

Вестник



МОСКОВСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ОБЛАСТНОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Серия

ЕСТЕСТВЕННЫЕ
НАУКИ



№4 / 2013

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ I. БИОЛОГИЯ

<i>Бабич А.Г., Бабич А.А., Статкевич А.О.</i> ФЕНОЛОГИЯ ЦИСТООБРАЗУЮЩИХ НЕМАТОД В ЗОНЕ ПОЛЕСЬЯ И ЛЕСОСТЕПИ УКРАИНЫ.....	5
<i>Дроганов Е.И.</i> ДИЗАЙН ОЛИГОНУКЛЕОТИДНЫХ ПРАЙМЕРОВ ДЛЯ ПЦР-АМПЛИФИКАЦИИ МЕЖМИКРОСАТЕЛЛИТНЫХ ФРАГМЕНТОВ ДНК.....	10
<i>Ижевский П.В., Панова Т.Д., Федотов Ю.А., Шейно И.Н.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КОСТНЫХ ОСТАНКАХ ЛЮДЕЙ СРЕДНЕВЕКОВЬЯ.....	14
<i>Расулов М.М., Моторина И.Г., Бенеманский В.В., Юшков Г.Г., Куликов Л.К., Щукина О.Г., Мальшикина Н.А.</i> ПОЛЯРИЗОВАННОЕ СВЕТОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ КАК ФАКТОР УСКОРЕНИЯ ЗАЖИВЛЕНИЯ ОЖОГОВ КОЖИ	22
<i>Садыхов Г.Р.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСКОРИТЕЛЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ	27

РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЗЕМЛЕ. ЭКОЛОГИЯ

<i>Волгин А.В., Волгин Д.А.</i> СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ – ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В АНТРОПОГЕННО СЛАБОНАРУШЕННЫХ ПОЧВАХ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ	32
<i>Митрофанов Е.М.</i> МЕТОДИКА ГЕОПРОСТРАНСТВЕННОГО АНАЛИЗА ДЕГРАДАЦИИ ЛЕСНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ ПО ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ.....	41
<i>Розанов Л.Л.</i> АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОЭКОЛОГИИ.....	46

РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

<i>Васильев Н.В., Петренко Д.Б.</i> ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ФТОРА В СВЯЗИ С РЕАЛИЗАЦИЕЙ МОНРЕАЛЬСКОГО ПРОТОКОЛА ПО ОЗОНОБЕЗОПАСНЫМ ФРЕОНАМ.....	54
<i>Лозовик П.А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ, ЦВЕТНОСТИ И МУТНОСТИ ВОДЫ ПО ИНТЕГРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА	59
<i>Макаренков Д.А., Назаров В.И.</i> ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ	67
<i>Петренко Д.Б., Нестеров И.С., Якунина Ю.Н., Новикова Н.Г., Корсакова Н.В., Васильев Н.В.</i> ФТОР В ПОЧВАХ ПРИДОРОЖНЫХ ТЕРРИТОРИЙ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ	75
НАШИ АВТОРЫ	80

CONTENTS

SECTION I. BIOLOGY

<i>A. Babich, A. Babich, S. Statkevich.</i> PHENOLOGY OF CYST NEMATODES IN THE POLESYE AND FOREST-STEPPE ZONES OF UKRAINE.....	5
<i>E. Droganov.</i> DESIGN OF OLIGONUCLEOTIDE PRIMERS FOR PCR-AMPLIFICATION OF INTERMICROSATELLITE DNA FRAGMENTS	10
<i>P. Izhevskij, T. Panova, J. Fedotov, I. Sheino.</i> INVESTIGATION OF THE CONTENT OF HEAVY METALS IN BONE REMAINS OF MEDIEVAL PEOPLE.....	14
<i>M. Rasulov, I. Motorina, V. Benemanski, G. Iushkov, L. Kulikov, O. Shukina, N. Malishkina.</i> POLARIZED LIGHT IRRADIATION AS A FACTOR ACCELERATING THE HEALING OF SKIN BURN INJURIES.....	22
<i>G. Sadigov.</i> STUDY OF THE EFFECT OF THE ACTIVATOR ON THE PROCESS OF ANAEROBIC FERMENTATION.....	27

SECTION II. EARTH SCIENCE. GEOGRAPHY

<i>A. Volgin, D. Volgin.</i> CONTENT OF HEAVY METAL POLLUTANTS IN ANTHROPOGENICALLY WEAKLY DISTURBED SOILS OF THE MOSCOW REGION	32
<i>E. Mitrofanov.</i> METHODS OF GEOSPATIAL ANALYSIS OF FOREST VEGETATION DEGRADATION BY HYPERSPECTRAL REMOTE SENSING DATA	41
<i>L. Rozanov.</i> TOPICAL ASPECTS OF APPLIED GEOECOLOGY	46

SECTION III. CHEMISTRY

<i>N. Vasil'ev, D. Petrenko.</i> DELOCALIZATION OF FLUORINE UNDER THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEplete THE OZONE LAYER	54
<i>P. Lozovik.</i> DETERMINATION OF TRANSPARENCY, COLORITY, AND TURBIDITY OF WATER BY INTEGRATED INTENSITY OF LIGHT ABSORPTION IN VISIBLE SPECTRUM	59
<i>D. Makarenkov, V. Nazarov.</i> FEATURES OF THE MECHANISM OF A GRANULATION OF FERMENTAL PREPARATIONS	67
<i>D. Petrenko, I. Nesterov, Yu. Yakunina, N. Novikov, N. Korsakova, N. Vasil'ev.</i> FLUORIDE IN ROADSIDE SOILS OF MOSCOW REGION	75
OUR AUTHORS.....	80

РАЗДЕЛ I. БИОЛОГИЯ

УДК 595.132(292.485)(477:41/42)

Бабич А.Г., Бабич А.А., Статкевич А.О.

*Национальный университет биоресурсов
и природопользования Украины (г. Киев)*

ФЕНОЛОГИЯ ЦИСТООБРАЗУЮЩИХ НЕМАТОД В ЗОНЕ ПОЛЕСЬЯ И ЛЕСОСТЕПИ УКРАИНЫ

A. Babich, A. Babich, S. Statkevich

*National University of Bioresources
and Nature Management of Ukraine, Kiev*

PHENOLOGY OF CYST NEMATODES IN THE POLESYE AND FOREST-STEPPE ZONES OF UKRAINE

Аннотация. Изучена фенология основных видов цистообразующих нематод за период вегетации культурных растений-хозяев. Установлена тесная корреляция интенсивности выхода личинок из цист от оптимума температуры, влажности почвы и наличия корневых выделений растений-хозяев. Обосновано влияние доминирующих абиотических факторов на продолжительность развития цистообразующих нематод. Отмечено смещение к более раннему завершению их онтогенеза при наступлении тепло-засушливой фазы климата. Уточнены сроки проведения визуального обследования фитоценозов в период появления самок на корнях растений-хозяев.

Ключевые слова: цистообразующие нематоды, фазы развития, фенология, количество генераций, растения-хозяева, абиотические факторы.

Abstract. We have studied the phenology of the main types of cyst nematodes during the vegetation period of cultural host plants. The output of the larvae from the cysts is found to strongly depend on the temperature, soil moisture, and availability of root exudates of host plants. The influence of the dominant abiotic factors on the duration of development of cyst nematodes is explained. The offset to an earlier completion of their ontogenesis upon the occurrence of heat-arid phase climate is found. The dates of visual inspection of plant communities in the period of when the females appear on the roots of host plants are specified.

Key words: cyst nematodes, development phases, phenology, number of generations, host plants, abiotic factors.

Цистообразующие нематоды – высокоспециализированные седентарные фитопаразиты корневой системы. Известны еще с прошлого столетия как одна из причин «почвоутомления». В цикле развития цистообразующих нематод выделяют такие фазы: яйцо, личинки (инвазионные второго возраста, паразитирующие – третьего и четвертого возрастов), взрослые особи: самец и самка, циста – фаза покоя. Благодаря толстым сильно пигментированным стенкам потомство нематод под оболочкой цисты остается жизнеспособным в анабиозе более 10 лет. Такая эколого-трофическая приспособленность существенно повышает потенциальные возможности выживания видов [1; 3; 4; 6; 8; 9]. Поэтому достижение полного биологическо-

го очищения почвы от цистообразующих нематод практически неосуществимо. В связи с этим необходим постоянный мониторинг за динамикой их численности для предотвращения массового накопления и высокой вредоносности.

Материалы и методы исследований

Материалом исследований были образцы растительного материала, почвы, яйца, личинки, взрослые особи, цисты нематод различных видов [2; 7]. Обследование агроценозов, отбор нематологических образцов, выделение нематод, изготовление временных и постоянных препаратов, определение видового состава нематод осуществляли в соответствии с общепринятыми методиками [2; 5; 7].

Результаты и обсуждение

В процессе длительного филогенеза произошла адаптация онтогенеза цистообразующих нематод к органогенезу культурных и диких растений-хозяев. Активизация физиологически важных жизненных процессов личинок овсяной нематоды во времени совпадала с появлением всходов яровых колосовых культур, золотистой картофельной – картофеля, а люцерновой и клеверной нематод – с началом активной вегетации многолетних трав. Нижняя граница выхода личинок из цист овсяной и клеверной нематод составляла 4,8–6,5 °С. Личинки второго возраста люцерновой и золотистой картофельной нематод отрождаются при более высоких температурах, в пределах 7,6°–9,4°С. Однако в корни восприимчивых для размножения культур, личинки всех видов начинали проникать при прогревании почвы до 9,8–10,4 °С.

Для выхода личинок из цист необходимо оптимальное сочетание температурного режима и достаточной влажности почвы. В начале вегетационного периода интенсивность отрождения личинок с цист больше зависела от температурного режима, а в летние периоды вегетации лимитирующим фактором был уровень влажности почвы. Согласно нашим

исследованиям, интенсивность выхода личинок из цист тесно коррелировала с влагообеспеченностью пахотного слоя, наиболее заселенного нематодами. Удовлетворительными для онтогенеза цистообразующих нематод следует считать запасы продуктивной влаги более 40 мм. Длительные ранневесенние и весенне-летние засухи оказывали существенное влияние на механизмы активации физиологических процессов фитонематод. Лимитирующее действие засух проявлялось в отдельные годы уже во второй половине мая, но преимущественно в летние месяцы. Снижение запасов продуктивной влаги в пахотном слое менее 20 мм существенно замедляло отрождение личинок. При дальнейшем снижении влажности почвы до 10 мм наблюдался выход из цист только единичных личинок второго возраста, а при запасах продуктивной влаги ниже 5 мм их отрождение фактически приостанавливалось.

При оптимуме температуры, влажности и наличии корневых выделений растений-хозяев интенсивность их выхода из цист достигала максимума, а при резком отклонении от оптимальных, даже одного из основных факторов, существенно замедлялась. Наиболее массово личинки выходили из цист в конце апреля, в течение мая, а во влажные годы – и в первой половине июня (рис. 1). В последующий период вегетации культур заселенность корней инвазионными личинками постепенно замедлялась, что четко прослеживалось, особенно для видов нематод с однолетней генерацией.

Подвижные червеобразные личинки второго возраста заселяли преимущественно мелкие корни. Однако встречались также в основных и даже генеративных органах. Часто корневая система пораженных растений, особенно пропашных культур, приобретала признаки «бородатости». Считаем индуцированное нематодами увеличение общей массы ризосферы не только адаптивной особенностью оптимизации питания и водопотребления пораженных растений, но и способом обеспечения удовлетворительных условий развития личинок более поздних сроков отрождения.

[illegible]

Клеверная	Апрель			Май			Июнь			Июль			Август			Сентябрь			Октябрь			Апрель		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾
		☾	☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾	☾						
				☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾				☾	☾	☾						
					☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾					
						☾		☾	☾			☾	☾	☾			☾	☾	☾					
						☾		☾	☾			☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾
							☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾				☾	☾	☾	☾	☾	☾
							☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾				☾	☾	☾	☾	☾	☾

Люцерновая	Апрель			Май			Июнь			Июль			Август			Сентябрь			Октябрь			Апрель		
	1	2	3	1	2	3	1	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾
		☾	☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾	☾	☾						
				☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾						
					☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾	☾				
						☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾	☾			
						☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾
							☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾
							☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾	☾	☾	☾
								☾	☾	☾	☾		☾	☾	☾	☾			☾	☾	☾	☾	☾	☾

[illegible]

Рис. 1. Фенология основных видов цистообразующих нематод.

Условные обозначения:

⊕ – циста, ⇨ – личинка L₂, ⇨ – личинка L₃, ⇨ – личинка L₄,
♀ – самка без яиц, ⊕ – яйцекладущая самка, ♂ – самец, (♀) – одиночные особи.

Эндопаразитический образ жизни личинок третьего и четвертого возрастов защищает их от прямого воздействия неблагоприятных абиотических факторов. Поэтому их влияние проявляется преимущественно косвенно, через физиологическое состояние растительного организма. Выделение ферментов пищеводных желез цистообразующих нематод в ткани растений обуславливает образование многоядерных клеток-синцитиев. При этом локализованные участки питания личинок-будущих самцов были меньших размеров по сравнению с синцитиями самок.

Развитие личинок второго до личинок третьего возраста продолжалось от 8 до 17 дней. Онтогенез последующих личиночных фаз длился 5-9 дней в зависимости от гидро-термических условий вегетационного периода. Через 19-28 дней со времени заселения на корнях растений-хозяев можно было визуально диагностировать седентарных самок. Для клеверной нематоды, в отличие от других видов, типичным было партеногенетическое размножение. После завершения яйцекладки внутренние органы самок отмирали, а яйца в меру созревания заполняли всю оболочку тела. Самки, белые вначале, затем становились светло-коричневыми, а со временем бурыми, на стадии цисты. Для золотистой картофельной нематоды переход от белой самки до коричневой цисты происходил с промежуточной золотистой фазой.

Продолжительность онтогенеза седентарных фитопаразитов преимущественно зависела от температурного режима почвы в период вегетации растений-хозяев. Для завершения первой и третьей генераций клеверной и люцерновой нематод (при умеренных в начале и в конце вегетационного периода среднесуточных температурах) было необходимо от 64 до 78 дней, а онтогенез второй генерации данных видов в июле-августе длился всего 44-52 дня. Аналогичная закономерность продолжительности цикла развития от абиотических факторов отмечена также для видов с однолетней генерацией. В зависимости от температурного режима, развитие овсяной нематоды со времени за-

селения всходов личинками второго возраста и до образования цист новой генерации продолжалось от 61 до 76 дней, а золотистой картофельной нематоды 48-63 дня. За вегетационный период овсяная и золотистая картофельная цистообразующие нематоды завершают одну, а клеверная и люцерновая – преимущественно три генерации.

Установлено, что при наступлении теплой и преимущественно засушливой фазы климата, отмечавшейся в последние годы, произошло смещение к более раннему завершению первой генерации на 5-7, второй – на 8-10 и третьей – на 11-12 дней от ранее установленных календарных сроков. Однако, в нынешнем 2013 году с прохладной и влажной погодой, развитие цистообразующих нематод больше соответствовало климатическим условиям конца прошлого столетия. Внесение корректирующих поправок в мониторинговую систему на метеоусловия поточного года дает возможность оптимизировать сроки проведения маршрутно-визуального обследования растений-хозяев в период массового появления самок на корнях. Картограммы распространения очагов с указанием степени заселенности растений-хозяев цистообразующими нематодами позволяют локально и дифференцированно применять защитные мероприятия.

Выводы

За период вегетации растений-хозяев овсяная и золотистая картофельная нематоды завершают одну, а люцерновая и клеверная – преимущественно три генерации. При наступлении тепло-засушливой фазы климата произошло смещение к более раннему завершению первой генерации цистообразующих нематод на 5-7, второй – 8-10 и третьей – 11-12 дней.

Мониторинг агроценозов на заселенность цистообразующими нематодами целесообразно проводить в период массового появления самок на корнях растений-хозяев. Картограммы распространенности очагов цистообразующих нематод позволяют локально применять защитные мероприятия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бабич А.Г. Вредоносность свекловичной нематоды и пути ее снижения в Правобережной лесостепи Украины ССР : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Киев, 1990. – 17 с.
2. Кирьянова Е.С., Кралль Э.Л. Паразитические нематоды растений и меры борьбы с ними. Т. 1. – Л.: Наука, 1969. – 447 с.
3. Кралль Э.Л. Биология и хозяйинно-паразитные отношения цистообразующих нематод-гетеродерид // Защита растений. – 1984. – Т. 4. – С. 114-163.
4. Матвеева М.А., Якубович Т.Н. К экологии картофельной нематоды // Свободноживущие, почвенные, энтомопатогенные и фито-нематоды. – Л. : ЗИН АН СССР, 1977. – С. 67-70.
5. Сагитов А.О., Перевертин К.А. Фитогельминтология – сельскохозяйственному производству. – Алма-Ата : Кайнар, 1987. – 183 с.
6. Скарбилович Т.С. Свекловичная нематода и меры борьбы с ней // Тр. ВИГИС. – 1960. – Т. 8. – С. 199-207.
7. Шестеперов А.А., Савотиков Ю.Ф. Карантинные фитогельминтозы // Карантинные фитогельминтозы. – М.: Колос, 1995. – 463 с.
8. Bhatti D.S., Malhan J. Effect of temperature on larval emergence from cyste of *Heterodera avenae* // Indian J. Nematol. – 1982. – Vol. 12 (№ 1). – P. 73-78.
9. Griffin G.D. Factors effecting the biology auf pathogenicity of *Heterodera schachtii* on Sugarbeet // J. Nematol. – 1988. – Bd. 20 (№ 3). – P. 396-404.

УДК-577.151.05+575.857

Дроганов Е.И.

Московский государственный областной университет

ДИЗАЙН ОЛИГОНУКЛЕОТИДНЫХ ПРАЙМЕРОВ ДЛЯ ПЦР-АМПЛИФИКАЦИИ МЕЖМИКРОСАТЕЛЛИТНЫХ ФРАГМЕНТОВ ДНК

E. Droganov

Moscow State Regional University

DESIGN OF OLIGONUCLEOTIDE PRIMERS FOR PCR-AMPLIFICATION OF INTERMICROSATELLITE DNA FRAGMENTS

Аннотация. Рассматриваются особенности дизайна олигонуклеотидных праймеров для ПЦР-исследований. Охарактеризованы такие виды анализа, которые можно осуществить с использованием ISSR- и RAPD-методов: анализ молекулярного полиморфизма ДНК, выявление индивидуальных, внутрипопуляционных или видовых особенностей наследственности. Микросателлиты с большой частотой встречаются в эукариотических геномах, а микросателлитные повторы часто используются в изучении полиморфизма ДНК. Для достижения высокоспецифичных результатов в таких исследованиях концы олигонуклеотидных праймеров необходимо закреплять с помощью селективных нуклеотидов. Достоинством данной разновидности ПЦР-анализа является то, что для создания соответствующих праймеров не требуется предварительного знания нуклеотидной последовательности исследуемой ДНК.

Ключевые слова: ПЦР, праймер, ISSR-анализ, RAPD-анализ, межмикросателлитные последовательности ДНК, молекулярный полиморфизм ДНК.

Abstract. We consider the design of oligonucleotide primers for PCR. Those types of tests are described that can be performed using ISSR and RAPD methods: molecular analysis of DNA polymorphism and detection of individual, intra-population or species peculiarities of heredity. Microsatellites are encountered with high frequency in eukaryotic genomes. Microsatellite repetitions are often used in the study of DNA polymorphism. In order to achieve highly specific results in these studies the ends of oligonucleotide primers need to be consolidated with the help of selective nucleotides. The advantage of the variety of PCR analysis is the fact that the establishment of appropriate primers does not require prior knowledge of the nucleotide sequence of the target DNA.

Key words: PCR, primer, ISSR analysis, RAPD, inter-microsatellite sequence, molecular DNA polymorphism.

Одним из наиболее важных составляющих любого ПЦР-исследования является дизайн олигонуклеотидных праймеров. Праймеры, необходимые для амплификации целевых фрагментов ДНК, можно подбирать на основе уже известной, расшифрованной последовательности ДНК изучаемого объекта или филогенетически близких ему видов. Необходимость в анализе молекулярного полиморфизма ДНК, в выявлении индивидуальных, внутрипопуляционных или видовых особенностей наследственности часто возникает помимо амплификации охарактеризованных секвенированием целевых последовательностей определенных генов, регуляторных участков ДНК и др. В этих случаях одними из самых распространенных методик ПЦР-амплификации становятся амплификация межмикросателлитных последовательностей ДНК (Inter Simple Sequence Repeats) и случайная амплификация полиморфной ДНК (RAPD, Random Amplified Polymorphic DNA).

Микросателлиты ядерной ДНК представляют собой короткие повторяющиеся фрагменты длиной от 2 до 6 пар нуклеотидов. Микросателлиты с большой частотой встречаются в эукариотических геномах и достаточно равномерно распределены по длине генома. Такие повторы часто используются в изучении полиморфизма ДНК [2]. Для ISSR-анализа применяют, как правило, один или несколько праймеров длиной 15-24 нуклеотида, состоящих из 2-4 tandemных нуклеотидных повторов, комплементарных микросателлитному участку ДНК, например: GTGTGTGTGTGTGTGTGTG, ATCATCATCATCATCATC, CACACACACACACA и др. Однако для достижения высокоспецифичных результатов 5'- или 3'-концы праймеров необходимо закреплять с помощью селективных нуклеотидов (так называемый «якорь»). В противном случае у праймера не будет определенного сайта локализации, и внутри целевой микросателлитной ДНК он будет гибридизоваться с ней случайным образом. В результате ампликоны будут синтезироваться разной длины и их невозможно будет идентифицировать на электрофореграмме. В то же время «заякоренные» праймеры позволяют амплифицировать фрагменты ДНК (как

правило, уникальные), находящиеся даже между двумя достаточно близко расположенными микросателлитными последовательностями. В результате ПЦР с такими праймерами может быть синтезировано большое число фрагментов, хорошо различимых по их молекулярной массе (рис. 1).

