаторами, а при добавлении других субстратов с более выраженными свойствами генерации свободных радикалов, ГК проявляют себя как антиоксиданты [16].

ВЫВОДЫ

С помощью аппарата химической кинетики были установлены некоторые закономерности фотохимического превращения цистеина. Было показано, что цистеин подвергается всем видам фотолиза, причем интенсивность процессов зависит от концентрации субстрата в системе и качества испускаемых лучей.

Проведя сравнительное исследование фотохимических и редокс-каталитических превращений, было установлено, что интенсивность фотохимических превращений цистеина также зависит от других типов превращений, таких как окислительно-восстановительные, гипотеза подтвержденная и значениями квантового выхода.

При сенсibilизированном фотолизе цистеина в присутствии ГК, последние могут иметь двоякое поведение: сенсibilизаторы и инициаторы в отсутствие окислителей и/или ионов переходных металлов и антиоксидантов в их присутствии.

Повторяя вышесказанное, предполагается, что в естественных условиях природных вод, цистеин подвергается фотохимическим превращениям, но с гораздо меньшей интенсивностью из-за спектра солнечного света. На основе сравнительного анализа рассчитанных кинетических параметров сделан вывод, что цистеин будет способствовать потреблению H_2O_2 в водных системах, таким образом участвуя в качестве восстановительного эквивалента в химических превращениях, которые формируют редокс-состояние воды.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проводилось в рамках национального проекта нг. 20.80009.5007.27 и при поддержке Всемирной Федерации Ученых [World Federation of Scientists (WFS)].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дука, Г., *Многоязычный словарь экологической химии*, Кишинев: Молдавская Академия Наук, 2012, 680 С.
2. Дука, Г., Травин, С., *Am. J. Physic. Chem.*, 2020, Т. 9, № 2, с. 36.
3. Дука, Г., Блонски, В., Гладки, В., Травин, С., *American J. Physic. Chem.*, 2020, Т. 9, № 3, с. 36.
4. Баллатори, Н., *Adv. Pharmacol.*, 1994, Т. 27, с. 271.
5. Салинас, Г., Комини, М., *Antioxidants Redox Signal*, 2018, Т. 28, № 6, с. 407.
6. Modiri-Gharehveran, M., Hain, E., Blaney, L., Shah, A., *Environ. Sci.: Proc. Impacts*, 2020, 22, с. 1852.
7. Chu, C., Erickson, P.R., Lundeen, R.A., Stamatelatos, D., Alaimo, P.J., Latch, D.E., McNeill, K., *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50(12), с. 6363.
8. Chu, C., Stamatelatos, D., McNeill, K. *Environ. Sci.: Proc. Impacts*, 2017, 19(12), с. 1518.
9. Ellman, G.L., *Arch. Biochem. Biophys.*, 1959, vol. 82(1), с. 70.
10. Карнаухова, Л.И., Тупицын, Е.Н., *УФ-спектроскопия биологических макромолекул (учебно-методическое пособие)*, Саратов, 2002, 15 С.
11. Эмануэль, Н.М., Кнорре, Д.Г., *Курс химической кинетики*, Москва: Высшая школа, 1969, 432 С.
12. Лейдлер, К., *Кинетика органических реакций*, Москва: Мир, 1966, 347 С.
13. Гладки, В., *Каталитические превращения и редокс состояние окружающей среды: Монография*, Кишинев: Изд. центр Молд. гос. унив., 2018, 212 С. (на румынском).
14. Duca, Ch., Scuratov Yu., Suche, A., *Redox catalysis and ecological chemistry*, Chisinau: Publishing Centre M.S.U., 2002, 316 P.
15. Блонски, В., Гладки, В., Дука, Г., *Book of Abstracts, Achievements in studies of marginal effect in water ecosystems and their practical significance*, Одесса, 13–14 июнь, 2019 г.), Одесса, с. 12.
16. Лунден, Р.А., Жансен, Е.Л., Чу, Ч., Макнил, К., *Chimia Int. J. Chem.*, 2014, Т. 68, № 11, с. 812.

Photochemical Transformation of Thiols on the Example of Cysteine and Their Influence on the Formation of Redox of the State of Natural Waters

G. Duca^{a,*}, V. Blonschi^b, V. Gladchi^b, and S. Travin^c

^a Research Centre of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Chisinau, MD 2028 Moldova

^b Department of Industrial and Ecological Chemistry, Moldova State University, Chisinau, MD 2009 Moldova

^c Department of Dynamics of Chemical and Biological Processes of the Federal Research Center of Chemical Physics

N.N. Semenov, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

* e-mail: ggduca@gmail.com

Abstract—The results of a kinetic study of the photochemical transformations of cysteine on model systems under aerobic conditions are presented. It has been established that cysteine undergoes all types of photolysis. Based on the values of the quantum yield, which are greater than 1, it was determined that the photochemical process is only a stage in the initiation of chemical transformations of cysteine. The rates of photochemical oxidation and characteristic reaction times are within the order of 10^{-9} – 10^{-8} mol L⁻¹ s⁻¹ and 10^3 – 10^4 s. It was shown that the intensity of photolysis processes depends on the concentration of the substrate and the quality of the emitted rays.

Keywords: cysteine, photolysis, quantum yield, rate constant



Экологическая химия 2021, 30(2); 101–105.

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТ-БЕНТОНИТА И БУМАГИ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФОСФОРА ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ

М. С. Айрапетян, С. С. Айрапетян*, Л. А. Маргарян, В. А. Оганнисян, Л. С. Банян

*Ереванский государственный университет,
ул. Алека Манукян 1, г. Ереван, 0025 Армения*

**e-mail: haysers@ysu.am*

Поступило в редакцию

Методами ICP-MS и БЭТ исследованы физико-химические и сорбционные свойства композитных сорбентов. В качестве объекта исследования был использован синтетический раствор, содержащий фосфор. Эксперименты были проведены в статическом режиме на приборе Jar-Test. В качестве пористого носителя использован неорганический пористый материал, полученный на основе диатомита и бентонита, а в качестве органического составляющего использована бумага. Бумагу смодифицировали фосфорной и азотной кислотами. Используются бентонит Саригюхского месторождения (Тавушский регион, Армения) и диатомит Джраджорского месторождения (Армавирский регион, Армения).

Ключевые слова: сорбент, сорбция, фосфор.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфор является одним из важнейших элементов для производства продуктов питания. Однако, мировые запасы фосфатов могут быть исчерпаны уже в этом столетии. По официальным оценкам пик добычи фосфора будет около 2030 г. Ситуация для фосфора хуже, чем для нефти, поскольку нет никакой замены фосфора в производстве продуктов питания. Необходимо отметить, что качество оставшихся фосфоритов снижается, а затраты увеличиваются [1, 2].

Фосфатные загрязнения природных вод являются результатом сельскохозяйственных, бытовых и промышленных сточных вод. Загрязнение окружающей среды фосфором признается в качестве одной из основных проблем по всему миру. Традиционно фосфаты из сточных вод удаляются с помощью химического осаждения. Однако, это связано с образованием труднорастворимых солей фосфора (например,

образование струвита). В результате такой фосфор становится недоступным для растений, что приводит не только к потери фосфора (с точки зрения его доступности со стороны растений), но может создавать серьезные проблемы в технологических линиях. Осаждение струвита становится все более распространенной проблемой для очень многих очистных сооружений [3–5].