В ряду (1) представлена первоначальная последовательность ДНК, в которой определены две разные повторяющиеся последовательности (CA), направленные в противоположные стороны и расположенные близко друг к другу. Если праймеры были сконструированы только из повторяющихся элементов, фрагмент был бы амплифицирован, но при этом повторение его синтеза не может быть обеспечено из-за неопределенной локализации праймеров на микросателлитной последовательности. В ряду (2) показан продукт ПЦР, как результат амплификации фрагмента ДНК, заключенного между повторяющимися элементами, с 3'-закрепленных праймеров (CA)_nNN. CA является повторяющейся последовательностью, дополненной двумя нуклеотидами NNN, которые комплементарны области между повторяющимися элементами. Продукт ПЦР в ряду (3) является аналогичным результатом использования

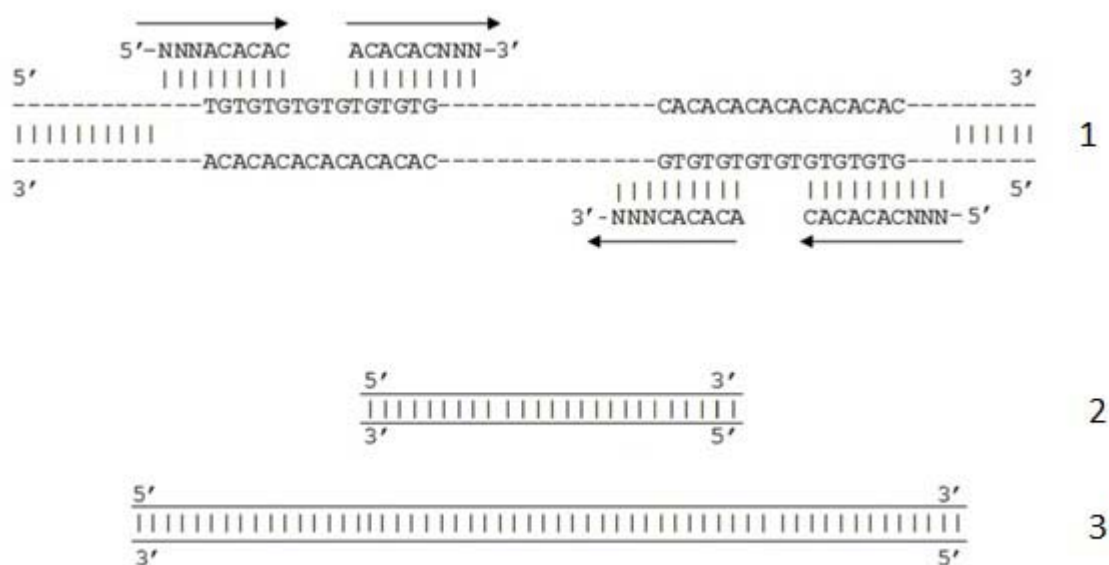


Рис. 1. Схема дизайна олигонуклеотидных праймеров для ISSR-анализа (объяснения в тексте).

праймеров с последовательностью (CA)_n, но дополненных нуклеотидами NNN по 5'-концам.

Достоинством данной разновидности ПЦР-анализа является тот факт, что для создания ISSR-маркеров не требуется предварительного знания нуклеотидной последовательности исследуемой ДНК, дизайн можно производить «вслепую», а наиболее удачные праймеры из всей подготовленной совокупности отбирать экспериментально. Кроме того, метод обладает хорошей воспроизводимостью и может быть с успехом использован для выявления межвидовой и внутривидовой генетической изменчивости, идентификации видов, популяций, линий, а в ряде случаев – и для индивидуального генотипирования [4]. В частности, для исследования внутривидового полиморфизма моллюсков нами был

разработан и протестирован ряд микросателлитных праймеров собственного дизайна. Продукты ПЦР с некоторыми из них представлены на электрофореграмме (рис. 2).

В RAPD-методе в отличие от ISSR-метода обычно используются праймеры со случайной, произвольно подобранной последовательностью из 8-15 нуклеотидов. Для дизайна таких праймеров также нет необходимости в знании конкретных нуклеотидных последовательностей. Праймеры с произвольной последовательностью должны лишь отвечать определённым требованиям по соотношению GC-пар (около 60%) и длине. Можно использовать одновременно от 1 до 5-6 праймеров в одной реакции в любом сочетании до тех пор, пока не будет достигнут требуемый объем информации о полиморфизме исследуемой совокупности препаратов ДНК [3].

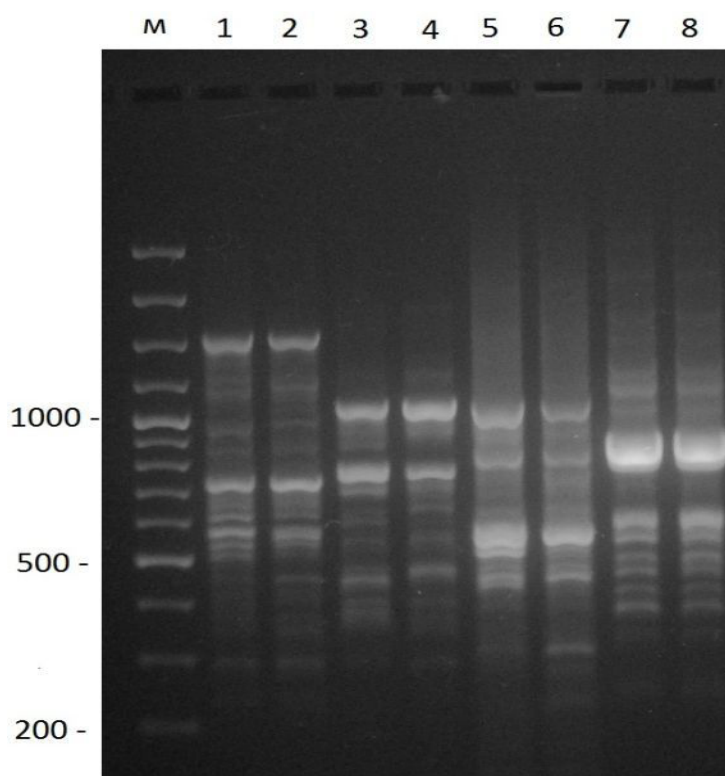


Рис. 2. Электрофореграмма продуктов ПЦР-амплификации ДНК моллюсков живородка речная, четырех разных особей: 1-8 – препараты ДНК, по два из каждой особи, использованные для ПЦР с четырьмя разными праймерами; М – маркер нуклеотидных пар; 200, 500, 1000 – размер фрагментов маркера, п.н.

RAPD-анализ может служить своеобразным экспресс-методом выявления генетического полиморфизма, что особенно актуально для малоизученных таксономических групп. Диагностические возможности RAPD-технологии успешно проиллюстрированы на многочисленных примерах описания генетического разнообразия микроорганизмов, высших растений, беспозвоночных и позвоночных животных [1]. К недостаткам метода следует отнести низкую воспроизводимость результатов, обусловленную повышенной чувствительностью к условиям реакции – качеству и активности *Taq*-полимеразы, концентрации ионов магния, соотношению концентрации праймер/матрица, температурному режиму и пр.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дорохов Д.Б., Клоке Э. Быстрая и экономичная технология RAPD анализа растительных геномов // Генетика. – 1997. – Т. 33 (№ 4). – С. 443-450.
2. Календарь Р.Н., Глазко В.И. Типы молекулярно-генетических маркеров и их применение // Физиология и биохимия культурных растений. – 2002. – Т. 34 (№4). – С. 141-156.
3. Сиволап Ю.М., Календарь Р.Н., Чеботарь С.В. Генетический полиморфизм злаковых растений при помощи ПЦР с произвольными праймерами // Цитология и Генетика. – 1994. – Т. 28. – С. 54-61.
4. Nei M. Molecular evolutionary genetics. – N.Y.: Columbia Univ. Press, 1987. – 512 p.

УДК 902.654

Ижевский П.В.¹, Панова Т.Д.², Федотов Ю.А.¹, Шейно И.Н.¹

¹Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна

²Музей-заповедник «Московский Кремль»

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КОСТНЫХ ОСТАНКАХ ЛЮДЕЙ СРЕДНЕВЕКОВЬЯ

P. Izhevskij¹, T. Panova², J. Fedotov¹, I. Sheino¹

*¹Federal State Institution A.I. Burnazyan Federal Medical
and Biophysical Center (SRC IBR), Moscow*

²State Historical-cultural Museum-preserve 'Moscow Kremlin'

INVESTIGATION OF THE CONTENT OF HEAVY METALS IN BONE REMAINS OF MEDIEVAL PEOPLE

Аннотация. Проверена гипотеза об отравлении членов семьи удельных князей Старицких и царицы Марфы Собакиной (жена Ивана Грозного) методом рентгено-флуоресцентного анализа. Исследованы костные останки княгини Ефросиньи и Евдокии Романовны Старицких, ребенка неизвестного пола 12 лет из захоронения последней, и царицы Марфы Собакиной. Для контроля исследованы костные останки современной женщины (умерла не от отравления соединениями тяжелых металлов). Гипотеза об отравлении исторических личностей не подтвердилась.

Ключевые слова: рентгено-флуоресцентный анализ, костные останки, XVI век, князя Старицкие, Марфа Собакина.

Abstract. The hypothesis is verified about poisoning the family of Feudal Prince Staritskii and Marfa Sobakina – the wife of Ivan the Terrible – by X-ray fluorescence analysis. We have studied the bone remains of Ephrosinia Staritskaya and Evdokiya Staritskaya, a 12-year-old child of unknown gender from the crypt of the latter, and Tsaritsa Marfa Sobakina. As a control, bone remains of a modern woman have been investigated, who died not from poisoning by heavy elements. The hypothesis about the poisoning of the considered historical personalities was not confirmed.

Key words: X-ray fluorescence analysis, bone remains, XVIth century, family of Prince Staritskii, Marfa Sobakina.

В российской археологической практике исследования городских средневековых грунтовых кладбищ и некрополей в храмах занимают значительное место. Но погребальный обряд, состояние останков и топография захоронений в храмах-усыпальницах древнерусских центров не часто становятся предметом дискуссии в научной периодике. Возросший в последние десятилетия XX столетия интерес к истории средневекового погребального обряда стал толчком к появлению ряда публикаций археологических данных по этим вопросам и в российской, и в европейской периодике [7; 8; 14, с. 187-223]. В них преимущественно рассматриваются вопросы, связанные с судьбами отдельных персонажей русской истории. На наш взгляд, представляют интерес данные о состоянии окружающей среды и условиях жизни в период средневековья, позволяющие, в некоторых случаях, «закрыть» отдельные белые пятна в истории России. Для этого используются такие методы анализа, как химический, спектральный, рентгено-флуоресцентный, молекулярно-генетический и некоторые другие. Все они названы здесь в той последовательности, в которой их использовали в СССР и России при исследованиях древних погребений во второй половине XX – начале XXI в.

© Ижевский П.В., Панова Т.Д., Федотов Ю.А., Шейно И.Н., 2013.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-06-00639 А «Исследование костных останков людей средневековья рентгенофлуоресцентным методом с целью определения содержания в них тяжелых металлов»).

Из данного перечня методов следует выделить те немногие исследования и публикации, проведенные для определения элементного состава костных останков людей русского средневековья. Одними из первых в России были проанализированы образцы костной ткани и волос из захоронений XVI столетия – царя Ивана IV Грозного, его сыновей Ивана и Федора и князя Михаила Скопина-Шуйского. Погребения размещаются в Архангельском соборе Московского Кремля, были вскрыты и исследованы в 1963-1964 гг. [а, с. 179-186]. Химический анализ останков удельного князя Дмитрия Шемяки (он погиб в 1453 г.) позволил выявить причину его смерти – отравление мышьяком [13, с. 210-217]. В результате атомно-абсорбционного спектрального анализа были обнаружены высокие концентрации ртути в тесьме волосника¹, обрывке савана и в кости скелета великой княгини Елены Глинской (мать Ивана Грозного). Содержание яда в исследованных тканях составило: 55 мкг/г (тесьма), 3 мкг/г (саван) и 0,36 мкг/г (кость) [5].

Следует признать редкость подобных исследований, в том числе в мировой археологической практике, особенно костных и иных (мышечной ткани, волос) останков известных исторических лиц, а также рядовых жителей русских средневековых городов. Все случаи, когда различными методами изучали микроэлементный состав останков людей прошлого, связаны с некрополем русских великих княгинь и цариц из Вознесенского монастыря в Московском Кремле (функционировал с XV до начала XVIII века) [6]. Такие исследования осуществляются наряду с ранее проведенными антропологическими и генетическими изысканиями, работами по восстановлению облика людей по черепам, с реставрацией погребальных одежд, изучением палеографии надписей на крышках белокаменных саркофагов, разработкой биографических очерков об усопших. В 2013 г. благодаря гранту РФФИ появилась дополнительная возможность изучить уникальные костные останки исторических женщин XVI

века (русских удельных княгинь и царицы), чтобы детектировать в них тяжелые металлы как возможную причину их гибели. Последнее и составило цель данной работы. Задачи исследования заключались в получении и анализе спектров элементного состава материальных образцов:

- костных останков исторических личностей XVI в. – русских удельных княгинь и цариц;
- сухих остатков мягких тканей («тлен») и погребальных одежд («шелк») тех же исторических личностей XVI в.;
- фрагментов костной ткани трупа погибшей в 2013 г. женщины сопоставимого с историческими личностями возраста.

Материалы и метод исследования. Исследованные образцы – это костные останки удельных княгинь Ефросинии и Евдокии Романовны Старицких, ребенка неизвестного пола в возрасте около 12 лет из саркофага Евдокии Романовны, и кость царицы Марфы Собакиной (все из некрополя в Московском Кремле). В письменных источниках русского средневековья сохранились сведения об отравлении как причине гибели первых трех из них. Ранняя смерть царицы Марфы также вызывала предположения о том, что она не была естественной.

Для исключения предположения о возможности поступления в костную ткань тяжелых металлов из мягких тканей, грунта и материала саркофага, был проведен анализ проб, взятых с места захоронения. В качестве контроля использовано сопоставимое количество образцов костной ткани взятой из трупа погибшей (не от отравления тяжелыми металлами) в 2013 г. женщины. Количество проанализированной нами костной ткани составляло не менее 3-х образцов от каждого скелета. Для анализа брали фрагменты плоских губчатых костей: ребер, грудины и подвздошной кости. Кроме этого, анализировали сухие остатки мягких тканей (тлен) и погребальных одежд (шелк).

Детектирование тяжелых металлов в останках проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью

¹ волосник – женский головной убор

установки «Х-арт М» (производства ООО «Комита», г. Санкт-Петербург), для которой нами разработаны методики измерения образцов и первоначальной обработки полученных данных [11]. Установка «Х-Арт М» – универсальный рентгено-флуоресцентный энергодисперсионный анализатор, предназначенный для экспресс-анализа химического состава различных объектов [9]. Установка позволяет одновременно («на воздухе») анализировать элементы в диапазоне от магния до урана. Характерный порог обнаружения составляет $10^{-4}\%$. Все элементы, включая некоторые редкоземельные, анализируются по К-сериям характеристического излучения.

Анализатор особенно эффективен в тех случаях, когда объект или эталон должен быть сохранен. Это приобретает особую важность при исследовании археологических образцов. Опыт применения «Х-Арт М» показал его пригодность для анализа произведений искусства, реставрации и археометрии¹ [4; 10], а также в криминалистике и судебно-медицинской экспертизе (анализ следовых количеств при переносе вещества от одного к другому, костных тканей и др. [3]), что обусловило выбор нами данного аппарата. Подбор режима измерения образцов на установке «Х-арт М» определяется комбинацией нескольких параметров детектирующей системы:

- током, подаваемом на анод рентгеновской трубки (Ia);
- напряжением между катодом и анодом рентгеновской трубки (U);
- временем измерения (набора спектра);
- геометрией пучка;
- фильтрацией пучка.

Ток, подаваемый на анод рентгеновской трубки («анодный ток»), определяет поток электронов между анодом и катодом. Он косвенно определяет величину потока получаемых квантов рентгеновского излучения. Чем выше анодный ток, тем больше мощность рентгеновского излучения. Напряжение определяет энергию электронов, двигающихся в зазоре между анодом и катодом и, как следствие, максимальную энергию квантов

рентгеновского излучения. Время измерения, наравне с величиной анодного тока трубки, определяет число событий, фиксируемое детектирующей системой. Геометрия пучка определяется величиной диафрагмы пучка и задаёт рабочую область анализатора. Система фильтрации обеспечивает отсечение низкоэнергетических квантов рентгеновского излучения.

Для увеличения общего выхода квантов нами выбран режим «без фильтрации». Для увеличения попадания исследуемого материала в рабочую область детектирующей системы была выбрана широкая геометрия пучка. Регистрация наиболее интересных элементов производилась по их L β -линиям. В частности, L α -линии ртути и свинца находятся в диапазоне, близком к 10 КэВ. Рабочее напряжение на трубке при проведении измерений выбрано 20 КэВ. Проводился подбор оптимального режима измерений для визуализации пиков тяжелых элементов. Параметрами оптимизации были «время набора спектра» и «величина анодного тока». Режимы измерений варьировали для разных образцов и разных положений каждого образца. В результате было выбрано оптимальное время измерения – 600 сек. В целях радиационной безопасности во время «набора спектра» сотрудник выходит из лабораторного помещения.

Перед началом измерений рентгеновская трубка прогревалась и проводилась калибровка по K α 1-линиям алюминия и меди. Оптимальным анодным током выбрано 20 мкА, что обеспечивает, вместе со временем измерения 600 сек., достаточную статистику набираемого спектра и не наносит ущерба проводящему измерение сотруднику. Лишь при исследовании костных останков царицы Марфы, в качестве исключения (для проверки гипотезы об её отравлении), величина анодного тока составила 40 мкА. Образцы перед измерением протирались спиртом или заворачивались в поликарбонатную плёнку в 2 слоя и помещались сверху на измерительный блок анализатора так, чтобы расстояние между образцом и детектором было

¹ анализ древностей

минимальным (рис. 1а). Положение образца контролировалось с помощью монитора так, чтобы образец занимал всю область широкой геометрии пучка (большой пунктирный круг на экране монитора). Положение образца на анализаторе фиксировалось с помощью фотоснимков измерительного блока и экрана монитора (рис. 1б).

Само измерение производится в последовательности: выставляется режим измерения, запускается набор спектра сотрудник выходит из лабораторного помещения на время измерения. По окончании набора спектра определяются возможные пики, выставляются маркеры элементов и квантили пиков. Значения числа событий в максимуме интересующих пиков, а также площадь пиков за вычетом линейного фона, записываются в файл Excel, где проводится усреднение в случае нескольких измерений одной позиции и оценка статистического отклонения. Показано, что все рассмотренные моменты удовлетворяют заявленным выше критериям оптимального режима измерений, а также безопасности проводящего их сотрудника. Проверена воспроизводимость результатов измерений. Показано, что качество получае-

мого результата зависит в основном от точности попадания образца в рабочую область детектирующей системы.

Результаты исследования. Проанализированные костные останки царицы Марфы (умерла 13 ноября 1571; «большое» ребро, «малое» ребро, грудина), удельной княгини Евдокии Романовны Старицкой (умерла 9 октября 1569 г.; грудина, «малое» ребро), Ефросинии Старицкой (умерла 20 октября 1569 г.; большое ребро, малое ребро, подвздошная кость) и ребенка 12 лет (умер 20 октября 1569 г.; малое ребро). Образцы и режимы измерений приведены в табл. 1.

Для контроля исследованы костные останки и соскоб соединительной ткани (кости таза, малое и большое ребро, грудина) женщины возраста 39 лет, скончавшейся в мае 2013 г. Также исследованы шелк и тлен из захоронений княгини Ефросиньи Старицкой и царицы Марфы Собакиной, а также из захоронений Елены Глинской и захоронения Пн. 47 (контроль). Сводные результаты представлены в табл. 2.

Из рассмотрения были исключены результаты тех измерений, при которых основная часть исследуемого образца не попала в



1а



1б

Рис. 1. Положение для измерения костных останков:

1а - Размещение образца на измерительном блоке анализатора X-art M,
1б - Подгонка положения образца для охвата всей рабочей области анализатора.

Таблица 1

Образцы исторических личностей и режимы измерений

Кость	Грудина				Малое ребро				Большое ребро				Кость таза			
Параметр	I mkA	t sek	Measu- rement	Тяжёлые металлы	I mkA	t sek	Measu- rement	Тяжёлые металлы	I mkA	t sek	Measu- rement	Тяжёлые металлы	I mkA	t sek	Measu- rement	Тяжёлые металлы
Ребёнок (Старицкие)					20	600	3(точка)	Zn, Pb, Sr								
					10	120	3(крестик)	Zn, Pb, Sr								
					15	120	3(крестик)	Zn, Pb, Sr								
					20	600	3(крестик)	Zn, Pb, Sr								
Ефросинья Старицкая					20	600	2	Zn, Cu, Sr, Mn	20	600	5	Zn, Cu, Sr, Mn (Pb, Hg)	20	600	2	Cu, Br, Sr (Pb, Hg)
Евдокия Старицкая	20	600	2(вып. часть)	Zn, Cu, Sr, Mn, Pb (Hg)	20	600	1(точка)	Zn, Cu, Sr, Mn, Pb (Hg)								
	20	600	2(вогн. часть)	Zn, Cu, Sr, Mn, Pb	20	600	1(край)	(Pb, Zn, Sr)								
Марфа	20	600	1(вогн. часть)	Zn, Cu, Sr, Pb (Hg)	20	600	2	Zn, Cu, Sr, Mn, Pb (Hg)	40	600	2 (край ребра)	Zn, Cu, Sr, Pb (Hg)				
	20	600	3(вып. часть)	Zn, Cu, Sr, Pb (Hg)	20	60	1									
	40	1000	3(вып. часть)	Zn, Cu, Sr, Pb (Mn, Hg)												

рабочий объем анализатора. Во всех образцах не обнаружено пиков, соответствующих L_{α} -линиям ртути и K_{α} -линиям мышьяка. L_{α} -линии сурьмы выделить не представляется возможным из-за близости пика, соответствующего K_{α} -линии кальция. Пики, соответствующие L_{α} -линиям свинца и, возможно, K_{α} -линии марганца, обнаружены в останках царицы Марфы, Евдокии Старицкой и отрока. В образцах Ефросиньи Старицкой и современной женщины пиков свинца не обнаружено. Во всех образцах обнаружены пики, соответствующие линиям кальция, цинка, меди, железа и стронция, что соответствует составу нормальной костной ткани.

Выводы. Гипотеза об отравлении указанных выше исторических личностей соединениями ртути, мышьяком или сурьмой не подтвердилась. Исследование подтвердило результаты предшествующего исследования костных останков царицы Марфы Собакиной, показав отсутствие в них ядовитых металлов [2]. Наличие пиков, соответствующих L_{α} -линиям свинца свидетельствует о нако-

плении соединений свинца в костной ткани, возможно, как результат использования свинцовых белил в косметических целях или лекарств на основе этого металла.

Для количественного анализа состава костных останков с использованием РФА необходимо решить ряд расчетно-теоретических задач. Это задачи разделения близко расположенных линий, а также вопросы, связанные с учетом событий регистрируемого рассеянного тормозного излучения и стандартизацией положения образцов в рабочей области анализатора. Полученные данные в дальнейшем обрабатываются для получения количественного определения элементного состава образцов для возможности сравнения с результатами других исследований. Опыт проведенных измерений полезен не только для применения в археологии и антропологии, но и может быть применен при проведении исследований пространственно-временных распределений элементов для доз саплиментарной терапии онкологических заболеваний [12].

Таблица 2

**Результаты измерений костных останков исторических личностей
и тканей из их захоронений и современной женщины (широкая геометрия без фильгра, напряжение на трубке 20 кВ)**

Проба мг/мл	Ca K _α		Fe K _α (n: 284-320)				Hg L _α (n: 471-481)				Pb L _α (n: 489-519)			
	I peak	%	lw/lbg peak	Sw/lbg	%	S/n	lw/lbg peak	Sw/lbg	%	S/n	lw/lbg peak	Sw/lbg	%	S/n
Царица Марфа, большое ребро, край, изм 1	30172	0,58	11603	156479	0,25	4229,16	79	282	5,95	25,64	382	4734	1,45	152,71
Царица Марфа, большое ребро, край 2, изм 1	1827	2,34	112	1409	2,66	38,08	39	130	8,77	11,82	122	1656	2,46	53,42
Царица Марфа, малое ребро, изм 1	24	20,41	11	91	10,48	2,46	9	31	17,96	2,82	8	55	13,48	1,77
Царица Марфа, малое ребро, изм 2	6878	1,21	923	11883	0,92	321,16	21	80	11,18	7,27	57	831	3,47	26,81
Царица Марфа, малое ребро, изм 3	89	10,60	19	264	6,15	7,14	8	17	24,25	1,55	14	88	10,66	2,84
Царица Марфа, грудина, вогнутая часть, край, изм 1	48910	0,45	4712	52542	0,44	1420,05	28	121	9,09	11,00	689	9312	1,04	300,39
Царица Марфа, грудина, выпуклая часть, изм 1	45477	0,47	1021	13257	0,87	358,30	23	162	7,86	14,73	281	3398	1,72	109,61
Царица Марфа, грудина, выпуклая часть, изм 2	61244	0,40	652	8586	1,08	232,05	46	143	8,36	13,00	266	3483	1,69	112,35
Царица Марфа, грудина, выпуклая часть, изм 3	64178	0,39	1113	14992	0,82	405,19	94	318	5,61	28,91	246	2922	1,85	94,26
Царица Марфа, грудина, выпуклая часть, изм 4	126877	0,28	2518	33246	0,55	898,54	85	303	5,74	27,55	397	5250	1,38	169,35
Евдокия, грудина, вогнутая сторона, изм 1	71184	0,37	2216	28360	0,59	766,49	75	195	7,16	17,73	1091	15496	0,80	499,87
Евдокия, грудина, вогнутая сторона, изм 2	67795	0,38	2911	39371	0,50	1064,08	37	106	9,71	9,64	1007	12904	0,88	416,26
Евдокия, грудина, выпуклая сторона (крестик), изм 1	66390	0,39	2152	28713	0,59	776,03	76	164	7,81	14,91	949	12461	0,90	401,97
Евдокия, грудина, выпуклая сторона (точка), изм 1	64487	0,39	1634	21692	0,68	586,27	71	142	8,39	12,91	702	9490	1,03	306,13
Евдокия, ребро 1, край стыка с грудной	257	6,24	13	161	7,88	4,35	6	32	17,68	2,91	7	61	12,80	1,97
Евдокия, ребро 1, середина (пятно) (кружок)	33069	0,55	808	10407	0,98	281,27	40	111	9,49	10,09	349	4752	1,45	153,29
Ефросинья, кость таза, изм 1	10284	0,99	589	7324	1,17	197,95	0	0	-	0,00	42	311	5,67	10,03
Ефросинья, кость таза, изм 2	13000	0,88	564	6511	1,24	175,97	37	55	13,48	5,00	61	710	3,75	22,90
Ефросинья, ребро 1, изм 1	39216	0,50	1629	20227	0,70	546,68	42	103	9,85	9,36	66	646	3,93	20,84
Ефросинья, ребро 1, изм 2	35606	0,53	1135	13393	0,86	361,97	8	35	16,90	3,18	82	793	3,55	25,58
Ефросинья, ребро 2, изм 1	58810	0,41	2550	34422	0,54	930,32	44	174	7,58	15,82	84	822	3,49	26,52
Ефросинья, ребро 2, изм 2	48884	0,45	2238	30090	0,58	813,24	51	188	7,29	17,09	101	933	3,27	30,10
Ефросинья, ребро 2, изм 3	47358	0,46	2761	37474	0,52	1012,81	28	127	8,87	11,55	101	1261	2,82	40,68
Ефросинья, ребро 2, изм 4	31267	0,57	1817	23915	0,65	646,35	27	114	9,37	10,36	77	740	3,68	23,87
Ребенок, ребро, крестик, изм 1	41540	0,49	3047	40813	0,49	1103,05	43	180	7,45	16,36	350	4961	1,42	160,03
Ребенок, ребро, крестик, изм 2	41479	0,49	3095	41051	0,49	1109,49	21	51	14,00	4,64	403	5051	1,41	162,94
Ребенок, ребро, крестик, изм 3	36952	0,52	2617	34773	0,54	939,81	25	133	8,67	12,09	355	4743	1,45	153,00
Ребенок, ребро, изм 1	10360	0,98	818	10792	0,96	291,68	14	26	19,61	2,36	92	1122	2,99	36,19
Ребенок, ребро, изм 2	10484	0,98	858	10950	0,96	295,95	9	21	21,82	1,91	85	865	3,40	27,90

Проба мг/мл	Ca K _α		FeK _α (n: 284-320)				HgL _α (n: 471-481)				PbL _α (n: 489-519)			
	I peak	%	lw/lbg peak	Sw/lbg	%	S/n	lw/lbg peak	Sw/lbg	%	S/n	lw/lbg peak	Sw/lbg	%	S/n
Ребенок, ребро, изм 3	10571	0,97	819	10944	0,96	295,78	12	29	18,57	2,64	94	1129	2,98	36,42
Ребенок, ребро, изм 1	11805	0,92	935	11867	0,92	320,73	27	78	11,32	7,09	79	1102	3,01	35,55
Ребенок, ребро, изм 2	11581	0,93	933	12089	0,91	326,73	9	41	15,62	3,73	95	1040	3,10	33,55
Ребенок, ребро, изм 3	11598	0,93	911	12267	0,90	331,54	23	52	13,87	4,73	80	1099	3,02	35,45
Ребенок, ребро, изм 1	63096	0,40	4901	66776	0,39	1804,76	46	184	7,37	16,73	434	6241	1,27	201,32
Ребенок, ребро, изм 2	63775	0,40	4984	67391	0,39	1821,38	56	144	8,33	13,09	490	5882	1,30	189,74
Ребенок, ребро, изм 3	64987	0,39	5075	68266	0,38	1845,03	35	226	6,65	20,55	471	6330	1,26	204,19
Ребенок, ребро, слом, изм 1	6804	1,21	286	3317	1,74	89,65	19	44	15,08	4,00	63	731	3,70	23,58
Женщина 39 лет, грудина, изм 1	2574	1,97	395	5384	1,36	145,51	21	71	11,87	6,45	78	268	6,11	8,65
Женщина 39 лет, грудина, изм 2	2750	1,91	425	6586	1,23	178,00	40	201	7,05	18,27	112	1604	2,50	51,74
Женщина 39 лет, ребро 1, изм 1	36790	0,52	251	4054	1,57	109,57	48	131	8,74	11,91	26	199	7,09	6,42
Женщина 39 лет, ребро 1, изм 2	35416	0,53	336	4645	1,47	125,54	84	165	7,78	15,00	31	406	4,96	13,10
Женщина 39 лет, ребро 1, изм 3	39230	0,50	208	3167	1,78	85,59	16	111	9,49	10,09	121	712	3,75	22,97
Женщина 39 лет, соскоб мяса, изм 1	3364	1,72	714	11173	0,95	301,97	35	72	11,79	6,55	138	957	3,23	30,87
Женщина 39 лет, таз, вогнутая часть, изм 1	18965	0,73	695	10410	0,98	281,35	45	119	9,17	10,82	93	537	4,32	17,32
Женщина 39 лет, таз, вогнутая часть, изм 2 изм 1	7307	1,17	832	11956	0,91	323,14	77	210	6,90	19,09	81	354	5,31	11,42
Женщина 39 лет, таз, вогнутая часть, изм 2 изм 2	7296	1,17	816	12131	0,91	327,86	73	170	7,67	15,45	58	563	4,21	18,16
Женщина 39 лет, таз, вогнутая часть, изм 2 изм 3	7408	1,16	829	12076	0,91	326,38	66	111	9,49	10,09	81	566	4,20	18,26
Женщина 39 лет, таз, вогнутая часть, изм 3	32942	0,55	360	4923	1,43	133,05	53	162	7,86	14,73	73	934	3,27	30,13
Женщина 39 лет, таз, пологая часть, изм 1	47349	0,46	179	2932	1,85	79,24	16	69	12,04	6,27	60	415	4,91	13,39
Женщина 39 лет, таз, пологая часть, изм 2	45903	0,47	389	6219	1,27	168,08	27	110	9,53	10,00	65	573	4,18	18,48
Женщина 39 лет, таз, пологая часть, изм 3	58185	0,41	234	3821	1,62	103,27	53	99	10,05	9,00	102	540	4,30	17,42
Женщина 39 лет, таз, скол кости, изм 1	36136	0,53	249	4108	1,56	111,03	23	109	9,58	9,91	69	344	5,39	11,10
Женщина 39 лет, таз, скол кости, изм 2	36356	0,52	264	3899	1,60	105,38	81	260	6,20	23,64	33	343	5,40	11,06
Женщина 39 лет, таз, скол кости, изм 3	39474	0,50	390	5728	1,32	154,81	27	162	7,86	14,73	110	654	3,91	21,10
Елена Глинская, шёлк	7266	1,17	3600	57757	0,42	1561,00	42	180	7,45	16,36	105	552	4,26	17,81
Ефросинья Старицкая, шёлк	6008	1,29	2905	44205	0,48	1194,73	24	69	12,04	6,27	10	74	11,62	2,39
Ефросинья Старицкая, шёлк («сбой»)	3739	1,64	1775	28477	0,59	769,65	20	65	12,40	5,91	33	278	6,00	8,97
Марфа Собакина, шёлк с тленом	16320	0,78	1510	23987	0,65	648,30	27	156	8,01	14,18	110	944	3,25	30,45
Шёлк, захоронение пн. 47	9835	1,01	7520	92397	0,33	2497,22	43	71	11,87	6,45	179	1692	2,43	54,58

ЛИТЕРАТУРА:

1. Антропологическая реконструкция и проблемы палеоэтнографии: сборник памяти М.М. Герасимова. – М.: Наука, 1973. – 196 с.
2. Воронова Н.В., Панова Т.Д. «Наветом и отравами царицу изведоша ...» // Наука в России. – 1998. – № 3. – С. 156-166.
3. Криминалистика–наукаточная//ОружиеРоссии: информационное агентство [сайт]. – URL: www.arms-expo.ru/site.xp/049051124054057056056.html (дата обращения: 02.12.2013 г.)
4. Кудряшов В.И., Парфенов В.А., Серебряков А.С. Применение рентгено-флуоресцентного анализатора для контроля лазерной очистки в реставрации // Оптический журнал. – 2010. – Т. 77 (№ 8). – С. 8-12.
5. Макаренко Т.Ф., Панова Т.Д. Вернее яда средства нет // Наука в России. – 2000. – № 2. – С. 85-90.
6. Макаренко Т.Ф. Метод спектрального анализа человеческих останков // Некрополь русских великих княгинь и цариц в Вознесенском монастыре Московского Кремля. Т. 1.: История усыпальницы и методика исследований захоронений. – М.:, 2009. – С. 191-193.
7. Панова Т.Д. Христианская символика в городском погребальном обряде Руси (XI-XVI вв.) // *Russia mediaevalis*. – 1998. – Т. IX. 1. – С. 54-77.
8. Панова Т.Д. Каменные гробы в погребальном обряде русского средневековья (XI-XVI вв.) // *Russia mediaevalis*. – Т. X. 1. – С. 156-166.
9. Рентгенофлуоресцентный анализатор X-Арт М / ЗАО «Комита» [сайт]. – URL: <http://www.x-art.comita.ru/main.html#X-Art> М (дата обращения: 02.12.2013 г.)
10. Серебряков А.С. Новый подход к исследованию многослойной структуры художественных работ // Реликвия. – 2008. – № 18. – С. 26-27.
11. Федотов Ю.А. Метод рентгенофлуоресцентного анализа гадолия и висмута в биологических тканях / Ю.А. Федотов, В.Н. Кулаков, В.Ф. Хохлов и др. // Научная сессия МИФИ. Аннотации докладов. Т. 1. Ядерная физика и энергетика. – М.: НИЯУ МИФИ, 2009. – С. 130.
12. Хохлов В.Ф. Способ фотон-захватной терапии опухолей / В.Ф. Хохлов, В.Н. Кулаков, И.Н. Шейно и др. – [Патент РФ № 2270045, 2004].
13. Янин В.Л. Некрополь Новгородского Софийского собора. – М.: Наука, 1988. – 237 с.
14. Panova T.D. Au Royaume de la mort les rites funéraires urbains en Russie (XI-XVI s.). – Paris: De Boccard, 2009. – 278 p.

УДК 616-001.17 - 085.831

**Расулов М.М., Моторина И.Г., Бенеманский В.В., Юшков Г.Г.,
Куликов Л.К., Щукина О.Г., Малышкина Н.А.**

*Государственный научный центр РФ ГНИИ химии
и технологии элементоорганических соединений (г. Москва)*

ПОЛЯРИЗОВАННОЕ СВЕТОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ КАК ФАКТОР УСКОРЕНИЯ ЗАЖИВЛЕНИЯ ОЖОГОВ КОЖИ

**M. Rasulov, I. Motorina, V. Benemanski, G. Iushkov,
L. Kulikov, O. Shukina, N. Malishkina**

*Federal State Unitary Enterprise 'State Order-of-the-Red-Banner-of-Labor-Awarded
Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds'
(SRICTOEC) (Moscow, Russia)*

POLARIZED LIGHT IRRADIATION AS A FACTOR ACCELERATING THE HEALING OF SKIN BURN INJURIES

Аннотация. Публикуются данные об эффективности процессов заживления термической раны в условиях эксперимента на кроликах с применением аппарата светолечения «Биоптрон». Проведен анализ результатов морфологического и планиметрического исследований в период от 5 до 15 суток после нанесения ран. Выявлено, что ранозаживление в условиях светолечения с применением аппарата протекает интенсивней. При этом достоверно уменьшается воспалительный отёк, быстрее и более упорядочено происходит развитие коллагеновых волокон соединительной ткани и неоангиогенез. Делается заключение о целесообразности физиотерапевтических приемов в лечении ран.

Ключевые слова: хронические раны, физиотерапия, поляризованный свет.

Abstract. We report the experimental data on the efficiency of the healing of thermal injuries on rabbits with use of a Bioptron phototherapy device. The results of morphological and planimetric studies during 5 to 15 days after wounding are analyzed. It is found that the injuries are healed more intensively in the case of light therapy using the device: the inflammatory edema decreases, and collagen fibers of the connective tissue and neoangiogenesis are developed in a quicker and more ordered manner. The conclusion is made about expediency of physiotherapy in the treatment of injuries.

Key words: chronic injuries, physiotherapy.

Лечение длительно незаживающих ран остается одной из актуальнейших проблем практической медицины в целом, объединяя в себе хирургические, консервативные и физиотерапевтические методы [2; 5]. Последние привлекают все большее внимание отчетливой эффективностью применения, что стимулирует работы по оценке получаемого эффекта и обоснованию механизмов ускорения заживления [6; 10]. Небезынтересными при этом остаются структурные изменения в месте раневого повреждения как объективные свидетельства процессов заживления. Характерными морфологическими признаками перехода острого раневого воспаления в хронический, являются миграция в рану мононуклеарных клеток с параллельным уменьшением гранулоцитарных [4], наличие в ране мозаично рассеянных микроабсцессов, микрофлегмон и очагов некроза, появление плазматических клеток Унны, которые не встречаются при нормальном течении заживления [3]. Биофизические приемы могут существенно влиять на динамику регенерации [8; 14]. Поэтому целью настоящего исследования явилась оценка ранозаживляющего эффекта поляризованного светового облу-

чения на заживление ожоговой раны в эксперименте, для использования в формировании программы рациональной физиотерапии.

Исследования выполнены на 28 кроликах серой масти, массой 3600 ± 150 г, находившихся в стандартных условиях содержания при свободном доступе к воде и корму. Рану наносили прибором «аппарат для ожога тепловым излучением», температура обжигающей поверхности на выбритую кожу боковой поверхности тела 800° , время контакта 3 сек., размер раны 24 см^2 , наркоз тиопенталовый (2-4 мл 0,1% раствора внутривенно). Все работы проводились в соответствии с существующими требованиями [1; 7; 13].

Светолечение начинали с пятого дня после нанесения раны. Для облучения использовали аппарат «Биоптрон компакт», непрерывно излучающий пучок поляризованного света с длиной волны 480-3400 нм; расстояние от торца излучателя до раны составляло 5 см, мощность излучения равнялась 20 Вт. Количество сеансов облучения за период лечения равнялось 10. При этом время облучения в каждом из сеансов распределялось следующим образом: 1 сеанс – 5 мин; 2 сеанс – 6 мин; 3 сеанс – 7 мин; 4 сеанс – 8 мин; 5 сеанс – 9 мин; 6, 7, 8, 9 и 10 сеансы – по 10 мин. Одновременно был использован интактный и позитивный контроль.

Образцы тканей для морфологического исследования брали из пограничной области. Материал фиксировали в 10% растворе нейтрального формалина, проводили через спирты, заключали в парафин и воск, готовили срезы толщиной 5-7 мкм, окрашивали их гематоксилин-эозином и по Ван Гизону. По качественным характеристикам оценивали воспалительный процесс: степень деструкции клеток в очаге воспаления, отек, ростовую активность эпидермиса, направление коллагеновых волокон, наличие плазматических клеток, фибробластов, и документировали микроснимками. С целью определения площади и скорости уменьшения плоскостных ран, измеряли площадь раны [2]. Регистрацию показателей проводили непосредственно перед началом и в день окончания

лечения. Продолжительность терапии с использованием любого из приемов – 10 дней. Данные обрабатывались статистически.

Результаты и их обсуждение. После моделирования раны в эпидермисе и дерме на пятые сутки регистрировались деструктивные процессы с воспалительным отеком. Поверхность раны была покрыта гнойно-некротическими массами. Базальная поверхность эпидермиса выглядела сглаженной, набухание проявлялось и в клетках волосяных фолликулов и сальных железах, коллагеновые волокна с явлениями отека и разрушения. В дерме – полнокровие капилляров с краевым стоянием лейкоцитов с преобладанием нейтрофилов (до 80%), которые мигрировали в ткань, образуя очаговые скопления и микроабсцессы. На периферии зоны воспаления зачатки формирования грануляционной ткани. Воспалительный отек и лейкоцитарная инфильтрация распространялись в дерму на большую глубину.

При спонтанном заживлении (без лечения) в группе контроля ($n=14$), на 10 сутки образовался выраженный бесструктурный струп, отграниченный от дермы пластом гистиолейкоцитарных клеток и некротическими массами с краевым вялотекущим ростом эпидермиса. В дерме сохранялись очаги скопления нейтрофилов с появлением плазматических клеток. По периферии зоны воспаления видны редкие очаги грануляционной ткани с небольшим количеством микроабсцессов. Сосочки и гребешки сглажены, коллагеновые волокна отека, расположены хаотично. Волосяные фолликулы и сальные железы в состоянии выраженных дегенеративных изменений. Таким образом, спонтанное заживление ДНР развивалось относительно медленно.