Сорбционные методы извлечения фосфора из сточных вод становятся более целесообразными. Эти методы обеспечивают прямое извлечение фосфора, позволяя сделать его биодоступным для растений.

Для удаления фосфатов из водных растворов используют также красный шлам и зола-унос [6, 7].

Использование биомасс, или биологических отходов флоры и фауны в их исходном или химически модифицированном состоянии еще одна новая тенденция в этом направлении [8–13].

Изучено удаление фосфатов волокнами осино-вой древесины, обработанными карбоксиметил-целлюлозой и хлорным железом. Древесные отходы, такие как древесные опилки, кора и т.д., и некоторые другие сельскохозяйственные отходы, как кукурузные початки, были использованы в качестве био-сорбентов для контроля загрязнения окружающей среды фосфором [14–17].

Целлюлоза является наиболее распространенным биополимером в мире. Наличие нескольких гидроксильных групп в молекуле целлюлозы обеспечивают ее высокую химическую активность. Эти гидроксильные группы позволяют модифицировать поверхность биоматериалов с введением нескольких химических групп на поверхности целлюлозы. Химическая модификация (включение карбоксиметил-крахмал, фосфора, карбоксильной, аминов и серы) целлюлозных материалов является очень важным для применения при удалении загрязняющих веществ из водной среды. Целлюлозные материалы, модифицированные с различными химическими группами, являются перспективными для применения в удалении загрязняющих веществ из водной среды [18–20].

Производные целлюлозы, модифицированные различными функциональными группами имеют различные области применения. Например, модифицированная целлюлоза с диэтилен-триамином используется в адсорбции Cu(II) и Pb(II) [21].

Фосфорная кислота (H_3PO_4) является основным источником фосфора, используемым в реакции фосфатирования целлюлозы. Фосфатирование можно осуществлять двумя способами (гетерогенно и гомогенно), и в зависимости от способа получают различные фосфатированные продукты [22, 23]. Например, производное целлюлозы, модифицированное малеиновым ангидридом показало эффективную адсорбцию двухвалентных металлов (Co^{2+} и Ni^{2+}), где механизмом адсорбции является комплексообразование [24].

Целью настоящей работы является разработка новых композиционных сорбентов для извлечения фосфора из сточных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пористого носителя ДБ-12Р. Во всех экспериментах в качестве пористого носителя был использован ДБ-12Р. Получение ДБ-12Р осуществляют согласно следующей схеме. Бентонит предварительно обрабатывают фосфорной кислотой, выдерживанием его в фосфорной кислоте в течении 2 дней. Далее добавляют диатомит, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Известно, что использование диатомита имеет целью улучшения массопереноса полученного сорбента.

Модифицирование бумажной составляющей и введение ее в состав пористого носителя

Модифицирование бумаги фосфорной кислотой: Измельченную бумажную массу превращают в пульпу добавлением кипяченной воды и при перемешивании продолжают кипятить полученную массу 2 ч., далее отжимают до получения массы 60%-ной влажности, добавляют концентрированную фосфорную кислоту с таким расчетом, чтобы в конце получать раствор 20% фосфорной кислоты и выдерживают в этом растворе в течение 24-х ч. К полученной массе добавляют порошкообразный ДБ-12Р с таким расчетом, чтобы в конце соотношение ДБ-12Р/ бумага составляло 9:1. Тщательно перемешивают тестообразную массу до получения гомогенной смеси, далее гранулируют и сушат при 150°C . Полученные гранулы промывают до нейтральной реакции, сушат при 105°C .

Модифицирование бумаги азотной кислотой: 3 г бумаги выдерживают в 10 мл азотной кислоты в течении 1 мин, добавляют полученную массу к 50 г ДБ-12Р, далее, как в случае с фосфатированием бумаги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена сорбция фосфора в зависимости от экспозиции сорбента в растворе. Из рис. 1 следует, что сорбент насыщается в течении 40–60 мин. Далее увеличение продолжительности экспозиции сорбента в растворе не приводит к уменьшению остаточного содержания фосфора в растворе. Значение c/c_0 практически не меняется в интервале времени 60–180 мин.

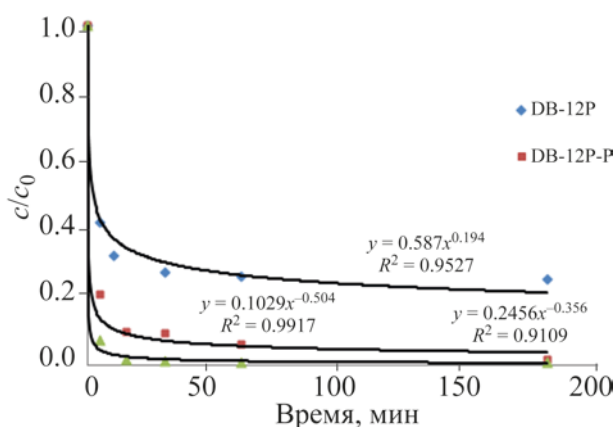


Рис. 1. Сорбция фосфора в зависимости от экспозиции сорбентов в растворе.

Степень извлечения из раствора составляет около 70%, т.е. устанавливается равновесная концентрация в растворе, что не меняется по времени, а это в свою очередь означает, что такой сорбент насыщен и больше не может адсорбировать фосфор из раствора.

Из рис. 1 следует, что кривая зависимости c/c_0 от времени для ДБ-12Р (для исходного пористого материала), располагаясь в интервале значений $c/c_0 = 0.3$, т.е. приблизительно 30% в растворе не сорбируется на этом сорбенте. Время экспозиции составляет лишь 3–5 мин.

В случае введения модифицированных бумаг в состав этого же сорбента, степень сорбции достигает до 97–99%. Кривые зависимостей располагаются в интервале значений $c/c_0 = 0.01–0.02$, это означает, что остаточное количество фосфора в растворе составляет лишь 1–3%, т.е. практически происходит сорбция всего количества фосфора из водной среды. Определить сорбционную емкость исходя из представленных на рис. 2 кривых становится невозможным. Для оценки адсорбционной емкости полученных сорбентов была использована методика описанной в [25].

В случае DB-12P-P 90% – ная сорбция достигается в течении 12–15 мин. Далее, с увеличением времени экспозиции сорбента в синтетическом растворе, происходит более медленно и степень сорбции, к концу 180 мин составляет 98%. Более глубокая сорбция наблюдается в случае использования сорбента ДБ-12Р-Н. Если сравнивать с ДБ-12Р-Р, то видно, что за 10–15 мин вместо

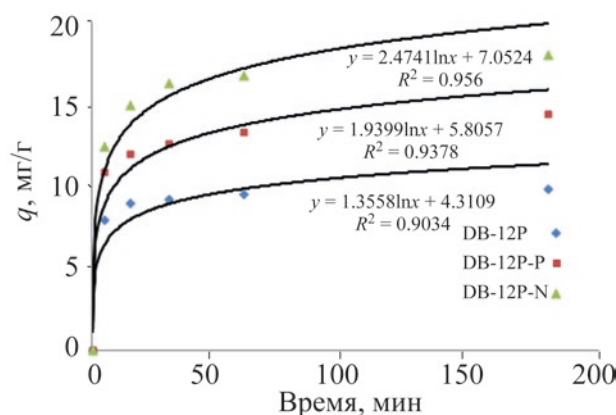


Рис. 2. Сорбционные емкости сорбентов.

90% – сорбции получается 97–98% сорбции. В конце 180 мин – составляет больше 99%.