В группе кроликов ($n=14$), леченых с помощью аппарата «Биоптрон», на десятые сутки наблюдения отмечен малодифференцированный струп, отграниченный от дермы гистиолейкоцитарным инфильтратом, состоящим на 70% из нейтрофилов, 30% – из лимфоцитов и макрофагов. По краям раны умеренная пролиферация эпидермиса. Вос-

палительный отек в дерме уменьшился, хотя видны концентрические вакуоли средних размеров (с гиалиноподобным содержимым). В сосочковой зоне дермы коллагеновые волокна были расположены беспорядочно и рыхло. Вблизи раны волосные фолликулы и

сальные железы восстановили характерную структуру (рис. 1). Это значит, что особенности раневого процесса в условиях лечения аппаратом «Биоптрон» заключались в снижении воспалительного отека, уменьшении миграции в очаг лейкоцитов и увеличении

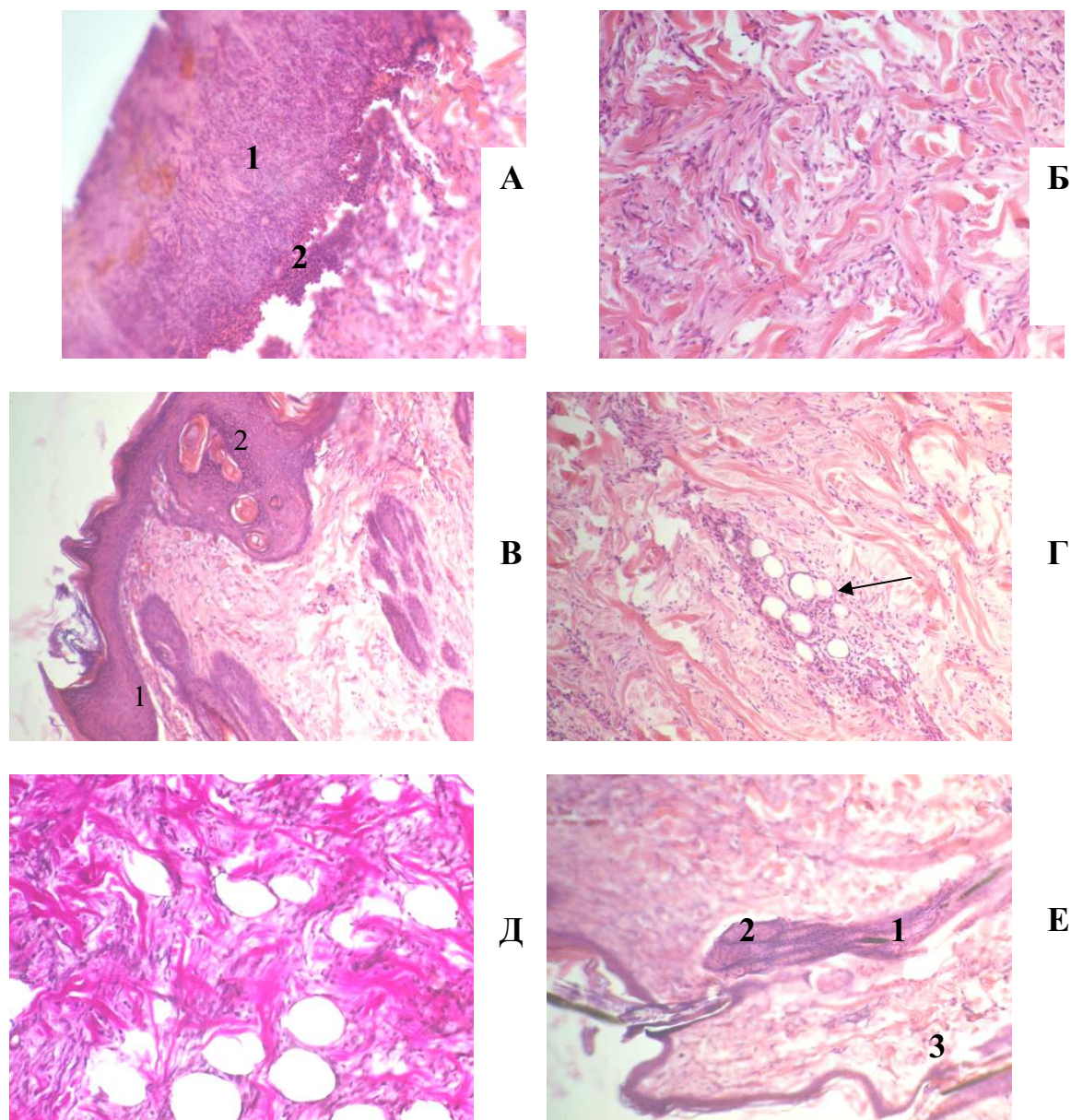


Рис. Раневая поверхность кожи кролика после термического ожога и с 5-х суток в течение 10 дней облученная поляризованным светом (аппарат «Биоптрон»). А- центр раны: выраженная полоска струпа (1) и гистио-лейкоцитарный инфильтрат (2). Б - сосочковая зона дермы: пучки коллагеновых волокон расположены беспорядочно, рыхло. В - эпидермис на границе с раной: активная пролиферация эпидермиса (1), наличие округлых вакуолей с гиалиноподобным содержимым (2). Г и Д - дерма: концентрические вакуоли. Е - участок кожи вблизи раны: волосные фолликулы (1) и сальные железы (2) в пределах контроля, дерма с явлениями отёчности (3). А, Б, В, Г и Е – окраска гематоксилин - эозином; Д - пикрофуксином.

Таблица

Динамика сокращения раневой поверхности в разных условиях

Срок наблюдения	Спонтанное заживление		группа Биоптрон	
	S, см ²	Y, %	S, см ²	Y, %
До лечения	21,4±0,05	0	21,3±0,04	0
5 сутки	21,7±0,06	0	21,4±0,04	0
15 сутки	21,3±0,04	1,84±0,02	20,7±0,02*	3,27±0,03*

Примечание: * - $p < 0,05$ по сравнению с контролем

количества макрофагов. Однако энергии поляризованного света оказалось недостаточно для купирования процессов деструкции тканевых структур, что проявилось в сохранении выраженного гистиолейкоцитарного инфильтрата, наличия вакуолей, плазматических клеток.

Планиметрическое исследование отразило динамику заживления ран при лечении с помощью фототерапии. Полученные данные приведены в табл. По каждой серии эксперимента приведены два показателя: площадь раневой поверхности (S см²) и % сокращения площади раны (Y_t %) на определённый срок лечения. Видно, что спонтанное заживление раны проходило медленно, динамика сокращения площади составила 1,84%. Использование метода светолечения ускорило процесс регенерации. При лечении поляризованным светом – лампой «Биоптрон», регенерация составила 3,27%, что почти вдвое больше, чем среди контрольных животных.

Сложность же интерпретации состоит в том, что перечень современной физиотерапевтической аппаратуры – весьма обширный, а показания к ее применению в значительной степени совпадают. Особенно это касается светолечебных методов, когда предстоит выбор спектра излучения, дозы воздействия и срок начала воздействия на рану в процессе комплексного лечения. Наряду с этим отметим, что согласно данным литературы [9-12] до настоящего времени не создана концепция физиотерапии длительно незаживающих ран, хотя в ряде случаев физиотерапия в объеме лечебного пособия занимает ведущее место. Можно сделать вывод, что поляризо-

ванные волны оптического диапазона, при лечении через стандартные промежутки времени (курсами), оказывают положительное действие, сокращая длительность заживления ожоговых ран.

ЛИТЕРАТУРА:

- [ГОСТ 53434-2009] Принципы лабораторной практики GLP (введен в действие 02.12.2009 г.)
- Казанков С.С. Лечение длительно незаживающих ран терпенсодержащим препаратом Антиран в сочетании с ультразвуковой кавитацией: автореф. дис. ... канд. мед. наук. – Иркутск, 2011. – 22 с.
- Кузин М.И., Костюченко Б.М. Раны и раневая инфекция. – М.: Медицина, 1990. – 221 с.
- Маянский Д.Н. Хроническое воспаление. – М.: Медицина, 1991. – 272 с.
- Оболенский В.Н. Трофические язвы нижних конечностей – обзор проблемы / В.Н. Оболенский, Г.В. Родоман, В.Г. Никитин и др. // Русский медицинский журнал. – 2009. – № 25. – С. 1647-1650.
- Пономаренко Г.Н. Применение полихроматического поляризованного некогерентного излучения аппаратов «Биоптрон» в комплексном лечении больных с ранами, трофическими язвами, ожогами и пролежнями // Физиотерапевт. – 2010. – № 7. – С.48-59.
- Приказ Минздравсоцразвития РФ № 708н от 23.08.2010 г. «Об утверждении Правил лабораторной практики» // Российская газ. – 2010. – 22 окт.
- Пузырева Г.А., Фролков В.К., Боровицкий И.П. Метаболические механизмы репаративного действия металлозависимого спектрального светового потока лампы с полым катодом // Вопросы курортологии. – 2010. – № 3. – С. 7-10.
- Снисаренко Т.А. Применение ферментативного гидролизата хлорофитума хохлатого при экспериментальном токсическом повреждении печени крыс в возрасте трех месяцев / Т.А. Снисаренко,

- Д.А. Арешидзе, М.А. Козлова и др. // Материалы 8 научно-практической конференции. Strategiczne Pytania Swiatowej nauki, 7-15 lutego 2012 roku. – Przemysl: Nauka studia, 2012. – С. 49-54.
10. Снисаренко Т.А., Арешидзе Д.А., Тимченко Л.Д. Информационное состояние печени крыс разного возраста при ее экспериментальном токсическом повреждении // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2012. – № 2. – С. 5-11.
11. Снисаренко Т.А. *The use enzymatic hydrol of Clorofitumcomosium witheksrerimental toxic liver damage in rats at the age of nine months* / Т.А. Снисаренко, Д.А. Арешидзе, Л.Д. Тимченко и др. // Труды Института микробиологии НАН Азербайджана. – 2013. – Т. 11 (№ 1). – С. 273-278.
12. Снисаренко Т.А., Семин И.А. Влияние спиртового экстракта Герани Роберта на воспалительный процесс у млекопитающих // Труды Института микробиологии НАН Азербайджана. – 2013. – Т. 11 (№ 1). – С. 305-309.
13. Хабриев Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. – М.: Медицина, 2005. – 354 с.
14. Шарипова М.М. Сравнительная оценка ранозаживляющих эффектов при использовании аппаратов «Биоптрон», «Минитаг», «Орион+» и ламп полого катода / М.М. Шарипова, С.Н. Воронова, Е.М. Рукин и др. // Вопросы курортологии. – 2011. – № 4. – С. 42-45.

УДК 628.32 (сооружен. для очистки сточ. вод)

Садыхов Г.Р.

Азербайджанский НИИ водных проблем (г. Баку)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСКОРИТЕЛЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ

G. Sadigov

*Scientific-Research Institute on Water Problems
of Azerbaijan Republic, Baku*

STUDY OF THE EFFECT OF THE ACTIVATOR ON THE PROCESS OF ANAEROBIC FERMENTATION

Аннотация. Исследован процесс анаэробного сбраживания осадков городских канализационных сточных вод в присутствии ускорителя, приготовленного на основе жидких отходов пищевой промышленности. Проведенными опытами на лабораторной установке установлено, что присутствие ускорителя сокращает время начала процесса анаэробного сбраживания почти в 2,5 раза и значительно увеличивает скорость протекания процесса. Определено оптимальное количество ускорителя, которое составляет 1 % от загружаемого объема субстрата.

Ключевые слова: анаэробное сбраживание, биогаз, сточные воды, ускорение биохимического процесса.

Abstract. We study the process of anaerobic fermentation of urban sewage water in the presence of an activator obtained from liquid wastes of Food Industry. Experiments performed on a laboratory facility indicate that the use of the activator reduces the starting time of anaerobic fermentation by 2.5 times and increases the speed of the reaction. The optimal amount of the activator is determined, which forms one percentage of the loaded volume of the substrate.

Key words: anaerobic fermentation, biogas, sewage water, acceleration of a biochemical process.

Как известно, процесс анаэробного сбраживания отходов органического происхождения происходит в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Следует отметить, что механизмы этих процессов очень сложны и различные биохимические процессы осуществляются с участием выделившихся ферментов. Ферменты выделяются микроорганизмами и, как катализатор, ускоряют биохимические процессы. Они являются очень активными веществами, и их незначительные количества оказывают влияние на скорость процесса биохимического разложения. По химическому составу ферменты относятся к высокомолекулярным белкам. Каждый выделившийся фермент разлагает определенные вещества, при этом они сами являются неустойчивыми веществами и при определенных условиях, например, высокой температуре и в агрессивной среде, быстро разлагаются [2].

В результате процесса анаэробного сбраживания отходов органического происхождения образуются различные промежуточные продукты. Различные исследовательские материалы говорят о различных продуктах этого процесса. Однако самое широкое использование из этих продуктов находят биоэтанол и биогаз. Известно также, что процесс анаэробного сбраживания является очень медленным процессом и выход продуктов в единицу времени очень низкий. Поэтому многие исследования в этой области направлены в основном на ускорение

этого процесса и тем самым увеличение выхода основного продукта – биогаза [1; 3; 4].

Целью наших исследований являлось изучение закономерностей процесса анаэробного сбраживания осадков городских сточных вод как в обычных условиях, так и в присутствии предложенного ускорителя на основе жидких отходов пищевой промышленности. В составе ускорителя имеются белки, жиры, микроорганизмы, которые ускоряют процесс анаэробного сбраживания. В экспериментальных исследованиях были использованы осадки, взятые из первичных отстойников Гоусанской станции аэрации г. Баку. Содержание органики в осадке составляет 60 %.

Для осуществления исследований нами была изготовлена и смонтирована лабораторная экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Основным элементом установки является стеклянная емкость (1) общим объемом 20 литров. Эту емкость в дальнейшем будем называть биохимическим реактором. Температурный режим в биохимическом реакторе создается водяной баней (2), в которой установлен электронагревательный элемент (4), и регулируется контакт-

ным термометром (3) и терморегулятором (5). Биогаз, который образуется в результате анаэробного сбраживания, отводится из верхней части биохимического реактора и, проходя через гидрозатвор (6) и газовый счетчик (7), сжигается в горелке (8). Следует отметить, что в экспериментальных исследованиях были использованы три одновременно работающие установки. Эксперименты осуществлялись в двух температурных режимах: мезофильном (36 °С) и термофильном (52 °С), при трех начальных концентрациях осадка, составлявших 2,0, 6,0 и 10,0 % масс. Жидкий ускоритель добавлялся в реакционную зону в количествах 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 % от загружаемого объема раствора осадка.

Как было отмечено выше, процесс анаэробного сбраживания является сложным процессом и происходит в несколько этапов. Через некоторое время после выхода на заданный температурный режим наблюдается расслоение, т.е. всплывание частиц осадков органического происхождения на поверхность раствора. Далее, через некоторое время выделением биогаза начинается процесс разложения. Таким образом, определение точ-

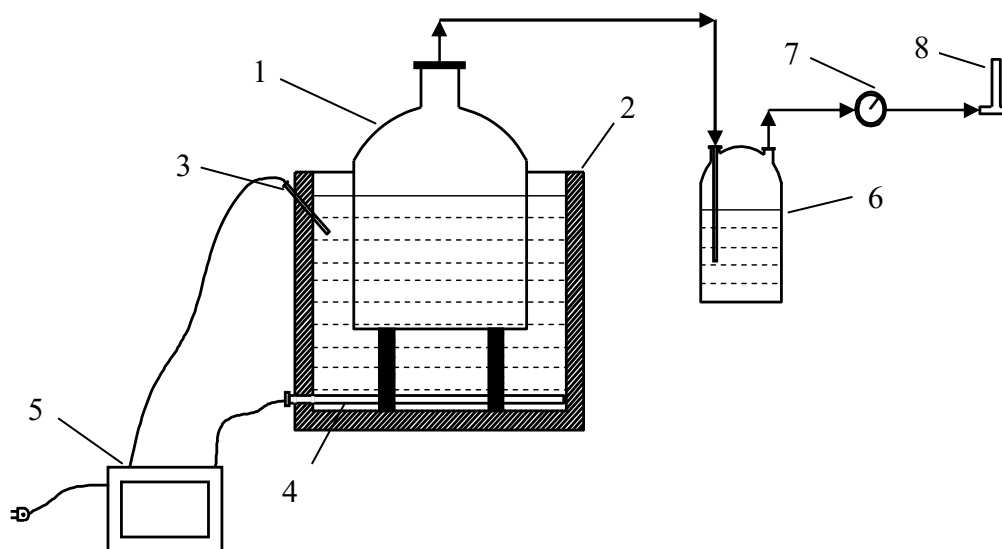


Рис.1. Схема лабораторной установки

1 – биохимический реактор; 2 – водяная баня; 3 – контактный термометр; 4 – электронагревательный элемент; 5 – терморегулятор; 6 – гидрозатвор; 7 – газовый счетчик; 8 – горелка.

ного времени расслоения и выделения биогаза при различных условиях осуществления процесса анаэробного сбраживания и в присутствии ускорителя имеет важное значение. Поэтому в начале экспериментальных исследований была установлена зависимость времени расслоения осадка и выделения биогаза от температуры и количества добавленного в реакционную зону ускорителя.

По результатам проведенных опытов установлено, что увеличение температуры от 36 °С до 52 °С, значительно сокращает время, необходимое для расслоения осадка и выделения биогаза. Так в мезофильном режиме расслоение начинается через 6,4 суток, а в термофильном режиме – через 3,2 суток; выделение биогаза начинается, соответственно, через 8,0 и 5,0 суток. Таким образом, увеличение температуры значительно ускоряет процесс анаэробного сбраживания. Следует отметить, что проведенные опыты с изменением концентрации осадка от 20 г/л до 100 г/л показали, что она незначительно влияет на время расслоения осадка и выделения биогаза, т.е. речь идет о нескольких часах, что для процесса анаэробного сбраживания особого значения не имеет. Аналогичные опыты проводились в присутствии вышеупомянутого ускорителя и полученные результаты

при концентрации осадка 100 г/л и температуре 52 °С представлены на рис. 2. Как видно из рис. 3, увеличение количества ускорителя до 2,0 % объема в несколько раз сокращает время, необходимое для расслоения и начала процесса анаэробного сбраживания.

Следует отметить, что увеличение количество ускорителя до 1 % объема резко сокращает время. Однако дальнейшее увеличение не приводит к значительному сокращению времени. Поэтому оптимальным количеством принимаем количество ускорителя 1,0 % от загружаемого объема раствора осадка. Кроме того, отходы, из которых приготавливается биокатализатор, имеются в ограниченном количестве.

Далее были осуществлены исследования процесса анаэробного сбраживания осадков сточных вод на вышеописанной установке с целью установления закономерностей процесса при различных температурах, концентрациях осадка и количествах ускорителя. На основе проведенных опытов была установлена зависимость выделения биогаза от времени в различных исходных концентрациях осадка, что приведено на рис. 3. Сравнительные результаты при температуре 52 °С, двух концентрациях осадка (60 г/л, 100 г/л) и при количестве ускорителя приведены на рис. 5 и 6. Как

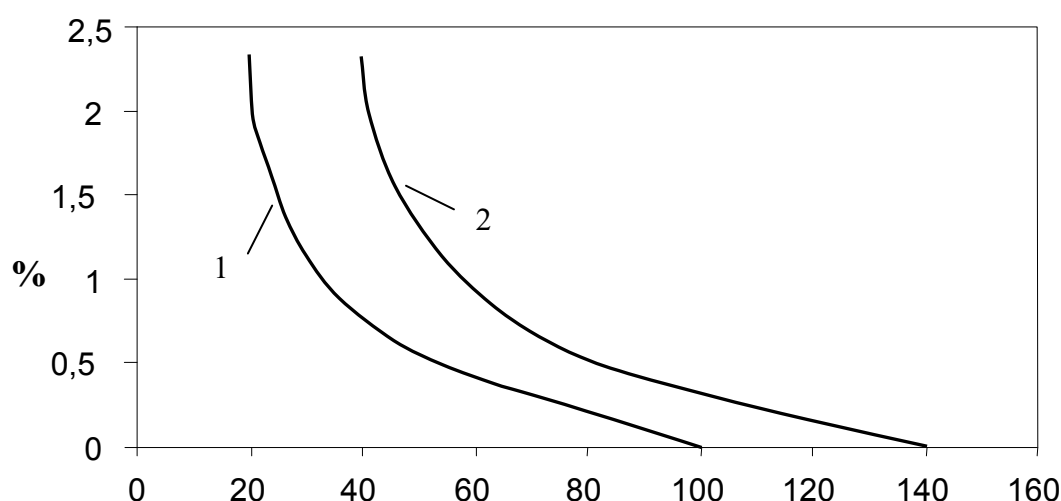


Рис. 2. Зависимость начального времени расслоения и выделения газа от количества ускорителя.
1 – расслоение; 2 – выделения биогаза. Сос.0 = 100 г/л, T = 52 °С.

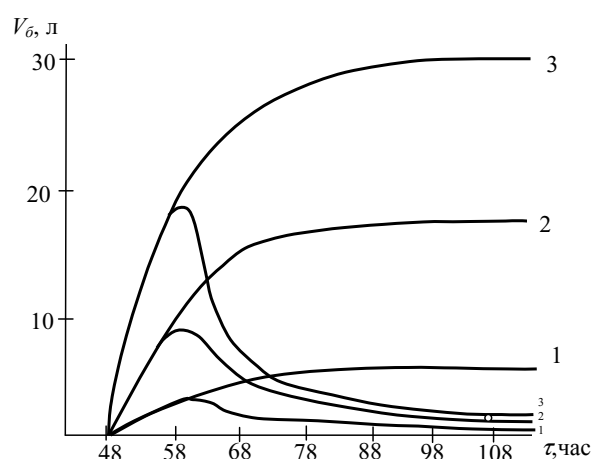


Рис.3. Зависимость выделения биогаза от времени в различных концентрациях осадка.

1 – 20 г/л; 2 – 60 г/л; 3 – 100 г/л.

Примечание: Возрастающие кривые соответствуют показаниям счетчика газа, а падающие соответствуют фактическим выходам биогаза.

видно из рисунков, добавление ускорителя в реакционную зону в количестве 1,0 % от объема раствора осадка в значительной степени ускоряет процесс анаэробного сбраживания.

Для подтверждения результатов, полученных в лабораторных условиях, нами была разработана и построена пилотная установка на территории Гоусанской станции аэрации г. Баку. Проведенные опытно-промышленные испытания на пилотной установке подтвердили результаты, полученные на лабораторной установке. В том числе, исследование влияния приготовленного ускорителя на процесс анаэробного сбраживания показало, что присутствие ускорителя сокращает время, необходимое для начала процесса, в 2,5 раза и значительно ускоряет процесс разложения, а оптимальное количество ускорителя составляет 1 % от объема раствора осадка.

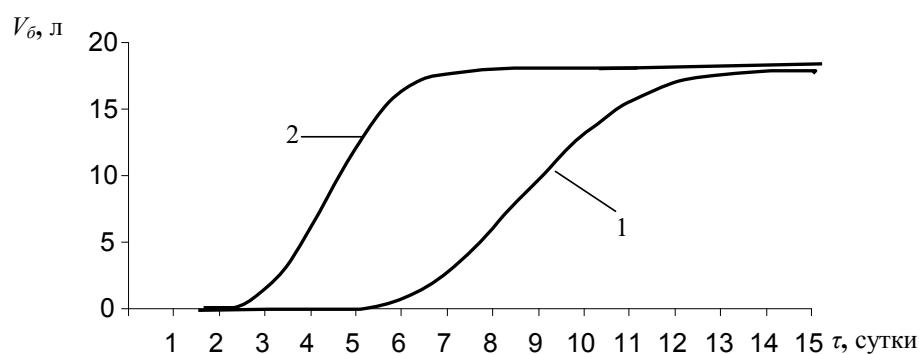


Рис. 4. Выделения биогаза в зависимости от времени

1 – в обычных условиях; 2 – в присутствии ускорителя, 1,0 %. Сос. = 60 г/л; T = 52 °C.

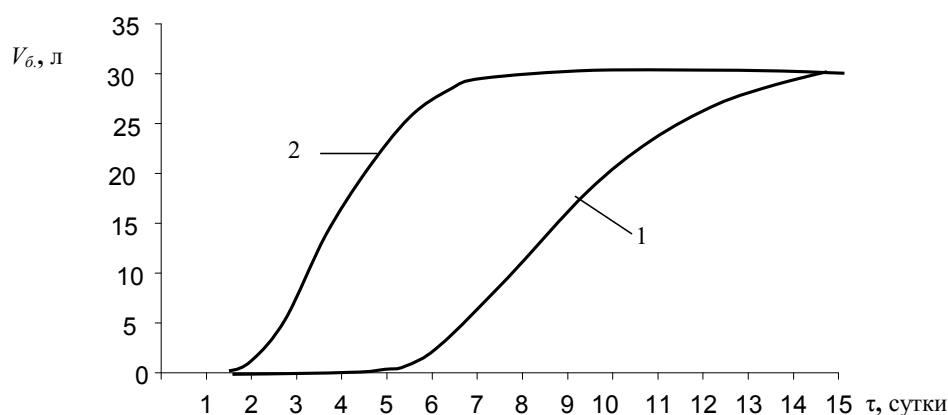


Рис. 5. Выделения биогаза в зависимости от времени

1 – в обычных условиях; 2 – в присутствии ускорителя, 1,0 %. Сос. = 100 г/л; T = 52 °C.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мехралиев А.Ч. Интенсификация процесса анаэробного сбраживания отходов органического происхождения / А.Ч. Мехралиев, И.А. Мустафаев, М.М. Мурадов и др. // Наука Азербайджана. – 2009. – № 1-2 (35). – С. 52-55.
2. Шлегель Г. Общая микробиология. – М.: Мир, 1987. – 500 с.
3. [Патент № 1838415] Лукина Г.П., Шишков Ю.И., Абилов С.К. и др. Способ ведения процесса метанового брожения (Россия, 1993).
4. [Патент № 2279475] Артемьева К.Г., Валентинова П.Л., Валентинович П.Г. Биокатализатор для инверсии сахарозы, носитель для ускорителя, способ приготовления ускорителя и способ инверсии сахарозы (Россия, 2006).

РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЗЕМЛЕ. ЭКОЛОГИЯ

УДК 911.5.9

Волгин А.В. Волгин Д.А.

Московский государственный областной университет

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ – ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В АНТРОПОГЕННО СЛАБОНАРУШЕННЫХ ПОЧВАХ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

A. Volgin, D. Volgin

Moscow State Regional University

CONTENT OF HEAVY METAL POLLUTANTS IN ANTHROPOGENICALLY WEAKLY DISTURBED SOILS OF THE MOSCOW REGION

Аннотация. Рассмотрена проблема загрязнения тяжелыми металлами почвенного покрова Московской области в условиях мощного антропогенного воздействия на экосистему столичного региона. Выявлены особенности пространственного распределения шести тяжелых металлов по таксонам почвенно-географического районирования Московской области. Сделан вывод о том, что все изученные металлы являются в той или иной степени загрязнителями почвенного покрова Московской области и что загрязнение почв обусловлено не только природным литогенным обогащением, но и антропогенным аэротехногенным загрязнением.

Ключевые слова: тяжелые металлы, антропогенная нагрузка, фоновое содержание металлов, аэротехногенное загрязнение.

Abstract. We consider the problem of soil contamination by heavy metals in the Moscow region under conditions of a severe anthropogenic impact on the ecosystem of the region. We report the main features of distribution of six heavy metals over soil-geographical districts of the Moscow region. The conclusion is made that all known metals are soil contaminants in the Moscow region and that the soil pollution is caused not only by natural lithogenous sources, but also by anthropogenous air pollutants.

Key words: pollution, heavy metals, anthropogenic load, background content of metals, aerotechnogenic pollution.

В настоящее время во многих регионах России антропогенное загрязнение почв достигло такого уровня, что представляет серьёзную опасность для жизни и здоровья населения. Тяжёлые металлы являются веществами, которые в повышенных концентрациях вызывают необратимые изменения в живых организмах, что часто приводит к мутациям и отравлениям. Поэтому изучение загрязнения почв тяжелыми металлами представляется приоритетным направлением развития геоэкологии, и особенно в зонах крупных агломераций, где плотность населения всегда значительно выше, чем в определённом регионе или стране в целом. Одной из таких агломераций является Московская – крупнейшая агломерация мира.

© Волгин А.В., Волгин Д.А., 2013.

Известно, что концентрация тяжелых металлов в почвах зависит от поступления их по четырем основным путям: аэротехногенному, гидротехногенному, агротехногенному и вейстогенному (захламления и замусоривания территории). В данной работе изучался преимущественно аэротехногенный путь поступления тяжелых металлов в почвенный покров Московской области. Вторая особенность нашего исследования состоит в том, что не рассматривались почвы пойм, периодически затопляемых речными водами во время половодий, пахотные почвы, почвы с признаками захламления и замусоривания, почвы вблизи населённых пунктов и автодорог в полосе отчуждения в 400 м. Напротив, рассматривались почвы с естественной растительностью (антропогенно слабонарушенные). Главная задача заключалась в том, чтобы выяснить, какой уровень содержания тяжелых металлов имеется в антропогенно слабонарушенных почвах по отношению к их природному фоновому уровню.

Исследования по выявлению валового содержания тяжелых металлов в антропогенно слабонарушенных почвах проведены на 427 ключевых площадках, равномерно распределённых по всей территории Московской области. На 41-ой из них заложены почвенные разрезы и отобраны почвенные образцы по всем генетическим горизонтам профиля почв. На 386 ключевых площадках были заложены точки опробования для отбора усреднённых почвенных образцов из поверхностного минерального горизонта слоем 0-10 см. Во всех почвенных образцах определяли валовое содержание Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb рентгено-флуоресцентным методом. Краткая характеристика ключевых площадок и валовое содержание тяжелых металлов в почвах проведена по каждому таксону почвенного районирования Московской области (рис. 1). В обобщённом виде все результаты исследований показаны в табл. 1.

Анализ полученных результатов начнём со средних для всей Московской области показателей (табл. 1) и в первую очередь рассмотрим их в сравнении с фоновым содер-

жанием тяжёлых металлов в почвах области (табл. 2). Время между отборами почвенных образцов составило примерно полвека. Содержание хрома за это время возросло в 1,1 раза; марганца – в 1,2 раза; никеля – в 1,3 раза; меди и цинка – в 1,5 раза; свинца – в 3,5 раза. Это свидетельствует о том, что за истекшие полвека содержание тяжёлых металлов в почвах Московской области возросло, т.е. произошло загрязнение ими почвенного покрова, особенно сильное – свинцом. Вторым выводом можно сделать о том, что все изученные тяжёлые металлы в той или иной степени являются загрязнителями почвенного покрова и по степени загрязнения они образуют следующий ряд по возрастающей: $Cr < Mn < Ni < Cu = Zn < Pb$.

Анализ средних данных по почвенным провинциям (см. табл. 1) практически полностью подтверждает вышеприведённый вывод по всей Московской области в целом, за исключением содержания марганца в провинции серых лесных почв, где его содержание в пределах фонового уровня и, значит, здесь загрязнения почв марганцем нет, а кроме того, эта провинция может считаться «фоновой» в отношении марганца.

Анализ средних данных по почвенным округам (см. табл. 1) показывает, что Верхневолжский округ по четырём из изученных шести тяжёлых металлов – Cr, Mn, Ni, Cu – может считаться «фоновым», т.к. среднее содержание этих элементов в почвах практически не превышает среднеобластное фоновое содержание (см. табл. 2). Но по двум тяжёлым металлам – цинку и свинцу – не может считаться «фоновым», т.к. их содержание существенно (Zn – в 1,3; Pb – в 2,6 раза) превышает среднее фоновое содержание. Кроме этого, можно отметить, что в Среднерусском широкolistвенном почвенном округе содержание Mn, а в Смоленско-Московском почвенном округе содержание хрома практически не превышают их среднего фонового содержания.

Кроме анализа по средним данным (табл. 1), проведён анализ по каждой ключевой площадке, когда содержание тяжёлых металлов в почвах сравнивали с максимальным фоно-

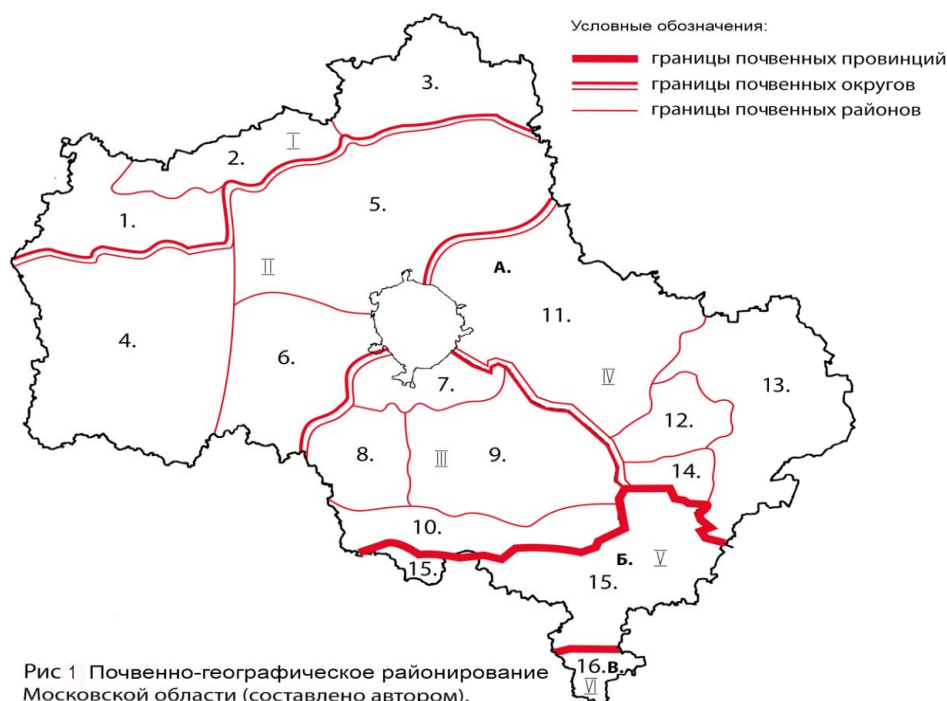


Рис 1 Почвенно-географическое районирование Московской области (составлено автором).
 М 1:1500000

А. Среднерусская провинция дерново-подзолистых почв.

I. Верхневолжский низменный округ.

1. Лотошинский район.
2. Приволжский район.
3. Придубнинский район.

II. Смоленско-Московский возв. округ.

4. Можайский район.
5. Клинско-Дмитровский-Серг. район.
6. Наро-Истринский район.

III. Москворецко-Окский равнинный округ

7. Пахра-Москворецкий район.
8. Пахра-Нарский район.
9. Подольско-Коломенский район.

IV. Мещёрский низменный округ.

10. Приокский район.
11. Западно-Мещёрский район.
12. Егорьевский район.

13. Центрально-Мещёрский район.

14. Приокский Дединово-Луховицкий район.

Б. Среднерусская провинция серых лесных почв.

V. Среднерусский возвышенно-равнинный широколиственный округ.

15. Окско-Осетринский район.

В. Среднерусская лесостепная провинция оподзоленных, выщелоченных и типичных чернозёмов и серых лесных почв.

VI. Среднерусский лесостепной возвышенно-равнинный округ.

16. Заосетринский район.

вым содержанием (табл. 2). Оказалось, что на 123 ключевых площадках, из общего их числа 427, содержание хрома превышает максимальный фоновый уровень, т.е. они должны считаться загрязнёнными. По марганцу число загрязнённых ключевых площадок оказалось 160, по никелю – 91, по меди – 117, по цинку – 123 и по свинцу – 287 из 427. Поскольку ключевые площадки закладывали равномерно по всей территории области, то можно считать, что процент загрязнённых ключевых площа-

док соответствует доли территории (в процентах) Московской области, загрязнённой тяжелыми металлами. Тогда получается, что почвенный покров Московской области на две трети загрязнен свинцом, более чем на треть – марганцем, более чем на четверть – хромом, медью и цинком, более чем на одну пятую – никелем (табл. 3).

Это подтверждает высказанный выше вывод о том, что почвенный покров Московской области в той или иной степени

Таблица 1

Среднее валовое содержание тяжёлых металлов в поверхностном минеральном слое почв 0-10 см и профиле почв Московской области. ($\bar{x} \pm S\bar{x}$, n – число точек опробования)

Территория		n	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
Московская область		386	58±1,4	943±20	24±0,6	24±0,6	73±1,8	35±1,2
А.Провинц. дерн-подз. почв		348	57±1,5	946±21	24±0,7	24±0,7	74±1,9	36±1,3
Б. Провинц. сер. лесных почв		24	66±3,5	881±67	26±1,8	25±1,0	61±4,3	27±3,1
В. Провинц. чернозёмов		14	64±3,5	970±126	24±2,4	23±1,9	62±7,0	28±2,6
I. Верхневолжский округ		65	32±2,0	883±39	19±1,2	17±0,9	63±2,5	26±1,5
II. Смоленско-Московский ок.		103	54±2,2	958±45	22±1,0	21±1,0	65±2,7	29±1,4
III. Москворецко-Окский ок.		81	79±3,7	1141±55	33±1,6	33±1,2	98±5,7	35±2,3
IV. Мещёрский округ		99	61±2,6	799±26	22±1,0	22±1,0	71±3,5	48±3,4
V. Среднерусский широкол.		24	66±3,5	881±67	26±1,8	25±1,0	61±4,3	24±3,1
VI. Среднерусск. лесостеп. ок.		14	64±3,5	970±126	24±2,4	23±1,9	62±7,0	28±2,6
1. Лотошинский почв район		21	36±3,7	853±80	16±2,0	17±1,8	59±4,6	26±2,4
2. Приволжский почвенный		18	30±3,3	947±53	20±1,8	16±1,1	60±2,6	26±2,6
3. Придубнинский почв. район		26	31±3,1	864±65	20±2,4	18±1,5	68±4,5	27±2,7
4. Можайский почвенный р..		35	48±3,2	830±65	19±1,6	18±1,5	59±3,1	26±1,6
5. Клинск-Дмитр.-Сергиевск.		38	51±3,1	1063±81	20±1,4	20±1,4	69±5,5	32±3,1
6. Наро-Истринский почв. р..		30	65±4,4	1073±80	26±2,0	24±2,0	70±4,0	30±2,4
7. Пахра-Москворецк. почв.		16	63±8,8	1343±198	30±3,5	35±3,2	167±16,0	51±4,8
8. Пахра-Нарский почв. район		21	62±6,3	1164±119	25±1,6	26±2,8	75±7,8	32±3,3
9. Подольск-Коломенск. почв.		28	98±4,3	1132±30	39±2,1	35±1,4	83±4,3	24±1,7
10. Приокский песчано-равнинный почвенный район		16	84±9,0	927±94	35±4,2	35±2,0	87±5,0	45±7,0
11. Западно-Мещёрск почв. р.		39	50±4,0	743±33	19±1,7	22±1,6	67±5,1	52±6,5
12. Егорьевский почвенный р.		20	76±6,5	727±58	21±2,1	31±3,3	71±9,6	61±7,2
13. Центральн-Мещёрск. почв.		25	64±3,0	860±60	25±1,4	27±2,2	76±7,2	35±5,0
14. Приокский Дединово-Луховицкий район		15	64±5,9	947±61	24±2,1	26±1,7	69±7,4	34±3,3
15. Окско-Осётринск. почв. р.		24	66±3,5	881±67	26±1,8	25±1,0	61±4,3	27±3,1
16. Заосётринский почв. район		14	64±3,5	970±126	24±2,4	23±1,9	62±7,0	28±2,6
Содержание в профиле почв	A1	41	65±3,4	975±68	25±1,5	33±1,7	73±4,7	43±3,8
	A2	41	63±3,6	619±43	21±1,3	22±1,3	54±2,8	30±2,5
	B	41	67±4,7	439±35	26±1,9	22±1,2	46±2,8	22±2,2
	C	41	64±4,5	444±37	25±1,7	21±1,3	40±2,7	17±1,6

Таблица 2

Фоновое валовое содержание тяжёлых металлов в почвах Московской области, мг/кг

Территория	Почвы		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Источник
Московск. область	Песчаные почвы на древнеалл.	диап. сред	- -	19-398 161	- -	1,7-24 5,7	2-42 16	- -	[1], [2]
	Суглинистые почвы, профиль	диап. сред	- -	110-1000 681	- -	3,5-31 16,2	6,2-77 48	- -	
	Суглинистые почвы, 0-10	диап. сред	- -	495-1000 805	- -	8,5-31 16,3	21-77 49	- -	
Московск. область, Солнечногорский район, АБС Чашниково	Дерно.-подз. сугл., проф.	диап. сред	30-70 53	245-940 434	7-32 18	9-24 16	18-46 34	8,0-11 9,6	[6]
	Дерно.-подз. сугл., 0-10 см.	диап. сред	40-43 41	760-940 860	12-16 14	13-18 16	37-45 41	9,1-11 10	
Московск. область	Принятое фоновое содержание	сред макс	53 70	805 1000	18 32	16 31	49 77	10 22	обобщен. автора

Таблица 3

Число и доля (%) ключевых площадок Московской области с загрязнением почвенного покрова тяжёлыми металлами

Территория	Общ. числ. ключевых площадок	Cr		Mn		Ni		Cu		Zn		Pb	
		Число	Доля	Число	Доля	Число	Доля	Число	Доля	Число	Доля	Число	Доля
Московская область	427	123	28,8	160	37,5	91	21,3	117	27,4	123	28,8	287	67,2
А. Провинция дерново-подзолистых почв	384	110	28,6	144	37,5	81	21,1	110	28,6	117	30,5	266	69,3
Б. Провинция серых лесных почв	27	8	29,6	9	33,3	7	25,9	3	11,1	3	11,1	11	40,7
В. Провинция черноз. почв.	16	5	31,2	7	43,8	3	18,8	4	25,0	3	18,8	10	62,5
І. Верхневолжский округ	71	4	5,6	21	29,6	7	9,9	6	8,5	12	16,9	35	49,3
ІІ. Смоленско- Моск. округ	112	25	22,3	40	35,7	18	16,1	18	16,1	30	26,8	70	62,5
ІІІ. Москворецко-Окск. округ	91	51	56,0	56	61,5	43	47,3	51	56,0	47	51,6	67	73,6

IV. Мещёрский округ	110	30	27,3	27	24,5	13	11,8	35	31,8	28	25,5	94	85,5
V. Среднерусск широкол. округ	27	8	29,6	9	33,3	7	25,9	3	11,1	3	11,1	11	40,7
VI. Среднерусск лесост. округ	16	5	31,2	7	43,8	3	18,8	4	25,0	3	18,8	10	62,5
1. Лотошинский почв. район	23	1	4,3	6	26,1	2	8,7	4	17,4	4	17,4	11	47,8
2. Приволжский почв. район	20	1	5,0	6	30,0	2	10,0	2	10,0	1	5,0	9	45,0
3. Придубнинский почв. район	28	2	7,1	9	32,1	3	10,7	0	0,0	7	25,0	15	53,6
4. Можайский почвенный район	38	3	7,9	8	21,1	4	10,5	4	10,5	7	18,4	22	57,9
5.Клинско-Дмитровский-Сергиевский почвенный р-он	41	8	19,5	18	43,9	4	9,8	5	12,2	11	26,8	25	61,0
6.Наро-Истринский почв. р-он	33	14	42,4	14	42,4	10	30,3	9	27,3	12	36,4	23	69,7
7.Пахра-Москворецк почв. р-он	18	5	27,8	8	44,4	8	44,4	11	61,1	14	77,8	18	100,0
8. Пахра-Нар-ский почв р-он	24	9	37,5	15	62,5	4	16,7	5	20,8	7	29,2	15	62,5
9.Подольско-Коломенский почв. р-он	31	27	87,1	24	77,4	23	74,2	22	71,0	13	41,9	21	67,7
10. Приокский песчаноравнинный почвенный район	18	10	55,6	9	50,0	8	44,4	13	72,2	13	72,2	13	72,2
11.Западно-Мещёрск почв. район	42	7	16,7	8	19,0	3	7,1	10	23,8	7	16,7	36	85,7
12.Егорьевский почвенный район	23	7	30,4	3	13,0	3	13,0	11	47,8	9	39,1	22	95,7
13.Центрально-Мещёрский почвенный район	28	10	35,7	8	28,6	2	7,1	10	35,7	9	32,1	21	75,0
14. Приокский Дединово-Луховицкий район	17	6	35,3	8	47,1	5	29,4	4	23,5	3	17,6	15	88,2
15.Окско-Осётринск. почв. район	27	8	29,6	9	33,3	7	25,9	3	11,1	3	11,1	11	40,7
16. Заосётринск почв. район	16	5	31,2	7	43,8	3	18,8	4	25,0	3	18,8	10	62,5

загрязнён тяжёлыми металлами и что все изученные тяжёлые металлы являются загрязнителями почв области, но в разной мере. По площади загрязнения тяжёлые металлы образуют следующий ряд по возрастающей: $Ni < Cr = Cu = Zn < Mn < Pb$. Подобные выводы, но более детальные, можно сделать при рассмотрении результатов по почвенным провинциям, округам и районам Московской области (табл. 3).

В разных провинциях доля территорий, загрязнённых хромом, существенно не меняется, что свидетельствует, скорее всего, о некотором повсеместном литогенном обогащении им почв; в то же время не исключена и возможность загрязнения почв хромом, имеющего также повсеместный характер. Рассмотрение загрязнения хромом почвенных округов опровергает этот вывод и совершенно отчётливо показывает очень низкую долю

загрязнения почв Верхневолжского округа и очень высокую Москворецко-Окского округа. Это показывает, что Верхне-Волжский округ является по существу фоновой территорией по хром, а Москворецко-Окский округ, наоборот, наиболее загрязнён хромом. Причём это загрязнение, скорее всего, не является антропогенным, а связано с литогенным обогащением почв хромом, что было показано выше. Анализ загрязнения почв хромом по почвенным районам подтверждает этот последний вывод. Таким образом, хром является загрязнителем почвенного покрова Московской области, но загрязнение им обусловлено главным образом литогенным обогащением, хотя частично не исключено и антропогенное загрязнение почв хромом аэротехногенным путём.

Различия в загрязнении почв марганцем при анализе по почвенным провинциям прослеживаются слабо, но при анализе по почвенным округам и по почвенным регионам выявляются очень отчётливо. Прежде всего, необходимо отметить, что вся территория Московской области довольно существенно загрязнена марганцем, не менее чем на треть. Наиболее загрязнённым оказался весь Москворецко-Окский округ. Причинами загрязнения могут быть и антропогенное загрязнение аэротехногенным путём, и литогенное обогащение.