На рис. 2 представлены кривые зависимости количества адсорбированного фосфора на вышеуказанных сорбентах в зависимости от времени экспозиции сорбентов в фосфор-содержащем растворе. Из рис. 2 следует, что сорбционная емкость по фосфору для сорбента ДБ-12Р составляет около 10 мг/г. После введения бумаги модифицированной фосфорной кислотой в состав этого же сорбента, сорбционная емкость увеличивается и достигает 16 мг/г (происходит увеличение в 1.6 раза). В случае модифицирования бумаги азотной кислотой сорбционная емкость увеличивается и достигает 18 мг/г (происходит увеличение в 1.8 раза).

Введение в состав сорбента бумаги нацелено на обеспечение:

- (а) функциональности за счёт модифицирования бумаги различными функциональными группами;
- (б) утилизации бумажных отходов;
- (в) структурообразование (незначительное содержание бумаги в составе пористого материала кондиционеров обеспечивает структурирование получаемой системы, система становится более пористой и дисперсной).

Механизм адсорбции фосфора на сорбентах: Можно допускать, что участки поверхности сорбента с фиксированными остатками азотной и фосфорной кислот (полученные в результате обработки фосфорной и азотной кислот) становятся

центрами адсорбции. В отличие от системы DB-12P, которая состоит только из неорганических материалов (диатомит и бентонит), фиксирование остатков фосфорной кислоты мала, и поэтому степень сорбции (адсорбционная емкость сорбента) фосфатов получается более чем в 1.2–1.4 раз меньше, чем у сорбента DB-12P-P, в составе которого есть около 10% бумаги. По-видимому, фиксирование остатков кислот на поверхности бумаги из-за наличия в составе органического составляющего (особенно целлюлозы) происходит в большей степени, что и приводит к увеличению адсорбционной емкости такого сорбента.

ВЫВОДЫ

Показано, что модифицирование бумажной составляющей композиционного сорбента фосфорной и азотной кислотами приводит к увеличению сорбционной емкости в 1.6 раза по отношению к исходному сорбенту в случае модифицирования фосфорной кислотой и 1.8 раза в случае модифицирования азотной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cordell, D., *Australia New Zealand Systems Conference (ANZSYS)*, December 1st–3rd 2008, Perth
2. Slyke, V.V., Timmenga, H., Helle, S., Watkinson, P.X.Bi., US Patent 6916426, 2005.
3. Ames, L.L., Robert, B., *J. Water Pollut. Control Federation*, 1970, vol. 42(5), p. 161.
4. Batchelor, B., Dennis, R., *J. Water Pollut. Control Federation*, 1987, vol. 59(12), p. 1059.
5. Sona, S., Souza, S.F.D., *Nat. Institute of Oceanography, Goa*, 2004, p. 94.
6. Xin, F.Z., Hong, Y.L., Peng, H.S., Jun, F.W., Yi, F.G., *Adv. Mater. Res.*, 2011, vol. 291, p. 1804.
7. Yanzhong, L., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J., Jia, Z., *J. Hazard. Mater.*, 2006, vol. 137(1), p. 374.
8. Amir, H.M., Dariush, N., Forugh, V., Shahrokh, N., *Am. J. Appl. Sci.*, 2005, vol. 2(1), p. 372.
9. Cesar, R.T.T., Marco, A.Z.A., *Chemosphere*, 2004, vol. 54(7), p. 987.
10. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mereb, M., *Adv. Environ. Res.*, 2002, vol. 6(4), p. 533.
11. Luze, De-Bastan, Yoav, B., *Water Res.*, 2004, vol. 38, p. 4222.
12. Sandhya, B., Tonni, A.K., *J. Hazard. Mater.*, 2003, vol. 97, p. 219.
13. Thomas, L.E., Soo-Hong, M.J., Han, S., *Bio Res. Technol.*, 2006, vol. 97, p. 2371.
14. Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubdey, P., Margrave, J.L., Sukla, S.S., *J. Hazard. Mater.*, 2002, vol. 95, p. 137.
15. Tshabalaka, M.A., Karthikeyan, K.G., Wang, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 93, p. 1577.
16. Vaughan, T., Seo, C.W., Marshal, W.E., *Bio Res. Technol.*, 2001, vol. 78, p. 133.
17. Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Feki, M., Jamoussi, F., Montiel, A., *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 151(1), p. 103.
18. Bezerra, R. D.S., Teixeira, P. R.S., Teixeira, A. S.N.M., Eiras, C., Osajima, J.A., Silva Filho, E.C., in *Cellulose: Fundamental Aspects and Current Trends*, Eds. M. Polletto, H.L. Ornaghi, Jr., Rijeka: InTech, 2015.
19. Almeida, L.R., Sousa, J.S.N., da Silva Filho, E.C., Osajima, J.A., *Mater. Sci. Forum*, 2016, vol. 869, p. 761.
20. Bezerra, R., Morais, A.I.S., Osajima, J.A., Nunes, L.C.C., da Silva Filho, E.C., *Mater. Sci. Forum*, 2016, vol. 869, p. 745.
21. Osorio, L.R., Lima, I.S., Barreto, H.M., Osajima, J.A., da Silva Filho, E.C., *Mater. Sci. Forum*, 2016, vol. 869, p. 869.
22. Feitosa, G.T., Santos, M.V.B., Barreto, H.M., Nunes, L.C.C., Osajima, J.A., da Silva Filho, E.C., *Mater. Sci. Forum*, 2016, vol. 869, p. 890.
23. Miranda, M.O., Araujo, F.P., Osajima, J.A., da Silva Filho, E.C., *Mater. Sci. Forum*, 2016, vol. 869, p. 768.
24. Oliveira, M.E.R., Santos, L.M., Silva, M.L.G., Cunha, H.N., da Silva Filho, E.C., Leite, C.M.S., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, vol. 119, p. 37.
25. Hayrapetyan, S.S., Hayrapetyan, M.S., *Int. J. Modern Eng. Res. (IJMER)*, 2017, vol. 7, p. 48.

Composite Sorbents Based on Diatomite-Bentonite and Paper for Recovery of Phosphorus from Water Systems

M. S. Hayrapetyan, S. S. Hayrapetyan*, L. A. Margaryan,
V. A. Ogannisyan, and L. S. Banyan

Yerevan State University, Yerevan, 0025 Armenia

**e-mail: haysers@ysu.am*

Abstract—Physicochemical and sorption properties of composite sorbents were studied by ICP-MS and BET methods. A synthetic solution containing phosphorus was used as an object of research. The experiments were carried out in static mode on a Jar-Test device. An inorganic porous material based on diatomite and bentonite was used as a porous carrier, and paper was used as an organic component. The paper was modified with phosphoric and nitric acids. Bentonite of the Sarigyukh deposit (Tavush region, Armenia) and diatomite of the Jradzor deposit (Armavir region, Armenia) were used.

Keywords: sorbent, sorption, phosphorus



Экологическая химия 2021, 30(2); 106–109.