Загрязнение почв Московской области никелем является самым низким из всех изученных тяжёлых металлов, хотя и оно является существенным – 21,3% от всей территории области. Наиболее загрязнённым является Москворецко-Окский округ, а в нём – Подольско-Коломенский район, где почти три четверти территории загрязнены никелем. Основной причиной загрязнения считаем литогенное обогащение почв никелем, хотя не исключено и частичное аэротехногенное загрязнение.

Медью загрязнено более четверти территории Московской области. Наименее загрязнённым является Верхневолжский округ, а в нём Придубнинский почвенный район, вся территория которого является фоновой тер-

риторией по меди: здесь ни на одной ключевой площадке не превышено фоновое содержание меди в почвах. Самым загрязнённым является Москворецко-Окский почвенный округ. Здесь загрязнёнными являются Пахра-Москворецкий, Подольско-Коломенский и Приокский песчано-равнинный почвенные районы. Причём загрязнение в Пахра-Москворецком районе, вплотную примыкающем к г. Москве и чрезвычайно насыщенным транспортными магистралями и промышленными объектами, очевидно связано, главным образом с техногенным, а именно с аэротехногенным загрязнением. Загрязнение Подольско-Коломенского и Приокского песчано-равнинного почвенных районов обусловлено главным образом с литогенным обогащением почв этих районов медью и другими тяжёлыми металлами. Здесь почвы формируются на слабокарбонатных покровных отложениях, подстилаемых карбоновыми известняками и юрскими глинами, которые имеют более высокое содержание Cr, Ni, Cu, чем другие почвообразующие породы Московской области [3; 4; 5]. Таким образом, медь является загрязнителем почвенного покрова Московской области, и загрязнение ею почв связано и с природным литогенным обогащением, и с антропогенным аэротехногенным загрязнением примерно в равной степени.

Загрязнение почв Московской области цинком существенно, особенно в Москворецко-Окском округе, где загрязнено более половины территории. Наиболее загрязнённым из всех почвенных районов является Пахра-Москворецкий район с интенсивным аэротехногенным загрязнением всеми поллютантами. Здесь загрязнено цинком более трёх четвертей территории. Также сильно загрязнён Приокский песчано-равнинный район, причины загрязнения которого могут быть многообразны, в том числе и аэротехногенное загрязнение от расположенных здесь крупных источников загрязнения: г. Серпухов, г. Ступино, г. Кашира (с крупной ТЭС). Таким образом, цинк является загрязнителем почвенного покрова Московской области, и

загрязнение им происходит главным образом аэротехногенным путём.

Наиболее мощным загрязнителем почвенного покрова Московской области является свинец, которым загрязнено две трети территории области. Относительно менее загрязнены почвы Верхневолжского и Среднерусского широколиственного почвенных округов, но и здесь загрязнено 40-50% территории. Самыми загрязнёнными округами являются Мещёрский и Москворецко-Окский. В Мещёрском округе загрязнено более 85% территории. Из почвенных районов наиболее загрязнённым оказался, как и следовало ожидать, Пахра-Москворецкий, где загрязнена вся территория на 100%. Свинец, несомненно, является загрязнителем почвенного покрова Московской области, причём самым мощным, и, несомненно, главным образом аэротехногенным путём.

Таким образом, рассмотренные тяжёлые металлы являются в определенной степени загрязнителями почвенного покрова Мо-

сковской области. Соотношение фоновых и загрязнённых территорий в целом по области составляет: по марганцу – 62,5% фоновых и 37,5% загрязнённых; по хрому – 71,2 и 28,8%; по никелю – 78,7% и 21,3%; по меди – 72,6% и 27,4%; по цинку – 71,2% и 28,2%; по свинцу – 32,8% фоновых и 67,2% загрязнённых территорий. Загрязнение почвенного покрова тяжёлыми металлами обусловлено природным литогенным обогащением и антропогенным аэротехногенным загрязнением, причём у хрома и никеля – в большей степени литогенное обогащение; у цинка и свинца – в большей степени аэротехногенное загрязнение; у марганца и меди – обе эти причины примерно в одинаковой степени. Некоторую информацию о загрязнении почв и о её загрязнителях может дать исследование распределения тяжёлых металлов по профилю почв (рис. 2).

Если поверхностные горизонты почв имеют более высокую концентрацию тяжёлых металлов, чем нижележащие, то это может быть связано с одной из двух или совокупностью

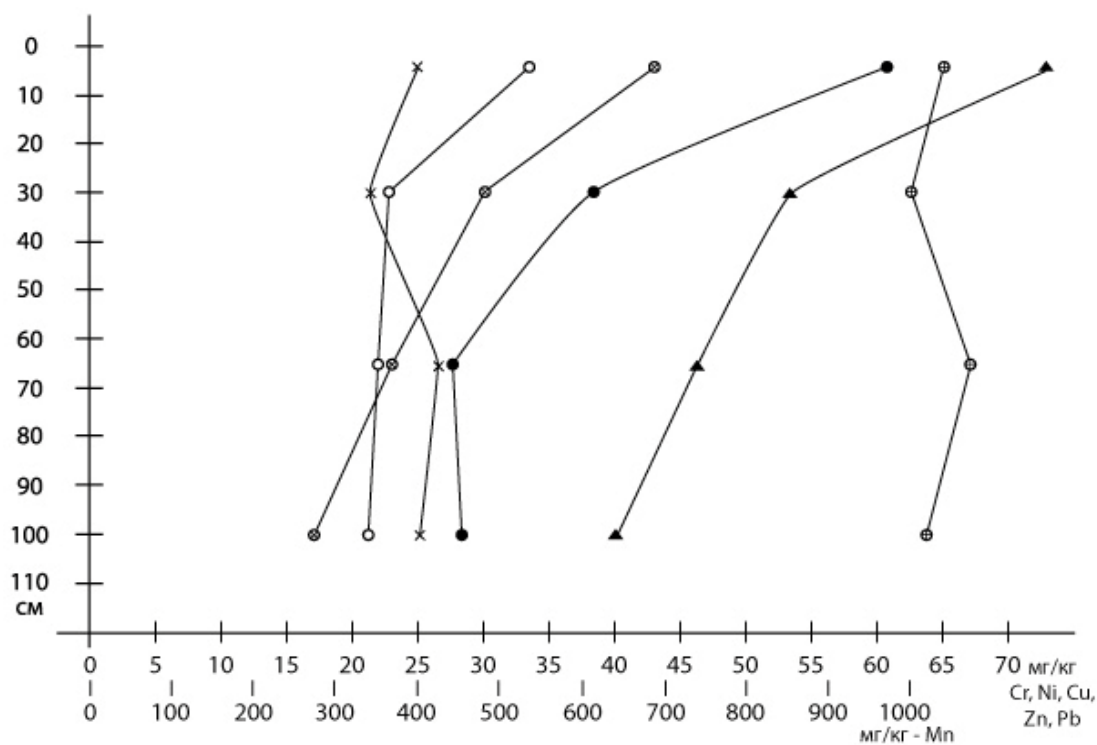


Рис. 2. Содержание Cr (●), Mn (●), Ni (x), Cu (○), Zn (▲) и Pb (⊕) в профиле почв Московской области (средние данные по 41 почвенному профилю). (Составлено автором).

Таблица 4

**Коэффициенты почвенной дифференциации (Кп) тяжёлых металлов
в почвах Московской области**

Территория, почвы	n	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	Источник
Московская обл., разные	26	-	1,5	-	1,25	1,2	-	[1]
АБС Чашниково, дерново-подз. сугл.	6	0,6	-	0,6	0,8	1,3	1,03	[6]
Московская обл., разные почвы	41	1,0	2,2	1,0	1,6	1,8	2,5	Расчеты авторов

двух причин: дифференциацией тяжёлых металлов в почвенном профиле и аэротехногенном загрязнении поверхности почв. Для конкретного ответа необходимо знать уровень накопления этих тяжёлых металлов в поверхностном горизонте фоновых почв в результате только почвенной дифференциации, а именно Кп – отношение концентрации элемента в поверхностном горизонте к концентрации его в почвообразующей породе. Если Кп элемента в исследуемом профиле почвы превышает Кп его для фоновой почвы, то значит, имеет место загрязнение почвенного покрова этим тяжёлым металлом. Если Кп элемента в исследуемом профиле почвы не превышает Кп его для фоновой почвы, то, загрязнения нет. Анализ распределения тяжёлых металлов по профилю фоновых почв (рис. 2 и табл. 1) позволили рассчитать коэффициенты почвенной дифференциации (табл. 4).

Сравнение коэффициентов почвенной дифференциации, полученных по результатам исследования и фоновым почвам [1; 6], показало, что все тяжёлые металлы, по нашим расчетам, имеют более высокие значения

Кп, чем в фоновых почвах. Это подтверждает полученный вывод о том, что все изученные нами тяжёлые металлы в определенной степени являются загрязнителями почвенного покрова.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Веригина К.В. Микроэлементы в почвах // Почвы Московской области и повышение их плодородия. – М.: Московский рабочий, 1974. – С. 371-426.
2. Веригина К.В. Цинк, медь, кобальт в почвах Московской области // Микроэлементы в некоторых почвах СССР. – М.: Наука, 1964. – С.160-175.
3. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / 2-е изд. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 239 с.
4. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 276 с.
5. Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.И. Микроэлементы в почвах Советского Союза. – М.: МГУ, 1959. – 66 с.
6. Обухов А.И., Лурье Е.М. Закономерности распределения тяжелых металлов в почвах дерново-подзолистой подзоны // Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах. – М.: МГУ, 1983. – С. 55-62.

УДК 528.837

Митрофанов Е.М.

Московский государственный университет геодезии и картографии

**МЕТОДИКА ГЕОПРОСТРАНСТВЕННОГО АНАЛИЗА
ДЕГРАДАЦИИ ЛЕСНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ
ПО ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ
ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ**

E. Mitrofanov

Moscow State University of Geodesy and Cartography

**METHODS OF GEOSPATIAL ANALYSIS OF FOREST VEGETATION
DEGRADATION BY HYPERSPECTRAL REMOTE SENSING DATA**

Аннотация. В статье рассмотрена технологическая схема оценки деградации лесной растительности по гиперспектральным данным на основе эмпирического ГИС-моделирования с целью повышения эффективности выполнения лесоустроительных работ. Описывается особенность гиперспектральных съемочных материалов, позволяющих повысить эффективность изучения лесопокрытых земель дистанционными методами. Дается обоснование актуальности, эффективности и практической полезности предложенного метода оценки состояния древостоя.

Ключевые слова: дистанционное зондирование Земли, аэросъемка, экологический мониторинг, вегетационные индексы, профилактика пожаров, растительный стресс, спектроскопия, гиперспектральные данные.

Abstract. We consider a technological method for assessing forest vegetation degradation with the help of empirical GIS-modeling data aimed at increasing the efficiency of forest management tasks. We describe the analysis of hyperspectral survey materials, which allow one to increase the efficiency of forest area research projects by means of remote control tools.

Key words: remote sensing of Earth, aerial survey, environmental monitoring, vegetation indexes, vegetation indices, fire hazard, plant stress, spectroscopy, hyperspectral data.

Современные экономические реалии лесного хозяйства нашей страны вынуждают фокусироваться на решении конкретных отраслевых проблем, связанных прежде всего с эффективностью управления. Не в последнюю очередь потому, что во время планирования производственных мероприятий, помимо фактора эффективности, требуется учитывать еще один немаловажный параметр – рентабельность. Подобный подход позволяет достигать оптимальных результатов посредством рационального распределения имеющихся средств и возможностей. В связи с этим становится необходимым создание автоматизированных систем управления, которые могли бы помочь специалистам принимать наиболее эффективные решения и обеспечивать гибкую и качественную оценку ситуации и выработку решений на ее основе [3].

В отношении лесного хозяйства России в результате мероприятий по реорганизации структуры и деятельности входящих в него подразделений изменились функции муниципальных, федеральных и региональных органов управления. Штат лесной охраны существенно сократился. Централизованные системы лесоустройства не работают с требуемой эффективностью, и все лесоустроительные предприятия преобразованы в филиалы Рослесинфорга, основной задачей которого является разработка методологии и проведение государственной инвентаризации лесов. Проведение современных мероприятий по лесоустроительным работам за-

© Митрофанов Е.М., 2013.

труднено из-за того, что корпус полевых специалистов-лесоустроителей уменьшился до такого размера, что рассчитывать в ближайшие годы на выполнение больших объемов работ невозможно по техническим причинам.

На текущий момент в современном российском лесном хозяйстве достаточно широко используются географические информационные системы (ГИС). При этом, несмотря на достаточную изученность подобных методов, в реальной производственной практике потенциал ГИС не используется в полагающейся ему регламентом мере. По сути, лесное хозяйство – это работа с лесопокрытыми площадями как с набором географических объектов. Подобные действия по сути своей предполагают операции над картами и схемами. Под ГИС подразумевается аппаратно-программный человеко-машинный комплекс, обеспечивающий сбор, обработку, отображение и распространение пространственно-координированных данных, интеграцию данных и знаний о территории для их эффективного использования при решении научных и прикладных географических задач, связанных с инвентаризацией, анализом, моделированием, прогнозированием и управлением окружающей средой и территориальной организацией общества [2].

В мировой практике за последние годы наблюдается широкое внедрение в космический мониторинг земной поверхности методов и средств спектрометрирования, заключающихся в регистрации спектральных сигнатур отраженного излучения от снимаемых объектов посредством совокупности смежных спектральных каналов, охватывающих видимый и тепловой диапазоны электромагнитных волн. Существует два основных вида спектрометрических методов, различающихся прежде всего числом эксплуатируемых спектральных каналов: многозональная (мультиспектральная) съемка, осуществляемая не более чем в десяти каналах, и гиперспектральная съемка, осуществляемая в десятках или сотнях каналов.

В отличие от мультиспектральной съемки, избирательно регистрирующей те или

иные области спектра, гиперспектрометры регистрируют более полную, сплошную спектральную сигнатуру излучения, отраженного от снимаемой местности, в виде совокупности достаточно узких спектральных каналов, перекрывающую весь регистрируемый сенсором спектральный диапазон. Принципиальные отличия спектральных сигнатур, получаемые мультиспектральными и гиперспектральными сканерами, определяются прежде всего характером спектральной кривой, отображающей зависимость спектральной яркости объекта от длины волны, которая для обычных широкополосных сканеров оказывается обобщенной, сравнительно с кривой, получаемой с помощью гиперспектрометра.

Поскольку гиперспектрометрия обеспечивает получение качественно новых данных, благодаря высокому спектральному разрешению, существует потребность разрабатывать методику обработки этих данных для нужд национальных отраслей хозяйства, таких, как лесное хозяйство, ввиду того, что старые методы не позволяют в полной мере извлекать максимум информации из съемочных сцен. Особенно это актуально в связи с выводом на орбиту 25 июня 2013 г. отечественного спутника «Ресурс-П» [1], оснащенного гиперспектральной аппаратурой.

Разработанный метод анализа деградации лесной растительности имеет в своей основе эмпирическое ГИС-моделирование количественных отношений между результатами обработки данных дистанционного зондирования (вегетационные индексы) и биохимическими параметрами лесных массивов. Занимаясь выделением и изучением вещественного состава растительности по материалам дистанционного зондирования, необходимо учитывать посредством ГИС-обработки дополнительную информацию, как-то: температурный режим, влажность, сезонные особенности, таксационные данные и прочее.

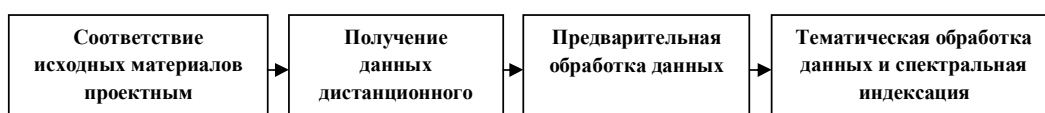
Приведенная схема (рис. 1) была разработана для решения следующих задач: создание и выбор наиболее информативных спектральных показателей в рамках контек-

ста задачи, дальнейшего расчета уравнений связи между ними и характеристиками насаждений и построения тематических картограмм на территорию экспериментального участка. Для этих целей последовательно выполнялись этапы, начиная от сбора исходных материалов и заканчивая созданием картографических материалов. Данная схема представляет собой основу методики оценки деградации лесной растительности средствами ГИС на основе узкополосных спектральных показателей. Относительно применяемых современных подходов предложенная методика отличается наличием специально созданных универсальных моделей гиперспектральных

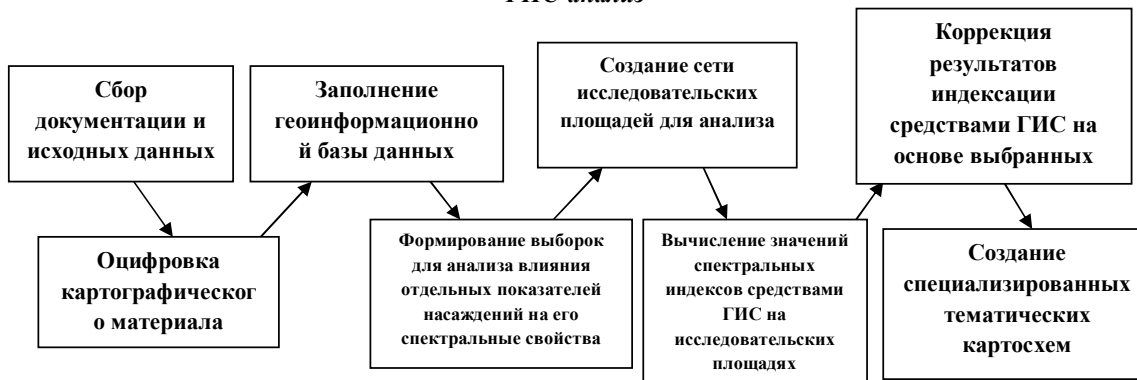
индексов, расширенным блоком статистического анализа и корректировкой получаемых результатов средствами ГИС-анализа.

Данные дистанционного зондирования (ДДЗ). Правильная подборка материалов космической съемки является ключевой задачей при проведении любых исследований, подразумевающих использование данных дистанционного зондирования. Аэрокосмические ДДЗ должны отвечать требованиям проводимых исследований, т.е. иметь характеристики, позволяющие оценить тот или иной объект, свойство или явление. К этим характеристикам относятся пространственное и радиометрическое разрешения, коли-

Данные дистанционного зондирования



ГИС-анализ



Статистический анализ

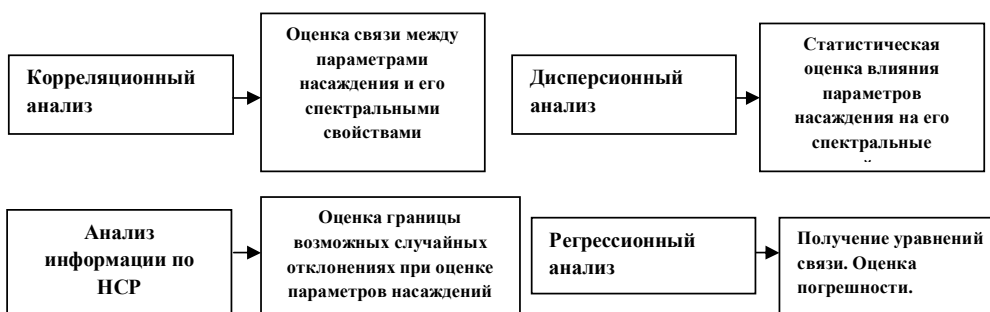


Рис 1. Схема методики оценки объекта средствами ГИС.

чество и длина спектральных диапазонов, размер спутниковой сцены.

Поскольку в основе предложенного метода лежит изучение биохимии и физиологии растительности, необходимо применение аппаратуры с высоким спектральным разрешением (порядка 10 нм), для того чтобы строить индексные модели по конкретным узким диапазонам волн. Отобранный для выполнения снимок ГСК-3Л содержал 290 каналов, соответствующих диапазонам с учетом спектрального разрешения отдельного 7-10 нм, в зависимости от длины волны. Пространственное разрешение: остальных каналов составляет 10 м/пиксель, радиометрическое: разрешение – 12 бит. Размер сцены составляет 1,5 км на 2,7 км. Таким образом, он удовлетворяет поставленным условиям. Тематическая обработка космических снимков заключалась в классификации объектов, анализе коэффициентов отражения растительности, выборе, обосновании и оценке спектральных индексов.

ГИС-анализ отвечает за сбор исходных данных, а именно картографических материалов и результатов наземного дешифрирования, с целью их сопоставления с результатами обработки данных дистанционного зондирования и выявления эмпирических связей. Последнее позволяет выполнить пересчет из относительных величин (индексы) в абсолютные (категория поврежденности древостоя). Этот блок включает в себя наиболее трудоемкие этапы интеграции информационного обоснования. На основании данных с лесоустроительных планшетов и таблиц была создана ГИС на экспериментальный полигон. В нее были отдельным слоем внесены результаты актуальных наземных исследований, проведенных на дату съемочных мероприятий. Была отобрана выборка тестовых площадей по таксационным и инвентаризационным параметрам древостоя, на основании которых уже были выбраны тестовые участки, где производилась статистическая обработка результатов биоиндексации.

Статистический анализ заключался в выявлении спектральных показателей (индексов и диапазонов), наиболее информатив-

ных для оценки состояния лесных насаждений и вычисления на их основе уравнений связи таксационных характеристик лесных насаждений со спектральными отражательными свойствами. Выявление наиболее информативных спектральных показателей было осуществлено методами корреляционного и дисперсионного анализов, которые применяли альтернативно друг другу с целью получения достоверных результатов. Оценка делимости характеристик растительности в рамках индекса была выполнена посредством анализа по наименьшей случайной разнице. Вычисление уравнений связи между таксационными характеристиками насаждений и их спектральными отражательными свойствами было реализовано с помощью регрессионной оценки совокупности данных, полученной на исследовательских участках.

На основе созданной карты лесопокрытия сосновыми насаждениями и с помощью информативных индексных показателей существует возможность получать тематические картографические материалы по каждому из исследуемых параметров методом эмпирического прогнозирования. Средствами ГИС-анализа можно получить комбинационные картосхемы, позволяющие более качественно оценивать происходящие в древесной растительности процессы. К примеру, повышение в хвое содержания пигментов антоциана характерно как для испытывающей бурный рост молодой растительности, так и для деградирующей старой [4]. Поэтому включение в обработку данных о возрастных категориях древостоя, в качестве дополнительных данных в процесс ГИС-анализа, позволяет избавиться от неоднозначности и более надежно оценивать состояние растительности.