ВЛИЯНИЕ *DAPHNIA MAGNA* НА РАЗМЕРНУЮ СТРУКТУРУ И ПОТРЕБЛЕНИЕ *ANABAENA SPIROIDES*

Т. Н. Герасимова^{a*}, П. И. Погожев^a, А. П. Садчиков^{b**}

^a Институт водных проблем Российской академии наук,
ул. Губкина 3, Москва, 119333 Россия

*e-mail: gerasiming@gmail.com

^bМеждународный биотехнологический центр Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова,
Ленинские горы, дом 1, корп. 12, Москва, 119992 Россия

**e-mail: aquaecotox@yandex.ru

Поступило в редакцию

В планктоне пруда преобладали цианобактерии (*Anabaena spiroides*). Фильтрующий зоопланктон представлен мелкими видами (размер 0.3–0.7 мм) из-за трофического пресса рыб-планктофагов. В экспериментальной установке при отсутствии рыб биомасса растительного зоопланктона (*Daphnia magna*) стала в три тысячи раз больше, чем в пруду. Кормовая база дафний увеличивалась за счет разрушения (дробления) крупных колоний цианобактерий размером более 100 мкм и перевода их в более мелкие фракции, потребляемые *D. magna*.

Ключевые слова: зоопланктон, фитопланктон, цианобактерии, цветение водоемов, дафнии, *Daphnia magna*, *Anabaena spiroides*, рыбы-планктофаги

ВВЕДЕНИЕ

Рыбы-планктофаги выедают преимущественно крупных представителей зоопланктона. Из-за этого оставшиеся мелкие виды становятся доминирующими по численности. Однако, они не могут активно воздействовать на сообщество цианобактерий и снижать их численность [1–3].

Нас интересовало, насколько интенсивно крупные виды зоопланктона могут воздействовать на размерную структуру цианобактерий. В исследованном пруду крупные виды зоопланктона отсутствовали (из-за их выедания ихтиофауной). Поэтому в работе использовали специальную экспериментальную установку, в которую вносили культуру *Daphnia magna* Straus, 1820. Взрослые *D. magna* не требовательны к условиям среды, являются активными фильтраторами, суточное потребление пищи *D. magna* достигает 600% от массы

тела [4, 5]. Наряду с бактериями и мелкими водорослями они потребляют колонии цианобактерий длиной до 100 мкм (они были обнаружены в кишечниках) [6].

Проточные установки (экосистемы) позволяют изолировать зоопланктон от рыб-планктофагов и проводить в них исследования [7–12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в Чистом пруду (г. Москва), в проточной экосистеме в середине лета. Пруд расположен в центральной части Москвы, возле одноименной станции московского метрополитена и театра “Современник” [13].

Проточные экосистемы были закорены в центральной части водоема. В разные годы в водоеме работали до девяти проточных плавающих экосистем, изолированных от ихтиофауны. В данной

Таблица 1. Биомасса и доля размерных фракций в составе биомассы *Anabaena spiroides* в водоеме Чистые пруды и экспериментальной экосистеме (числитель – водоем, знаменатель – экспериментальная экосистема, прочерк – не обнаружено)

Показатели	Фракция	Дата	
		24.07	31.07
Биомасса размерных фракций <i>Anabaena spiroides</i> , мг/л	менее 50 мкм	0.2/2.2	0.5/1.0
	50–100 мкм	1.7/3.0	1.3/1.5
	более 100 мкм	6.5/–	4.1/0.2
Доля размерных фракций в составе биомассы <i>Anabaena spiroides</i> , %	менее 50 мкм	2/42	8/37
	50–100 мкм	21/58	22/56
	более 100 мкм	77/–	70/7

статье представлены результаты исследований отдельных экспериментов. Проточные плавающие экосистемы поддерживались на плаву с помощью поплавков. Глубина в этом месте составляла около 2 м. Конструкция проточных экосистем описана в работах [14–16]. Для изоляции зоопланктона от ихтиофауны в качестве фильтра использовалась капроновая сетка с ячейей размером 0.5 мм. Рабочий объем проточной экосистемы составлял 1.5 м³, полная замена воды происходила в течение одного часа.

Чистый пруд используется для рекреационных целей, относится к высокотрофному водоему. Площадь акватории пруда составляет 1.5 га, средние и максимальные глубины – 1.5 и 2.5 м, соответственно. В пруду отмечено продолжительное “цветение” цианобактерий, иногда наблюдаются заморные явления. Отбор проб зоо- и фитопланктона проводили у входа воды в проточную установку. Параллельно отбирали пробы воды в самих экспериментальных экосистемах. Прозрачность воды измеряли с помощью диска Секки. Температуру воды в водоеме измеряли послойно через каждые 20 см от поверхности до дна, а в проточных экосистемах – на глубине 20 см (анализатор Water quality checker U-10, “Horiba”, Япония). Количество минерального фосфора определяли методом [17]. В водоеме пробы воды для учета фитопланктона отбирали батометром с глубины 20 см. С такой же глубины вода поступала в проточные экосистемы, из которых пробы отбирали для анализа. Ракообразных отлавливали планктонной сетью Апштейна из капронового газа № 77 с диаметром входного отверстия 11.5 см. Сеть протягивали вертикально от дна во-

доема до поверхности. Для учета коловраток применяли трубчатый батометр, вырезающий столб воды от поверхности до глубины 1.2 м.

Пробы зоопланктона в проточной экосистеме отбирали емкостью объемом 0.1 л в двух точках в каждой из имеющихся трех секций. Их объединяли и переливали в сосуд до объема 0.5 л. Анализ проб зоопланктона (видовой состав, численность, размер особей, количество яиц в выводковой камере) проводили в камере Богорова под бинокулярном (МБС–9, Россия). Для оценки структуры популяции *D. magna*, из пробы отбирали часть особей (от 45 до 100 шт.) и определяли их размер с помощью окуляр-микрометра с ценой деления 0.05 мм, а также долю ювенильных и половозрелых особей. Подсчитывали численность партеногенетических и эфиппийных самок, общее количество яиц в выводковой камере. Определяли среднюю и максимальную плодовитость размножающихся особей.

Биомассу ракообразных вычисляли на основе зависимости массы от длины тела [18]. Биомассу фитопланктона определяли методом приравнивания формы клеток водорослей к наиболее близкому геометрическому телу (метод геометрического подобия фигур) [19]. Фитопланктон по размерному составу был разделен на “съедобный” для растительноядного зоопланктона (< 50 мкм), условно “съедобный” (50–100 мкм) и “несъедобный” (> 100 мкм) [20].

Так как в Чистом пруду крупных ракообразных было немного из-за их выедания ихтиофауной, поэтому во все секции экспериментальной установки были внесены особи *D. magna*. Дафний отлавливали в пруду Московского зоопарка, в котором оби-

Таблица 2. Суточное изменение биомассы размерных фракций *Anabaena spiroide* в экспериментальной экосистеме (минус – снижение биомассы, плюс – нарастание биомассы)

Показатели		Дата	
		24.07	31.07
Биомасса фракций, мг/(л·сутки)	менее 50 мкм	+48	+12
	50–100 мкм	+31	+5
	более 100 мкм	–156	–94

тали бакланы. Птиц кормили мороженой рыбой, поэтому там было много органического вещества, биогенных веществ и, соответственно, большое количество водорослей и бактерий. Дафний в пруду было так много, что можно говорить о монокультуре этого вида.

В каждую секцию экспериментальной экосистемы перед проведением эксперимента вносили дафний. Их численность и иные показатели определяли в экспериментальной установке только через несколько дней, после их адаптации к новым условиям.

В высокотрофном пруду при развитии цианобактерий биомасса и численность фильтрующего зоопланктона была крайне мала, и представлена мелкими видами (размер 0.3–0.7 мм). Крупные виды зоопланктона выпали из сообщества из-за трофического пресса рыб-планктофагов. В планктоне доминировали цианобактерии *A. spiroides*.