В пользу эффективности метода говорит то, что обработанные в его рамках индексные изображения биохимических данных на территории Савватьевского лесничества Тверской области продемонстрировали сравнительное преимущество перед популярными текущими подходами на основе структурных индексов, что отразилось в виде более высоких значений F-критерия и коэффициен-

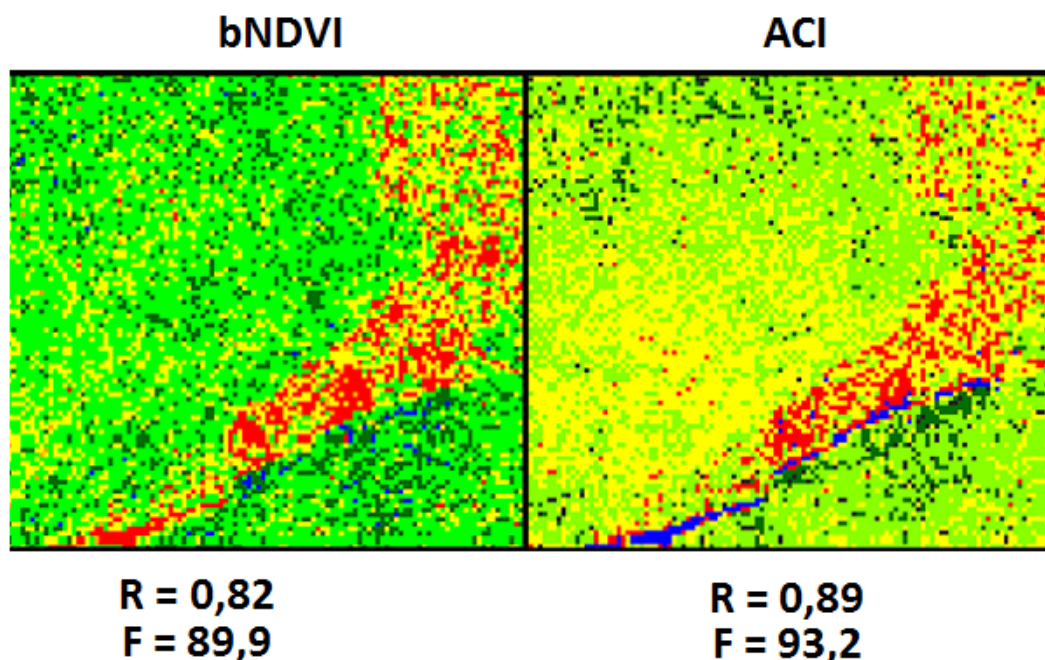


Рис. 2. Сравнение методов оценки деградации растительности по структурному многозональному индексу bNDVI и биохимическому-гиперспектральному индексу.

та корреляции (см. рис. 2). Также решение задач, связанных с выявлением площадей угнетенной деградировавшей сосновой растительности с низким бонитетом, будет более надежным ввиду физиологических особенностей процессов, протекающих в хвое древостоя. Данные изображения получены и обработаны по созданным в рамках методики моделям, с учетом того, что модифицированный нормализованный вегетационный индекс (bNDVI) является активно применяющимся сейчас широкополосным структурным индексом. Индекс содержания антоцианов (ACI) – узкополосный биохимический индикатор, расчет которого невозможен при использовании многозональной аппаратуры.

Также одним из преимуществ данной методики является ее универсальность с точки зрения программного обеспечения. Предложенную последовательность операций можно реализовать в любых программах, позволяющих выполнять математические операции с растровыми слоями (ARC Gis, Панорама, ENVI, ERDAS) и статистическую обработку (ExCel, Statistica и др.). Применение

данного метода позволит повысить эффективность комплекса мероприятий по выполнению государственной инвентаризации лесов Российской Федерации. На основе метода возможна реализация актуального мониторинга стрессовых ситуаций древостоя, с целью выявления причин ухудшения его состояния, и прогнозирование дальнейших тенденций развития ситуации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Космический аппарат «Ресурс-П» выдал первые тестовые снимки // Федеральное космическое агентство [сайт]. – URL: <http://www.federalspace.ru/19661/> (дата обращения: 02.12.2013 г.)
2. Кошкарев А.В. Картография и геоинформатика: пути взаимодействия // Изв. АН СССР, сер. геогр. – 1990. – № 1. – С. 27-37.
3. Никофоров А.А. Анализ структуры, динамики и продуктивности лесного растительного покрова с применением ГИС-технологий, математического и 3D моделирования на примере Лисинского УОЛХ: дис. ... канд. географ. наук. – СПб., 2005. – 157 с.
4. Черепанов А.С., Дружинина Е.Г. Спектральные свойства растительности и вегетационные индексы // Геоматика. – 2009. – № 3 (4). – С. 28-32.

УДК 502.64

Розанов Л.Л.

Московский государственный областной университет

АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОЭКОЛОГИИ

L. Rozanov

Moscow State Regional University

TOPICAL ASPECTS OF APPLIED GEOECOLOGY

Аннотация. Обсуждается содержательная основа прикладной геоэкологии. На современном уровне знаний прикладная геоэкология изучает взаимоотношения и взаимосвязи человека и его деятельности с окружающей средой в пространственно-временной конкретности. В прикладной геоэкологии – научной и учебной дисциплине различаются направляемая геоэкология, производственная геоэкология, медицинская геоэкология, военная геоэкология, политическая геоэкология, космическая геоэкология, историческая геоэкология.

Ключевые слова: прикладная геоэкология, окружающая среда, направляемая геоэкология, производственная геоэкология, медицинская геоэкология, военная геоэкология, политическая геоэкология, космическая геоэкология, историческая геоэкология.

Abstract. The scientific foundations of applied geoeology are discussed. At the modern level of knowledge, applied geoeology studies the relationship and interaction between man and his activities with the environment in the spatio-temporal specificity. In applied geoeology – scientific and educational discipline – we differ between guided geoeology, production geoeology, medical geoeology, military geoeology, political geoeology, space geoeology, and historical geoeology.

Key words: applied geoeology, environment, guided geoeology, production geoeology, medical geoeology, military geoeology, political geoeology, space geoeology, historical geoeology.

В условиях техногенной цивилизации, обладающей огромными возможностями, актуальны слова В.И. Вернадского [2, с. 149], что человек «может и должен перестраивать своим трудом и мыслью область своей жизни». В этом смысле окружающую среду следует рассматривать относительно сохранения ее приемлемого состояния для нынешнего и будущего поколений людей. Важнейшие сдвиги, проявляющиеся как тенденции в развитии мирового сообщества и его взаимодействия с окружающей средой, подтверждают, что самой острой, интегрирующей в себе все остальные, стала проблема выживания человечества на Земле [6].

В последней четверти XX в. сформировалось поле практических геоэкологических интересов, акцентированных на сохранении окружающей среды благоприятной для жизни и деятельности человечества. Содержательно геоэкология рассматривает человека не только в качестве источника загрязнения биосферы, но и жертвы им же самим изменяемой окружающей среды. Обостряющийся кризис во взаимоотношениях человека со средой своего обитания обусловлен неограниченным экономическим ростом, базирующимся на мировоззрении индустриально-потребительского общества [3].

Возрастающий дефицит ресурсов жизнеобеспечения, обостряющаяся проблема утилизации отходов жизнедеятельности человека обуславливают необходимость регулирования качества окружающей среды как путь преодоления ее деградации. Как и всякая прикладная отрасль знания, прикладная геоэкология охватывает широкий круг деятельности человечества [7]. В условиях техногенного загрязнения окружающей среды содержательная определенность прикладной геоэкологии приобретает особое научно-практическое значение.

© Розанов Л.Л., 2013.

Новизна проведенного исследования заключается в разработке представлений о прикладной геоэкологии как научной и учебной дисциплине.

Объектно-предметная сущность прикладной геоэкологии. Усугубление неблагоприятных последствий дестабилизации окружающей среды для жизнедеятельности людей высвечивает проблему определения пределов мирового производства для удовлетворения потребностей населения как индустриальных, так и развивающихся стран. Опасными для развития человеческого общества становятся разнообразные политические, социальные, экономические, военные действия, направленные на изменение культурно-исторической среды, биологических и экономических факторов. Эти изменения ведут в итоге к созданию для какой-либо общности людей таких жизненных условий, которые могут привести к ее полному или частичному физическому уничтожению.

Прикладная направленность геоэкологии заключается в применении ее данных к решению разнообразных практических задач, возникающих в результате взаимодействия человечества с окружающей средой. Основная задача прикладной геоэкологии – разработка и реализация конкретных программ, направленных на гармонизацию пространственно-временных отношений и взаимосвязи человека и его деятельности с окружающей средой. Особую роль при этом играет геоэкологическая политика во взаимодействии общества с окружающей средой, что находит отражение в работе правительств, международных и неправительственных организаций.

В качестве *объекта исследования прикладной геоэкологии* рассматриваются взаимосвязи человека и его деятельности с окружающей средой. На современном уровне знаний *предметом исследования прикладной геоэкологии* следует считать оптимизацию взаимоотношений и взаимосвязей жизнедеятельности человека с окружающей средой на локальном, региональном, глобальном уровнях. При этом методологической основой является принцип природосообразности

– соответствие человеческой деятельности и ее последствий возникшему (создававшемуся) в природе порядку, а именно объективно установленному балансу действующих факторов самоорганизации, поддерживающих функционирование современной биосферы сейчас и в ближайшей перспективе.

Исходя из представлений об объекте, цели, предмете, методе исследований, прикладная геоэкология – это раздел геоэкологии, изучающий с целью гармонизации взаимоотношения и взаимосвязи человека и его деятельности с окружающей средой в пространственно-временной конкретности. В прикладной геоэкологии содержательно различаются направляемая геоэкология, производственная геоэкология, медицинская геоэкология, военная геоэкология, политическая геоэкология, космическая геоэкология, историческая геоэкология. Настоящее деление прикладной геоэкологии обусловлено разными категориями практических задач, которые она призвана решать.

Структура прикладной геоэкологии. *Направляемая геоэкология* (управление качеством окружающей среды) предусматривает деятельность, нацеленную на поддержание или сохранение средо- и ресурсовоспроизводящих свойств геосистем, организацию геоэкологически обоснованного использования природных ресурсов, обеспечение выполнения норм и требований, ограничивающих вредное воздействие производства и выпускаемой продукции. К числу стандартизованных требований, предъявляемых к управлению качеством окружающей среды, относится установление допустимых выбросов и сбросов промышленными предприятиями вредных веществ в воздушную среду, поверхностные и подземные воды. Сохранение жизнеобеспечивающих условий обитания людей возможно при направляемом развитии окружающей среды, которое заключается в выявлении и изучении геоэкологических проблем, проведении геоэкологических экспертиз, контроля, мониторинга, аудита и других действий. Это способствует рациональному природопользованию, обеспече-

нию соответствия качества окружающей среды жизненным потребностям людей.

Важнейшим основанием гармонии людей с природой является геоэкологизация развития, под которой понимается процесс отбора вариантов человеческой деятельности, не разрушающих окружающую среду, устанавливающих баланс с ней в пространственно-временном измерении. Геоэкологизация развития в итоге ведет к организации, созданию окружающей среды как жизнеобуславливающей, гармоничной, стабильно функционирующей системы. Геоэкологизация развития способствует формированию новой модели «природосберегающего роста», предусматривающей использование ресурсоэнергосберегающих технологий с уменьшением загрязнения окружающей среды.

Производственная геоэкология – направление прикладной геоэкологии, изучающее техногенные воздействия на состояние окружающей среды. Постоянное возрастание промышленного и сельскохозяйственного производства сопровождается появлением новых технологий и процессов, материалов и объектов, многогранные воздействия которых обуславливают изменение окружающей среды. В условиях расширения и углубления производства – процесса многообразного преобразования вещества и тел природы для удовлетворения потребностей общества – актуализируется познание сочетания и противоречия между «естественным» и «искусственным» в сфере воздействий, изменяющих окружающую среду. Возникновение в результате производственной деятельности в окружающей среде обычно не характерных для нее физических, химических и иных процессов, организмов, техногенных веществ, химических соединений приводит к нежелательным последствиям для людей, растений, животных.

Воздействия тех или иных веществ, тел, источников энергии, биологических организмов, неблагоприятных для здоровья человека, состояния жизнеобеспечивающих природных ресурсов и материальных объектов общества, весьма разнообразны [3].

Различают механическое (техногенные морфологические объекты, пыль), физическое (тепловое, шумовое, электромагнитное, радиоактивное), химическое (газообразные, жидкие, твердые вещества, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами), биологическое (возникшие в процессе производства микроорганизмы, вызывающие болезни человека или сельскохозяйственных животных) загрязнения окружающей среды. Деятельность человека, став общественно-производственной, технической, относительно противостоит природе. Техногенный мир не является ни частью, ни ступенью развития биологической природы. Он принципиально чужд биологическому миру. Действие техники дестабилизирует окружающую среду. Наибольшее воздействие на окружающую среду производят промышленное производство, энергетика, транспорт.

Под *медицинской геоэкологией* рассматривается направление прикладной геоэкологии, изучающее геоэкологические процессы в окружающей среде, воздействующие на человека, его здоровье и жизнедеятельность в пространственно-временной конкретности [4]. Возникновение нарушений жизненных функций человека, наличие симптомов болезни могут вызываться воздействием на организм вредных факторов окружающей среды (физических, химических, биологических). Опасны последствия биоаккумуляции радиоактивных веществ, которые концентрируются микроорганизмами, планктоном и рыбой, а затем передаются по пищевой цепи другим животным и человеку. Общее свойство всех радионуклидов – мощное мутагенное действие. Мутации, возникающие в клетках тела, нарушают биохимические процессы в организме, инициируют раковые заболевания (крови, грудной железы, легких, щитовидной железы). По оценкам экспертов Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), в 30% случаев загрязнение окружающей среды выступает причиной недомогания и болезней людей. Медико-геоэкологические изменения здоровья населения проявляются в виде функциональных нарушений орга-

низма, физического развития, болезненности и заболеваемости детского и взрослого населения, аномалий рождения, смертности детей в возрасте до одного года, сокращения продолжительности жизни людей и других признаков. Актуальная задача медицинской геоэкологии – анализ показателей о больных детях, болезни которых в неблагоприятной окружающей среде в дальнейшем будут только усугубляться, что чревато вырождением населения страны.

О медико-геоэкологическом состоянии окружающей среды свидетельствуют инфекционные заболевания природной очаговости. Особенностью таких заболеваний является то, что их возбудители существуют в пределах определенной территории вне связи с людьми или домашними животными. Передача возбудителей от животных происходит преимущественно через переносчиков, чаще всего насекомых и клещей. В настоящее время известно около 200 болезней человека, которые распространяются насекомыми и членистоногими животными. Развитие медицинской геоэкологии зависит от научных наблюдений патологических случаев, диагностики и учета распространения заболеваний людей во времени и пространстве, установления взаимосвязей и взаимоотношений между возбудителями болезней и факторами окружающей среды. Одним из направлений медицинской геоэкологии является изучение распространения незаразных патологических изменений у людей, в частности эндемических заболеваний, обусловленных избытком или недостатком тех или иных химических элементов в окружающей среде.

Острой медико-геоэкологической проблемой является создание трансгенных организмов на основе модификации или разрушения определенных генов, а также за счет введения новых генов в геном организма, что затрагивает генетическую основу существования всего живого с весьма рискованными последствиями. Прямое изменение наследственного аппарата для получения желательных генетически модифицированных организмов (особенно в сельскохозяйствен-

ном производстве) таит в себе угрозу спонтанного возникновения неконтролируемых разновидностей с непредсказуемыми, быть может, крайне нежелательными свойствами для продовольственного сырья и продуктов питания. В свете расширяющегося глобального кризиса на рынке продовольствия актуально определение опасности для здоровья людей и их потомков не только генетически модифицированных продуктов, но и продовольственных товаров с генетически модифицированными добавками.

Негативные воздействия на окружающую среду и численность людей на планете оказывают войны. Военно-геоэкологическая проблематика в силу ее сложности, комплексности, закрытости исходных материалов затрагивает геополитические интересы и безопасность государств. В сферу интересов военной геоэкологии входит выполнение прогнозов влияния на окружающую среду военных действий, анализ вклада в ее разрушение разных видов оружия, а также оценка воздействия инфраструктуры военно-промышленного комплекса и вооруженных сил [1]. Развитие тенденций милитаризации околоземного пространства повышает опасность возникновения военных столкновений, что, наряду с возрастанием техногенных загрязнений, чревато деградацией окружающей человека среды. Под *военной геоэкологией* предлагается понимать направление прикладной геоэкологии, изучающее современные и будущие геоэкологические последствия военной деятельности для окружающей среды, человека, растительных и животных организмов.

В условиях осознания негативных последствий применения ядерного оружия разрабатываются геофизические воздействия на окружающую среду в военных целях. В научно-информационном обзоре открытых источников и материалов по военно-экологическим проблемам России геофизическая война трактуется как «составная часть военного конфликта, характеризующаяся преднамеренным использованием энергии геофизических процессов в военных целях путем активного воздействия на окружающую сре-

ду и физические процессы различного уровня. Геофизическое оружие – совокупность средств и методов активного воздействия, с помощью которого достигаются цели геофизической войны» [1, с.150]. В качестве разновидностей геофизического оружия и форм его воздействия рассматриваются метеорологическое оружие, гидросферное оружие, литосферное оружие, климатическое оружие.

Особо следует сказать о таком виде биологического загрязнения, как новые культуры болезнетворных микроорганизмов или вирусов, выделенные из определенного источника (например, из организма заболевшего животного и т.п.) и обладающие специфичными физиолого-биохимическими свойствами, которые могут использоваться и в качестве биологического оружия. В последние десятилетия наметилась тревожная тенденция появления в окружающей среде различных вирусов, вызывающих распространение заболеваний людей, птиц, животных, что связывают с разработками новых видов бактериологического оружия. Наибольшее опасение вызывает разработка в военных целях генетического оружия, поражающего иммунную систему человека.

Политико-геоэкологические воззрения восходят к программе ЮНЕП по окружающей среде, обращенной к правительствам и международным организациям. Современные направления геоэкологической деятельности в сфере охраны окружающей среды регулируются базовыми, отраслевыми, региональными, двусторонними актами международно-правового сотрудничества. Национальные и международные программы и конвенции, ресурсо- и энергосберегающие технологии не могут справиться с тенденцией деградации окружающей среды, что обусловлено резким повышением геоэкологической взаимозависимости в условиях интернационализации хозяйства. Геоэкологические проблемы жизнеобеспечения – дефицит пресной воды, загрязнение окружающей среды, ослабление иммунитета и сопротивляемости болезням у людей, истощение биологических ресурсов, недостаток продуктов питания –

причины нарастания международных геоконфликтов.

В настоящее время с реалиями окружающей среды стали увязываться строительство военных баз, сооружение тех или иных объектов на территории других стран, передвижение войск, маневры и т.д. В одном из пунктов подписанной Россией Декларации по окружающей среде и развитию (1992) записано, что государства должны уважать международное право, обеспечивающее защиту окружающей среды во время вооруженных конфликтов. Как известно, военная деятельность стран-участниц международных договоров подпадает под действие норм международного права в аспекте нанесения вреда окружающей природной среде. Оно предусматривает, как правило, международный экологический контроль, экспертизу, финансовую ответственность, что с неизбежностью вызывает геоэкологические конфликты на уровне межгосударственных отношений. Из этого следует, что проблема сохранения окружающей среды может стать средством воздействия на международную и внутреннюю политику страны, ее национальные геоэкологические интересы в сфере окружающей среды. Поэтому при проведении международного сотрудничества в области геоэкологической политики важно исключать возможность взятия Россией таких обязательств, которые бы помешали ее собственному развитию.

Состояние окружающей среды, огромный геоэкологический и природно-ресурсный потенциал России в условиях рыночной экономики представляет собой несомненную коммерческую и стратегическую ценность. В свете обеспечения геоэкологической безопасности, геоэкологического суверенитета страны становятся актуальными представления о политической геоэкологии, базирующейся на концепции геоэкологического пространства, трактующей сферу жизнедеятельности человека, существования животных и растений как взаимодействующую совокупность естественных (природных) и искусственных (техногенных) веществ, тел, факторов [5].

Геоэкологический фактор оказывает существенное влияние на государственные (национальные) интересы – потребность населения страны в таком состоянии окружающей среды, которое не сказывается негативно на здоровье и долголетию граждан и обеспечивает сохранность генофонда, многообразие и уникальность живой и неживой природы. Внутренняя геоэкологическая политика охватывает основные направления деятельности государства, политических партий к сохранению среды обитания людей. Внешняя геоэкологическая политика относится к отношениям между государствами в общем для всех геоэкологическом пространстве. Становится все очевиднее необходимость изучения внутренних и внешних геоэкологических угроз на глобальном, национальном, региональном уровнях. В условиях обострения глобальной геоэкологической ситуации, возможных военно-геоэкологических действий национальные интересы все более актуализируются в системе межгосударственных отношений. Прослеживается взаимосвязь международных конфликтов с состоянием окружающей среды. Геоэкологическая безопасность (означающая отсутствие техногенной или природной угрозы ухудшения состояния окружающей среды и человека в ней) – важная составляющая международной системы коллективной безопасности, основывающейся на сбалансированных региональных соглашениях, направленных на сохранение природной первоосновы существования в соответствии с ограниченными национальными и локальными интересами.

Таким образом, *политическая геоэкология* как направление прикладной геоэкологии изучает внутригосударственную геоэкологическую деятельность и межгосударственные отношения в геоэкологическом пространстве с целью регулирования растущей геоэкологической взаимозависимости между странами и ответственности за нанесение ущерба среде обитания и здоровью населения других государств, особенно вследствие военно-геоэкологических действий.

Задачей политической геоэкологии является изучение международных геоэкологи-

ческих конфликтов – спорных ситуаций, вызванных трансграничными перемещениями загрязненного воздуха, речных и морских вод, загрязнениями ландшафтов одних государств от источников, расположенных на территории других стран. Острая проблема дефицита пресной воды становится определяющим фактором внутренней и внешней политики многих государств. Споры из-за окружающей среды нередко развиваются от конфликтной геоэкологической ситуации до вооруженных демонстраций, а затем и военных действий. Существенным в изучении международных конфликтов из-за окружающей среды является подход с позиций политико-геоэкологического пространства, пределы которого не ограничиваются государственными территориями, исключительными зонами континентального шельфа.