В экспериментальной экосистеме при отсутствии рыб биомасса растительного зоопланктона была в 3 тыс. раз больше таковой в водоеме. *D. magna* обладала высокой плодовитостью, ее размерный состав, в основном, состоял из особей размером до 2–3 мм. Количество эфиппийных самок было небольшим, что указывает на сносные условия среды.

В экспериментальной экосистеме за один час доля нитей *A. spiroides* размерами < 50 мкм и 50–100 мкм возросла в 21 и 3 раза, соответственно. Их биомасса возросла в 11 и 2 раза. Наоборот, доля и биомасса нитей размерами >100 мкм снизились до нулевых значений.

Интенсивное потребление *A. spiroides* дафниями в экспериментальной экосистеме происходило за счет разрушения (дробления) нитей размерами > 100 мкм. Их биомасса перешла в более мелкие размерные фракции потребляемые *D. magna*.

D. magna при высокой численности в экспериментальной установке способна разрушать (дробить) колонии цианобактерий и улучшать кормовые условия.

ВЫВОДЫ

В планктоне высокотрофного пруда фильтрующий зоопланктон был представлен мелкими видами ракообразных (размер 0.3–0.7 мм) и коловратками (размер до 90 мкм). Крупные виды зоопланктона отсутствовали из-за трофического пресса рыб. Фильтрующий зоопланктон при крайне низкой биомассе и мелкогабаритном составе не мог противодействовать цветению водоема.

В планктоне пруда преобладали цианобактерии (в основном *Anabaena spiroides*), вызывающие в летнее время цветение водоема. В это время количество минерального фосфора снижалось до нулевых значений.

В экспериментальной установке при отсутствии рыб биомасса *Daphnia magna* стала в 330 раз больше биомассы фитопланктона в водоеме, в 3 тыс. раз превышала биомассу всего растительного зоопланктона в пруду.

Доля биомассы фракций *A. spiroides* размерами < 50 мкм и 50–100 мкм повышалась в экспериментальной экосистеме за один час в 5 и 2.5 раза, соответственно. При этом доля биомассы фракций размером >100 мкм снижалась в 10 раз.

За счет механического воздействия *D. magna* (при движении и биении плавательных антенн), а также потока воды в экспериментальной экосистеме происходит дробление несъедобных нитей *A. spiroides* размером > 100 мкм. За счет этого они переходят в группу потребляемых фракций для *D. magna*. В результате возрастает кормовая база экосистемы.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках темы № 0147-2019-0002 (№ гос. регистрации АААА-А18-1180220901 04-8) Государственного задания ИВП РАН; работа выполнена в рамках научной школы Московского государственного университета “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гутельмахер, Б.Л., Садчиков, А.П., Филиппова, Т.Г., *Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Общая экология. Биоэкология. Гидробиология*, 1988, Т. 6, 155 С.
2. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экология промышленного производства*, 2020, № 1, (109), сс. 43–48.
3. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экологические системы и приборы*, 2020, № 6, с. 49.
4. Ивлева, И.В., *Биологические основы и методы массового культивирования кормовых беспозвоночных*. Москва: Наука, 1969, 170 С.
5. Сушеня, Л.М., *Количественные закономерности питания ракообразных*. Минск: Наука и техника, 1975, 208 С.
6. Богатова, И.Б., *Труды Всес. научно-исслед. Ин-та прудового рыбного х-ва*, 1965, Т. 13. с. 165.
7. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., *Вод. Ресурсы*, 2002, Т. 29, № 4, с. 450.
8. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Вода: химия и экология*, 2019, № 7–9, с. 67.
9. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Вод. ресурсы*, 2018, Т. 45, № 2, с. 164.
10. Gerasimova, T. N., Pogoshev, P. I., Sadchikov, A.P., *Water Resources*. 2018, vol. 45, № 2, p. 199.
11. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Вод. Ресурсы*, 2020, Т. 47, №2, с. 144.
12. Gerasimova, T.N., Pogoshev, P.I., Sadchikov, A.P., *Water Resources*, 2020, vol. 47. № 2, p. 231.
13. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Материалы по флоре и фауне Республики Башкортостан*, 2019, № 22, с. 20.
14. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экол. Хим.*, 2019, Т. 28, № 5, с. 258.
15. Gerasimova, T.N., Pogoshev P.I., Sadchikov, A.P., *Russian J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, № 13, p. 2840.
16. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экология промышленного производства*, 2019, № 3, (107), с. 55.
17. Фомин, Г.С., *Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. Серия “Международные стандарты России”*, Москва: Протектор, 2000, 840 С.
18. Балушкина, Е.В., Винберг, Г.Г., в кн.: *Общие основы изучения водных экосистем*. Под ред. Г.Г. Винберг, Ленинград: Наука, 1979, с. 169.
19. Садчиков, А.П., *Методы изучения пресноводного фитопланктона: методическое руководство*, Москва: Ун-т и шк., 2003, 157 С.
20. Садчиков, А.П., *Гидробиология: планктон (трофические и метаболические взаимоотношения)*, Москва: ПКЦ Альтекс, 2013, 240 С.

The Effect of *Daphnia Magna* on the Dimensional Structure and Consumption of *Anabaena Spiroides*

T. N. Gerasimova^{a*}, P. I. Pogoshev^a, and A. P. Sadchikov^{b**}

^aWater Problems Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: gerasiming@gmail.com

^bInternational Research Centre for Biochemical Technology, Moscow, State University, Moscow, 119992 Russia

**e-mail: aquaecotox@yandex.ru

Cyanobacteria *Anabaena spiroides* dominated in pond plankton. The filtering zooplankton is was represented by small-size species (0.3–0.7 mm) because of the trophic press of plankton-eating fish. An experimental installation not accessible to fish showed the biomass of plant-eating zooplankton (*Daphnia magna*) three thousand times greater than that in the pond. The food base of daphnia increased due to the destruction (fracturing) of large colonies of cyanobacteria more than 100 µm in size and their transformation into finer fractions, which could be consumed by *D. magna*.

Keywords: zooplankton, phytoplankton, cyanobacteria, blooming of water bodies, daphnia, *Daphnia magna*, *Anabaena spiroides*, plankton-eating fishes



Экологическая химия 2021, 30(2); 110–116.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ НЕФТЕХИМИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРНЫХ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В. З. Абдрахимов^{а,*}, Е. С. Абдрахимова^{б,}**

^а Самарский государственный экономический университет, ул. Советской Армии 141, Самара, 443090 Россия

*e-mail: priem@sseu.ru; priem_sseu@mail.ru

^б Самарский университет (Самарский Национальный исследовательский университет им. С.П. Королева),
Московское шоссе 34, Самара, 443086 Россия

**e-mail: priem@ssau.ru

Поступила в редакцию 8 февраля 2021 г.

Сокращение запасов традиционного природного сырья заставляет искать новые способы его замещения различными видами отходов. Опыт передовых зарубежных стран показал техническую осуществимость этого направления и применения еще и как инструмента защиты природной среды от загрязнения. Вместе с тем, из отходов, или из отходов в комбинации с природным сырьем могут быть изготовлены практически все основные строительные материалы. На основе жидкостекловой композиции и нанотехногенного сырья нефтехимии – отработанного катализатора ИМ-2201 получен огнеупорный пористый наполнитель с высокими физико-механическими показателями. Отработанный катализатор ИМ-2201 способствует получению в пористом наполнителе (в керамзите), в основном, мелкопористые и замкнутые поры, которые повышают прочность и морозостойкость изделий. Безусловным достоинством использования многотоннажных отходов нефтехимии является разгрузка экологической обстановки, что способствует решению утилизации промышленных отходов и охране окружающей среды. Разработаны инновационные предложения по использованию высокоглиноземистых наноразмерных отходов нефтехимии в производстве огнеупорных пористых наполнителей на основе жидкостекловых наполнителей, новизна которых подтверждена 2 патентами РФ.

Ключевые слова: нанотехногенное сырье, пористый наполнитель, жидкое стекло, отработанный катализатор

ВВЕДЕНИЕ

Экологическая обстановка. Исследуемый в настоящей работе отработанный катализатор ИМ-2201 является отходом нефтехимической промышленности, которая находится на третьем месте после энергетики и металлургического производства по уровню негативного воздействия на окружающую среду [1–3]. Попадая в природные экосистемы, нефтехимические углеводороды вызывают нарушение биологического равновесия в

течение длительного времени [4, 5]. Это определяется спецификой производства и свойствами используемого сырья. Неблагоприятное воздействие на окружающую среду отрасли проявляется в наличии значительных объемов и высокой токсичности выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, сбросов их в водные объекты и формирование отходов. Кроме того, подавляющая часть новых производимых химических веществ не имеет природных аналогов; многие из них потенциально

опасны, особенно в генетическом плане. Поэтому, проблема предотвращения и ликвидации нефте-химических загрязнений в почве и воде является весьма целенаправленной.

Задачами экологической химии являются изучение механизмов химических превращений в окружающей среде под влиянием различных природных факторов отходов промышленности и снижение их антропогенного воздействия за счет разработки новых безотходных химических технологий [6–9].

В настоящее время Россия еще не готова к реализации циркулярной экономики замкнутого цикла с минимизацией использования природных ресурсов при создании всех видов товаров и услуг. Россия обязана включиться в принятую всеми экономически развитыми странами программу перехода от линейной экономики индустриальной эпохи к постиндустриальной циркулярной, или с замкнутым циклом производства с включением переработки отходов с целью повторного их использования.

Согласно европейскому законодательству (Директива Европейского Парламента и Совета Европейского Союза 2008/98/ЕС), существует приоритетность методов управления отходами, в котором наиболее приемлемым вариантом утилизации отходов с сопутствующим повышением энергоэффективности композитного производства является их переработка с целью повторного использования полученных при этом продуктов [10].

Сокращение запасов традиционного природного сырья заставляет искать новые способы его замещения различными видами отходов. Опыт передовых зарубежных стран показал техническую осуществимость этого направления и применения еще и как инструмента защиты природной среды от загрязнения. Вместе с тем, из отходов, или из отходов в комбинации с природным сырьем могут быть изготовлены практически все основные строительные материалы.

Теплоизоляционные материалы. К теплоизоляционным керамическим материалам относятся пористые заполнители и легковесный кирпич. Для получения теплоизоляционных материалов в качестве связующих используют глинистые материалы

или химические связующие. К химическим связующим относятся жидкостекольные композиции и фосфатные связки.

Актуальные проблемы в области энергосбережения и повышения энергетической эффективности в системах теплоснабжения обусловили принятие Государственной программы РФ “Энергосбережение и повышение энергетической эффективности на период до 2020 г.”. Анализ мирового опыта в решении проблемы энергосбережения показывает, что экономия тепловой энергии является стратегической задачей государства. В настоящее время в теплоснабжении России около третьей части составляют потери. В России на отопление жилой площади расходуется в 2–3 раза больше энергии, чем в странах Европы. Так, на индивидуальные дома в России расходуется от 600 до 800 кВт/(м²/год), в Германии – 250 кВт/(м²/год), в Швеции – 139 кВт/(м²/год) [11].

Одним из наиболее эффективных путей решения данной проблемы является сокращение потерь тепловой энергии через ограждающие конструкции зданий, сооружений, промышленного оборудования и тепловых сетей за счет использования эффективных теплоизоляционных материалов.

Одной из актуальных задач промышленности теплоизоляционных материалов в настоящее время является производство изделий с высокой эффективностью, теплопроводность которых не более 0.25 Вт/(м·°С). Производство и потребление таких теплоизоляционных материалов в России гораздо меньше, чем в странах Европы и Северной Америке, несмотря на то, что во многих странах климат гораздо мягче.

Цель работы:

- а) получение огнеупорных пористых заполнителей на основе нанотехногенного сырья нефтехимии – отработанного катализатора ИМ-2201 и жидкостекольных композиций;
- б) исследование структуры пористости изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы. Отработанный катализатор ИМ-2201. В Самарской области, где развито химическое производство

Таблица 1. Оксидный химический состав отработанного катализатора ИМ-2201

Содержание оксидов, мас. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	SO ₃
11.90	70.5	0.15	–	0.10	14.8	1.58	–

Таблица 2. Элементный химический состав отработанного катализатора ИМ-2201

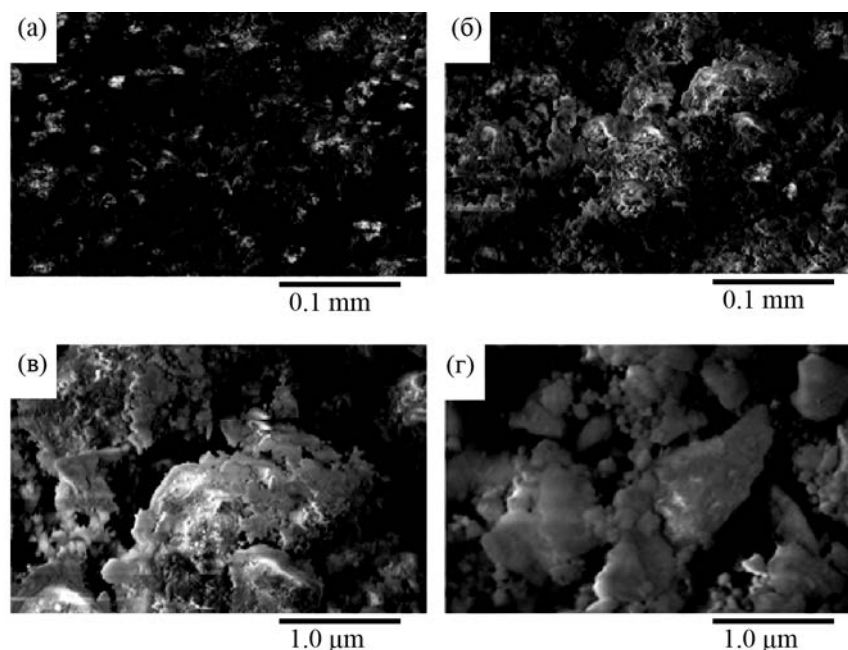
Содержание элементов, мас. %						
O	Na	Al	Si	Cr	K	Fe
60.74	1.0	26.58	2.82	8.1	1.80	0.01

(г. Новокуйбышевск – химкомбинат и г. Тольятти – завод синтетического каучука), имеются большие количества высокоглиноземистых отходов. В процессе синтеза бутадиен-стирольных каучуков образуется отработанный катализатор ИМ-2201. Отработанный катализатор ИМ-2201, представляет собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью до 8000 см²/г и огнеупорностью до 2000°C. Химические составы отработанного катализатора ИМ-2201 представлены: оксидный в табл. 1, а поэлементный в табл. 2.

Микроструктура отработанного катализатора ИМ-2201 выполнена с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-6390A и представлена на рис. 1, а минералогический состав на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в минералогическом составе отработанного катализатора 70% содержится Al₂O₃. В составе неметаллических материалов Al₂O₃ обычно присутствует в качестве высокотемпературной α – модификации, которая является аналогом природного минерала – корунда [12–14]. Температура плавления корунда 2050°C, превращение низкотемпературной γ- в α-модификацию происходит при температурах свыше 1000°C.

Отработанный катализатор отличается от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью, которая находится в пределах от 80 до 3000 нм и зависит от условий образования.

**Рис. 1.** Микроструктура отработанного катализатора ИМ-2201. Увеличение: (а) – х50, (б) – х750, (в) – х1500, (г) – х5000

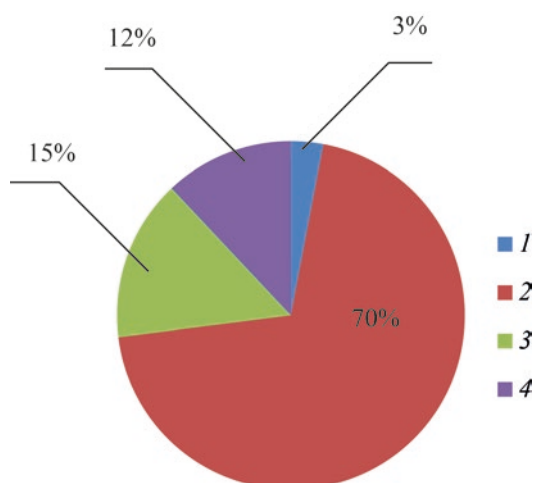
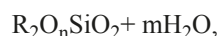


Рис. 2. Минералогический состав отработанного катализатора ИМ-2201: (1) CrO₃ (шестивалентный оксид хрома), (2) Al₂O₃ (корунд), (3) SiO₂ (кварц), (4) Cr₂O₃ (трехвалентный оксид хрома).

Исследования образцов отработанного катализатора с целью определения размерности его частиц были проведены в институте ядерных исследований (г. Гатчина, Ленинградская область) методом малоуглового рассеяния нейтронов на дифрактометре “Мембрана-2” [15].

Жидкое стекло. В качестве связующего использовалось жидкое стекло, химический состав которого может быть представлен формулой:



где R – щелочной катион (Na⁺, K⁺, Li⁺ или NH₄⁺); n – силикатный модуль жидкого стекла (отношение кремнеземистого компонента к щелочному); m – количество молекул воды.

Изучая диаграммы состояния Na₂O–SiO₂ и Na₂O–SiO₂–H₂O П.Н. Григорьев и М.А. Матвеев установили, что содержание гидратной воды отражается на температуре плавления щелочного силиката [16]. Так, при содержании 20% гидратной воды в силикате он плавится при 100°C. При быстром нагревании такого гидратированного силиката до 200°C он разжижается, и гидратная вода быстро превращается в пар. Вследствие большой вязкости расплавленного силиката, водные пары задерживаются в нем, образуя пузыри с тонкими стенками.

Результаты исследования по получению пористого заполнителя на основе жидкостекольных

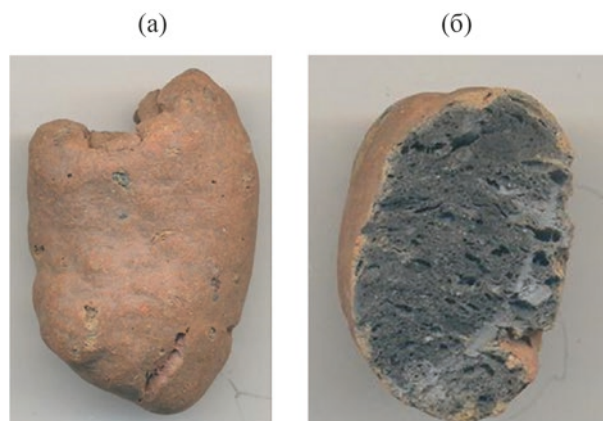


Рис. 3. Фото пористого заполнителя (керамзита), вид: (а) внешний; (б) внутренний.

систем показали, что вспучивание начинается уже при 50°C.

Аналогичные работы, проведенные В.И. Коневым и В.В. Даниловым показали, что плавление тройной системы Na₂O–SiO₂–H₂O начинается при температуре выше 48°C [17]. Полученные результаты вышеуказанные авторы объясняют тем, что катионы и анионы (Na₂SiO₃·H₂O) связывают только электростатическое взаимодействие и слабые водородные связи между молекулами воды, поэтому при температуре 48°C кристаллическая структура разрушается, и кристаллогидрат плавится в собственной воде.

Имея высокую адсорбционную способность, силикат натрия (жидкое стекло) делает процесс перемешивания весьма затруднительным, поэтому в качестве добавки-коагулятора использовался хлорид натрия (ГОСТ 13830-97, производства ОАО “Бассоль”), размолотый до размера менее 0.3 мм. Введение в жидкое стекло 3% хлорида натрия после тщательного перемешивания приводит к растворению хлористого натрия, что способствует понижению силикатного модуля. Понижение силикатного модуля приводит к снижению числа силоксановых связей, что существенно облегчает переход ионов щелочного металла в раствор и движение молекул воды в фазу стекла [18]. При этом происходит коагуляция смеси и повышается

Таблица 3. Составы композиции для производства пористого заполнителя

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %		
	1	2	3
Жидкое стекло, модифицированное хлоридом натрия	20	17	15
Отработанный катализатор ИМ-2201	80	83	85

Таблица 4. Физико-механические показатели

Показатель	Состав		
	1	2	3
Прочность на сжатие, МПа	2.43	2.58	2.88
Насыпная плотность, кг/м ³	310	320	350
Огнеупорность, °С	1520	1540	1560
Потери при 5-минутном кипячении, %	0.16	0.18	0.185
Коэффициент размягчения, %	96.1	95.5	95.0
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0.185	0.191	0.22

вязкость, что дает возможность формовать изделия любого размера. В настоящей работе в качестве связующего использовалось товарное натриевое жидкое стекло плотностью 1.41 г/см³ (ГОСТ 13075-81), модифицированное хлоридом натрия (3% хлорида натрия).

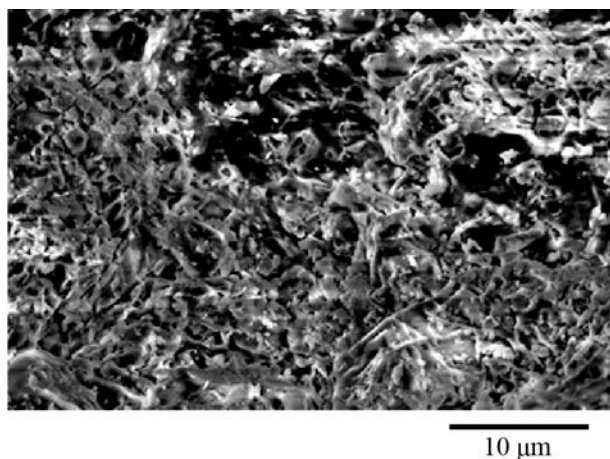
Получение пористого заполнителя. Композиции (табл. 3) для производства пористого заполнителя тщательно перемешивались. Получение смеси производилось в мешалке принудительного действия в следующем порядке. Сначала в мешалку загружался отработанный катализатор ИМ-2201, затем при включенной

мешалке заливалось жидкое стекло, модифицированное хлоридом натрия тонкой струйкой. Перемешивание производилось до получения однородной массы, но не менее 5 мин. На составы, представленные в табл. 3, получен патент РФ [19].

Полученная смесь системой ножей разрезалась на отдельные гранулы, которые термооббатывались при 350–400°С в печном грануляторе, вспучиваясь при этом и образуя шарообразные высокопористые гранулы. Полученные гранулы обжигались в электрической печи в интервале температур 850–950°С, и выдерживались в течении 10 мин. На полученный способ получения пористого заполнителя получен патент РФ [20]. Физико-механические показатели пористого заполнителя представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, получен теплоизоляционный материал (пористый заполнитель) с высокой эффективностью, теплопроводность которого менее 0.25 Вт/(м·°С).

Оптимальным составом для получения пористого заполнителя можно считать состав № 2, у которого насыпная плотность 320 кг/м³ (марка 300, как и состава № 1) и при этом теплопроводность, по отношению к составу № 1, повысилась незначительно (табл. 4), полученный образец (керамзит) состава № 2 представлен на рис. 3.

**Рис. 4.** Микроструктура образцов состава № 2.

Пористость подразделяется на открытую (каналообразующую), закрытую (замкнутую) и общую пористости, от величины которых зависят прочность, теплопроводность, морозостойкость, водопоглощение строительных материалов и др. Открытой пористостью материала называется объем тех пор, которые сообщаются с внешней средой.

Как видно из рис. 3а, пористость на внешнем виде, в отличие от внутреннего (рис. 3б), практически не видна, т.е. в исследуемом керамзите пористость, в основном, представлена в виде замкнутых пор. Микроструктура образца состава № 2 представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, пористость образцов состава № 2, в основном, представлена мелкими порами. Прочность мелкопористых материалов, а также материалов с закрытой пористостью выше, чем прочность крупнопористых и с открытой пористостью.

Таким образом, нанотехногенное сырье – отработанный катализатор ИМ-2201 способствует получению в пористом наполнителе (в керамзите), в основном, мелкопористые и замкнутые поры.

ВЫВОДЫ

(а) На основе жидкостекольной композиции и отработанного катализатора ИМ-2201 получен пористый наполнитель с высокими физико-механическими показателями.

(б) Нанотехногенное сырье – отработанный катализатор ИМ-2201 способствует получению в пористом наполнителе (в керамзите), в основном, мелкопористые и замкнутые поры, которые повышают прочность и морозостойкость изделий.

(в) Безусловным достоинством использования многотоннажных отходов нефтехимии является разгрузка экологической обстановки и способствует решению следующих задач:

(1) утилизации промышленных отходов способствующих охране окружающей среды;

(2) рациональному природопользованию за счет вовлечение отходов в производство пористых наполнителей;

(3) сохранению и рациональному использованию имеющихся природных сырьевых ресурсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдрахимов, В.З., *Биологическая совместимость: человек, регион, технологии*, 2019, № 2. с. 35.
2. Абдрахимов, В.З., *Сейсмостойкое строительство. Безопасность сооружений*, 2020, № 1, с. 29.
3. Abdрахимова, E.S., Abdрахимov, V.Z., *Inorganic materials: applied research*, 2018, vol. 9, № 4, p. 588.
4. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экологические система и приборы*, 2016, № 12, с. 36.
5. Кайракбаев, А.К., Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Стекло и керамика*, 2015, № 9, с. 32.
6. Абдрахимов, В.З., *Экологическая химия*, 2020, № 1, с. 49.
7. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экологическая химия*, 2019, Т. 28, № 4, с. 224.
8. Кайракбаев, А.К., Ильина, Ж.П., Абдрахимов, В.З., *Экологическая химия*, 2018, Т. 27, № 6, с. 340.
9. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экологическая химия*, 2018, Т. 27, № 1, с. 49.
10. Абдрахимов, В.З., *Экология промышленного производства*, 2020, № 1, с. 10.
11. Абдрахимова, Е.С., Рошупкина, И.Ю., Абдрахимов, В.З., Кайракбаев, А.К., Колпаков, А.В., *Строительство и реконструкция*, 2018, № 2, с. 113.
12. Абдрахимов, В.З., *Новые огнеупоры*, 2013, № 1, с. 13.
13. Абдрахимов, В.З., Хасаев, Г.Р., Абдрахимова, Е.С., Рошупкина, И.Ю., *Экология и промышленность России*, 2013, № 5, с. 28.
14. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Новые огнеупоры*, 2015, № 1, с. 3.
15. Абдрахимов, В.З., Хлыстов, А.И., Ковков, И.В., *Огнеупоры и техническая керамика*, 2009, № 4–5, с. 35.
16. Григорьев, П.Н., Матвеев, М.А., *Растворимое стекло*, Москва: Стройиздат, 1956, 443 С.
17. Конев, В.И., Данилов, В.В., *Производство и применение растворимого стекла*, Ленинград: Стройиздат, 199, 177 С.
18. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Физика и химия стекла*, 2017, Т. 43, № 2, с. 222.
19. Пат. РФ №2470885. Способ получения огнеупорного пористого наполнителя. Абдрахимов, В.З., С1 С04В 14/24, 20/06. Заявл. 13.05.2011, Оpubл. 27.12.2012. Бюл. № 36.
20. Пат. РФ №2476394. Способ получения водостойкого пористого наполнителя. Абдрахимов, В.З., Семенов, В.К., Куликов, В.А., Абдрахимова, Е.С., Вдовина, Е.В., С1 С04В 38/06, 33/132. Заявл. 27.04.2010, Оpubл. 20.08.2011. Бюл. №23.

Use Nanotehnologija of Petrochemical Raw Materials in the Production of Refractory Porous Aggregates Based on Liquid-Glass Compositions

V. Z. Abdrakhimov^{a*} and E. S. Abdrakhimova^{b**}

^a Samara State University of Economics, Samara, 443090 Russia

*e-mail: priem@sseu.ru; priem_sseu@mail.ru

^b Samara University, Samara, 443086 Russia

**e-mail: priem@ssau.ru

Abstract—The reduction of reserves of traditional natural raw materials makes us look for new ways to replace it with different types of waste. The experience of advanced foreign countries has shown the technical feasibility of this area and the use of more as a tool to protect the environment from pollution. However, almost all basic building materials can be made from waste or from waste in combination with natural raw materials. On the basis of liquid glass of the composition and nanotehnologija raw materials of the petrochemical industry – the spent catalyst IM-2201 obtained refractory porous aggregates with high physical-mechanical indicators. The spent catalyst IM-2201 contributes to the production of porous filler (in expanded clay) mainly fine-porous and closed pores, which increase the strength and frost resistance of products. The undoubted advantage of the use of multi-tonnage petrochemical waste is the unloading of the environmental situation, which contributes to the solution of industrial waste disposal and environmental protection. Innovative proposals for the use of high-alumina nanoscale petrochemical waste in the production of refractory porous fillers based on liquid-glass fillers, the novelty of which is confirmed by 2 patents of the Russian Federation.

Keywords: nanotechnology raw material, the porous filler, liquid glass, waste catalyst