Одно из прикладных направлений геоэкологии – *космическая геоэкология* изучает состояние окружающей среды на основе спутниковой системы наблюдений. Химическое загрязнение окружающей среды обусловлено работой ракетных двигателей, выбрасывающих хлорид водорода, окислы углерода, азота, хлора, твердых частиц Al_2O_3 . Их суммарная масса измеряется сотнями тонн. После запуска ракеты высокотемпературное облако (продуктов сгорания, водяного пара, пыли) поднимаются на высоту до 3 км и перемещается под действием ветра на расстояние 30-60 км. Эксплуатация космических комплексов геоэкологически сказывается во вредном воздействии продуктов сгорания ракетных топлив на воздушную среду, в образовании ударных волн при достижении сверхзвуковых скоростей ракет-носителей, в засорении ими околоземного пространства, в разрушении озоносферы диаметром от 0,1 до 3-10 км на всех высотах полетного следа ракеты.

В целом техногенное воздействие на околоземное космическое пространство (часть окружающей среды) сказывается посредством выброса химических веществ и паров воды работающими двигателями ракет, в создании энергетических и динамических возмущений в результате полетов ракет, в загрязнении

космическим мусором, в электромагнитном излучении радиопередающих спутниковых устройств. В настоящее время космические аппараты позволяют получать ценные сведения о состоянии лесов и сельскохозяйственных угодий, о нарушениях растительного и почвенного покрова суши в результате техногенной деятельности, о фитопланктоне океанов и морей, о загрязнении суши и океана, о развитии урбанизированных зон.

Историческая геоэкология (палеогеоэкология) изучает геоэкологические условия становления и развития человечества. В частности исследуются взаимодействия человека с окружающей средой в пространстве и времени, в том числе процессы, происходящие с человеком и геохимической средой, не только во время появления человека, но и в течение всей длительной истории развития человеческого общества. Обмен человека веществом, энергией и информацией с окружающей средой проявляется двояко: в непосредственном использовании им природных ресурсов (воздуха, воды, различных растений и животных, минералов), а также в создании для удовлетворения своих потребностей того, чего нет готового в природе. Выяснение содержания того или иного элемента в организме людей, живших в различных географических регионах в разные исторические периоды, проводится с помощью исследований микроэлементного состава костной ткани из археологических раскопок, что рассматривается в качестве источника информации о характере занятий, образе жизни, палеодиете конкретного человека.

Выводы. Взаимоотношения человека с окружающей средой, т.е. с внешним по отношению к нему материальным миром, – одна из обостряющихся проблем, волнующих и отдельного индивидуума, и народы, страны, человечество в целом. Окружающая среда для человека выступает обычно как взаимодействующая совокупность природных, техногенно-природных, техногенных объектов и явлений, воздействующих на жизнь, здоровье, хозяйственную деятельность и отдых людей. При этом принципиально рассматривать

человека не в качестве компонента биосферы (ресурсо- и средовоспроизводящей и хранящей генофонд системы), а как внешнюю силу – субъект техногенной деятельности, дестабилизирующей окружающую среду.

В развитие научных представлений о геоэкологии предложено новое понятие «прикладная геоэкология», отражающее междисциплинарное направление научно-практических исследований в динамической системе «человек – окружающая среда». В свете вызовов техногенной цивилизации существенны знания о геоэкологических процессах – переменах в состоянии здоровья и жизнедеятельности человека, изменениях в функционировании растительных и животных организмов под воздействием окружающей среды. В качестве предмета исследования прикладной геоэкологии рассматриваются процессы оптимизации взаимоотношений и взаимосвязей человека и его деятельности с окружающей средой в пространственно-временной конкретности.

Изложенное о предметно-объектной сущности прикладной геоэкологии служит теоретико-методологическим основанием учебной дисциплины «Прикладная геоэкология», построенной на принципах жизнепригодности и опережающего предвидения возможности появления чрезвычайных геоэкологических ситуаций и их последствий для человека и его разнообразной деятельности.

На современном уровне знаний направляемая, производственная, медицинская, военная, политическая, космическая, историческая геоэкологии – актуальные направления прикладной геоэкологии. С позиций прикладной геоэкологии методологически принципиально рассматривать определяемые транснациональными корпорациями глобализацию, развертывание нового миропорядка, предусматривающими контроль со стороны неправительственных экологических организаций над системами жизнеобеспечения (связи, энергетики, водоснабжения и др.) соответствующих стран. С точки зрения появляющихся угроз (прежде всего полный контроль над ресурсами и неограниченного доступа к

ним) многое, происходящее в России и за ее пределами, может помочь осознать, переосмыслить формирующаяся научная и учебная дисциплина – прикладная геоэкология.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Булатов В.И. Россия: экология и армия // Геоэкологические проблемы ВПК и военно-оборонной промышленности. – Новосибирск: ЦЕРИС, 1999. – 168 с.
2. Вернадский В.И. Биосфера и ноосфера. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
3. Розанов Л.Л. Геоэкология: учебно-методическое пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2010. – 272 с.
4. Розанов Л.Л. Предметно-объектная сущность медицинской геоэкологии // Научный диалог. – Выпуск № 7. Естествознание и экология. – 2012. – С. 19-38.
5. Розанов Л.Л. Политическая геоэкология // География: проблемы науки и образования. Материалы международной научно-практической конференции «LXV Герценовские чтения, посвященные 215-летию Герценовского университета и 80-летию факультета географии», Санкт-Петербург, 19-21 апреля 2012 г. – СПб.: Астерион, 2012. – С. 158-161.
6. Розанов Л.Л. Концептуальная основа динамической геоэкологии // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2012. – № 5. – С.98-105.
7. Розанов Л.Л. Прикладная геоэкология // География: инновации в науке и образовании. Материалы международной научно-практической конференции «LXVI Герценовские чтения, посвященной 150-летию со дня рождения Владимира Ивановича Вернадского», Санкт-Петербург, 18-20 апреля 2013 г. – СПб.: Астерион, 2013. – С. 395-397.

РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

УДК 574.2

Васильев Н.В., Петренко Д.Б.

Московский государственный областной университет

ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ФТОРА В СВЯЗИ С РЕАЛИЗАЦИЕЙ МОНРЕАЛЬСКОГО ПРОТОКОЛА ПО ОЗОНОБЕЗОПАСНЫМ ФРЕОНАМ

N. Vasil'ev, D. Petrenko

Moscow State Regional University

DELOCALIZATION OF FLUORINE UNDER THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEplete THE OZONE LAYER

Аннотация. В статье приведены результаты анализа источников техногенного поступления соединений фтора в окружающую среду. Отмечено, что появление фтора в повышенных концентрациях в трофических цепях может привести к нежелательным экологическим последствиям на фоне токсичности монофторорганических природных соединений. Обсуждены возможности антропогенного распространения фтора в связи с реализацией положений Монреальского протокола.

Ключевые слова: фтор, фреоны, фторорганические соединения, Монреальский протокол, Венская конвенция.

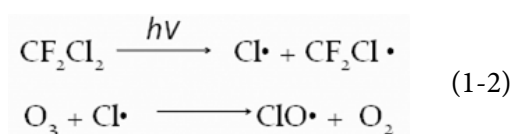
Abstract. The man-made sources of releases of fluorine compounds to the environment are analyzed. It is noted that the occurrence of elevated concentrations of fluorine in trophic chains can lead to undesirable environmental consequences against the background of toxicity of organic monofluoride compounds. The possibilities of the human spread of fluorine in connection with the implementation of the Montreal Protocol are discussed.

Key words: fluorine, CFCs, organofluorine compounds, the Montreal Protocol, the Vienna Convention.

Понимание необходимости экологического контроля за локализацией фтора (от греч. *phthoros* – гибель) в различных его формах уже давно существует в развитых странах мира в связи с возникновением эндемических заболеваний. Последние связаны с локальным избытком этого элемента (флюорозы, болезни системы кроветворения, легких, опорно-двигательного аппарата и т.д.), или же с его локальным недостатком (кариес, остеопороз и т.д.). Особенно драматические последствия происходят при нарушении поступления фтора в детском возрасте. Так, например, при превышениях предельно допустимых концентраций в Иркутском регионе России (г. Шелехов, производство алюминия), статистически определены превышения различных заболеваний и врожденных аномалий в 1,8-10,5 раз (система кровообращения – 10,5 раз, болезни костно-мышечной системы – 6,9 раз, дыхания – 7,7 раз) [10].

Геохимические провинции, связанные с избыточным или недостаточным содержанием фтора давно известны, известно также и то, что человек активно занимается делокали-

зацией фтора в результате промышленной деятельности и сельскохозяйственного производства. Источниками техногенного поступления фтороводорода и фторидов в окружающую среду являются производства алюминия, минеральных удобрений, стекла, кирпича, а также тепловые электростанции, работающие на угле с высоким содержанием фтора [9]. Делокализация активно происходит и при применении минеральных удобрений, особенно суперфосфатов. Имеются сведения о том, что фтор, содержащийся в горюче-смазочных материалах, продуктах истирания дорожного покрытия, резины и пыли от перевозимых сыпучих грузов способен накапливаться в почвах придорожных территорий [5, с. 192-194]. Основным источником фтора является плавиковый шпат, потребление которого в начале 2000-х гг. оценивалось в целом по миру 4,5 млн. т., и продолжает увеличиваться [2]. Несомненно, что существенный вклад в распространение фтора вносят фреоны. Производство фреонов оценивается по разным источникам различно, при этом, по-видимому, находится на уровне 0,5 млн.т. в год, то есть достаточно значимо с точки зрения геохимических кругооборотов [11, см. (1-2)]. Известно, что производство фреонов в мире подчинено проблеме сохранения озонового слоя атмосферы, защищающего планету от воздействия жесткого космического излучения.



В марте 1985 г. была принята Венская конвенция об охране озонового слоя, в сентябре 1987 г. – Монреальский протокол (пересматривался семь раз, ратифицирован 197 странами, в том числе Россией), предусматривающий полное прекращение производства развитыми странами озonoактивных хладонов (R11, R12, R113, R114, R115) к 1 января 1996 г. и бромсодержащих галонов (12B1, 13B1 и 114B2) к 1 января 1994 г. [14]. В настоящее

время большинство промышленно развитых стран присоединились к Монреальскому протоколу, ограничивающему производство и потребление веществ, разрушающих озоновый слой. Фторхлоруглеводороды типа R12 почти повсеместно заменены, либо заменяются на «альтернативу первого поколения» – гидрохлорфторуглероды типа R22, которые имеют сниженный озоноразрушающий потенциал. «Альтернативой второго поколения» являются гидрофторуглероды, которые обладают нулевым озоноразрушающим потенциалом. К 2020 г. страны, взявшие на себя обязательства по Монреальскому протоколу, должны будут полностью перейти на вещества этого типа. В молекулах этих фреонов отсутствие хлора или брома «уравновешивается» высоким содержанием фтора и некоторым увеличением молекулы (как правило, не выше C-3 или C-4), что позволяет выйти на необходимые эксплуатационные характеристики (температуры кипения, теплоты испарения), технологически обусловленные их применением в холодильной технике [1].

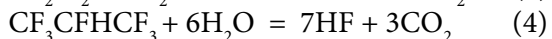
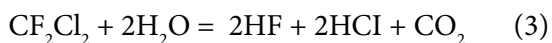
Таблица 1

Примеры фреонов

Фторхлоруглероды (запрещены):		
CF_2Cl_2	дифтордихлорметан	R12
Гидрофторхлоруглероды (альтернатива первого поколения):		
CF_2ClH	хлордиформетан	R22
Гидрофторуглероды (альтернатива второго поколения):		
$\text{CF}_3\text{HCF}_2\text{H};$ CF_3CFH_2	тетрафторэтаны	R134
$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3;$ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	гидрогептафторпропаны	R227

Области применения фреонов чрезвычайно многообразны: пропелленты, вспениватели, реагенты для пожаротушения, растворители и так далее. Однако главным образом эти вещества применяются в качестве хладагентов в бытовых и промышленных холодильных установках, стационарных и автомобильных кондиционерах [7]. Производство фреонов нарастает опережа-

ющими темпами в связи с развитием систем кондиционирования. Увеличение вклада высоко фторированных фреонов после 2020 г. может снизить опасность разрушения озонового слоя, что, впрочем, не является очевидным, однако приведет к существенному увеличению рассеивания фторид-иона из природных концентрированных месторождений (плавиковый шпат, апатиты). Делокализации будет способствовать высокая летучесть фреонов, находящихся по большей части в газообразном состоянии. Активное рассеяние произойдет в течение ближайших десятилетий на фоне продолжающегося наращивания холодильной техники и систем кондиционирования и будет территориально приурочено к мегаполисам и основным магистралям, в связи с увеличением количества систем автомобильного кондиционирования. При этом образование фторид-иона из фреонов последних поколений (гидрофторуглеродов) происходит в условиях окружающей среды существенно быстрее в связи с возможностью реакций нуклеофильного де-гидрофторирования, а количество фторид-иона, выделяемое из них, существенно более высокое (см. (3-4)). Аналогична ситуация и с альтернативой третьего поколения, к которым относятся фторированные эфиры, кетоны, олефины, удовлетворяющие требованиям Монреальского и Киотского протоколов, то есть они озонобезопасны и не создают парникового эффекта.



Таким образом, накопление фтора будет продолжаться в селитебных ландшафтах, вне зависимости от промышленных или энергетических мощностей. Отчасти это подтверждается полученными нами недавно данными о превышении концентраций фтора в придорожных почвах Московской области. Фтор не относится к редким элементам, его среднее содержание в почвах в большинстве случаев колеблется в пределах 150-400 мг/кг и в среднем составляет 320 мг/кг [3; 6]. Кроме того,

фтор является биогенным микроэлементом, на который распространяется правило оптимума и адаптационные механизмы живой природы. Фториды металлов – известные дезинфицирующие реагенты, используемые в высоких концентрациях в частности как средство против гниения древесины. Внесение смеси фторидов кальция и натрия (соотношение: 1,3:1 по массе) в почву в концентрациях 0,2, 0,4 и 1% в нашем эксперименте снизило всхожесть клевера (*Trifolium sp.*): 1,0, 0,83 и 0,30, соответственно, что указывает на гербицидное действие высоких концентраций фторид-иона в почвах (рис. 1).

Последние десятилетия ознаменовались значительными успехами в выявлении механизмов ассимиляции фторид-иона и его превращения в природные фторорганические соединения. Выделены и охарактеризованы специализированные ферменты – флюориназы, находящиеся в некоторых видах растений и в грибах (*Streptomyces cattleya*) которые ассимилируют фторид-ион, образуя монофторорганические вещества [13, см. рис.2].

Известно, что более 40 видов растений, в том числе *Dichapetalum cymosum*, *D. toxicarium*, содержат монофторорганические соединения [4]. При этом многообразие природных фторированных органических соединений существенно ниже, чем у других галогенорганических соединений. Так, существует ~2300 хлорорганических соединений, ~2100 броморганических, ~110 иодорганических и только 7 фторорганических соединений на сегодняшний день достоверно выделено из растений [12; 15-16]. Можно было бы предположить, что такое незначительное разнообразие веществ не может оказать существенного влияния на экологические равновесия. Однако необходимо рассмотреть природу этих соединений. Практически все они весьма опасны для отдельных семейств и даже отрядов животных. Среди метаболитов растений – фторуксусная кислота, фторлимонная кислота, 4-фтортреонин, производные 5-фторурацила. С 40-х гг. прошлого века известно, что фторацетаты и фторцитраты чрезвычайно токсичны, к примеру, для

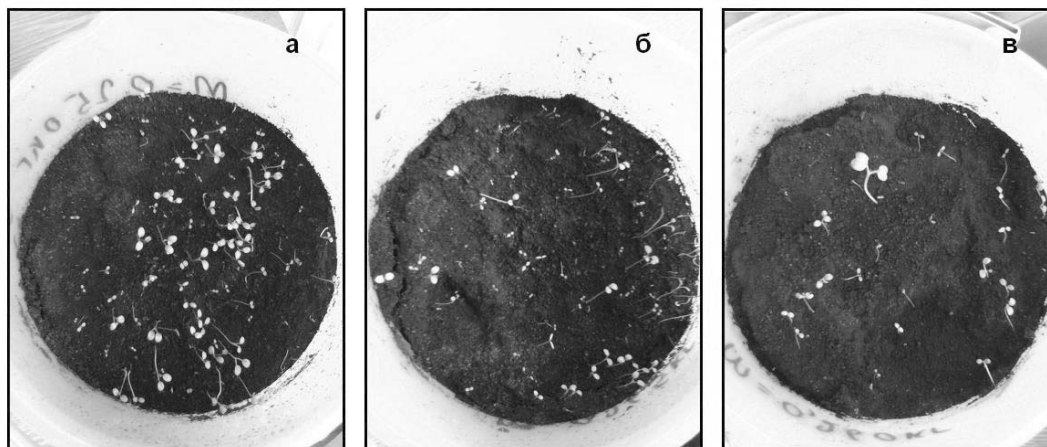


Рис. 1. Влияние добавки смеси фторидов натрия и кальция на всхожесть клевера (*Trifolium sp.*)
Содержание фтора: а – 0,2%; б – 0,4%; в – 1%. (14 дней после посева семян).

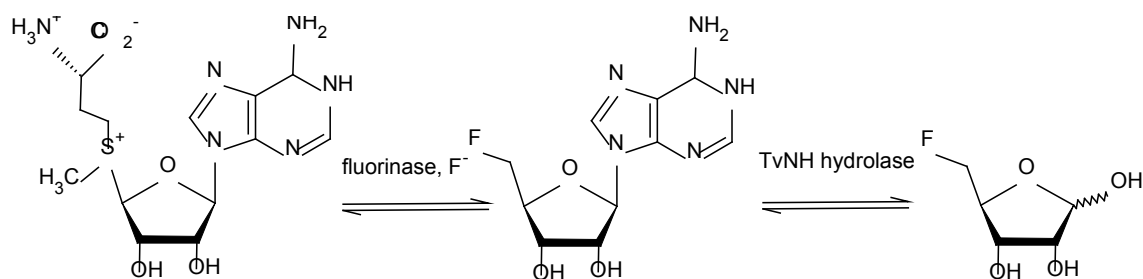


Рис. 2. Схема образования природных фторорганических соединений

грызунов и собак; уровень токсичности для некоторых видов соответствует токсичности известных отравляющих веществ [4; 8, с. 189-191]. Вместе с тем для приматов (в том числе для человека) и для птиц токсичность не столь высока.

В заключение следует отметить, что дальнейшая делокализация фтора посредством фреонов новых поколений будет в ближайшее время нарастать. Появление фтора в повышенных концентрациях в трофических цепях может привести к нежелательным экологическим последствиям, и целесообразность постоянного контроля его концентраций в объектах окружающей среды очевидна. По-видимому, обсуждаемый вопрос является не менее острым с экологических позиций,

чем вопрос о реальном вкладе фреонов в разрушение озона в стратосфере.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Барабанов В.Г. Озонабезопасные кандидатуры и заменители / В.Г. Барабанов, О.В. Блинова, В.С. Зотиков и др. - СПб.: Химиздат, 2003. – 304 с.
2. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307 (№ 2). – С. 165-169.
3. Воробьева М.В. Исследование токсичности и защищающей способности соединений фтора и бора в качестве антисептиков для древесины: дисс. ... канд. биол. наук. – Екатеринбург, 2003. – 146 с.
4. Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор: химия и применение. – М.: Мир, 1982. – 280 с.
5. Лысиков А.Б. Влияние МКАД на придорожные лес-

- ные экосистемы // Актуальные проблемы лесного комплекса. – Брянск: БГИТА, 2007. – С. 192-194.
6. Попова Л.М. Химические средства защиты растений. – СПб.: ГТУРП, 2009. – 96 с.
7. Промышленные фторорганические продукты: справочное издание / изд. 2-е, перераб. и доп. – СПб: Химия, 1996. – 544 с.
8. Соединения фтора: синтез и применение. – М.: Мир, 1990. – 407 с.
9. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва-растение / 2-е изд., перераб. и доп. – Красноярск: РАСХН, 2012. – 146 с.
10. Шалина Т.И. Загрязнение окружающей среды фтористыми соединениями алюминиевого производства и их влияние на морфогенез костей: дисс. ... докт. мед. наук. – Иркутск, 2009. – 223 с.
11. AFEAS Issue areas: production, sales, atmospheric release of fluorocarbons / Alternative fluorocarbons environmental acceptability study [сайт]. – URL: <http://www.afeas.org> (дата обращения: 02.12.2013 г.)
12. Bégué J.-P., Bonnet-Delpon D. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products // J. Fluorine Chem. – 2006. – V. 127. – P. 992-1012.
13. Dong C., Huang F.L., Deng H. Crystal structure and mechanism of a bacterial fluorinating enzyme // Nature. – 2004. – V. 427. – P. 561-565.
14. Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer. The Vienna Convention (1985). The Montreal Protocol (1987) / Eighth Ed. – Nairobi: UNEP Ozone Secretariat, 2009. – 415 p.
15. О'Нэган Д. Isolation and characterization of a fluorination enzyme: fluorinase // Тезисы докладов девятой Всероссийской конференции «Химия фтора», Москва, 22-26 октября 2012 г. – М.: ИНЭОС РАН, 2012. – С. 14.
16. О'Нэган Д., Харпер Д. В. Fluorine-containing natural products // J. Fluorine Chem. – 1999. – V. 100. – P. 127-133.

УДК 543.42:556.113.4

Лозовик П.А.

*Институт водных проблем Севера
КарНЦ РАН (г. Петрозаводск)*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ, ЦВЕТНОСТИ И МУТНОСТИ ВОДЫ ПО ИНТЕГРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

P. Lozovik

*Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Center,
Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk*

DETERMINATION OF TRANSPARENCY, COLORITY, AND TURBIDITY OF WATER BY INTEGRATED INTENSITY OF LIGHT ABSORPTION IN VISIBLE SPECTRUM

Аннотация. Показатели прозрачности, цветности и мутности воды удается надежно определить по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра образцов природной воды: первый – по поглощению света исходной воды, второй – по поглощению света воды после центрифугирования, а третий – по разности значений двух первых. Для устранения противоречий спектрофотометрических измерений цветности и мутности воды целесообразно перейти на их определение по интегральной интенсивности поглощения света и на новую более строгую физическую размерность этих показателей (см^{-2}).

Ключевые слова: прозрачность, цветность, мутность, интегральная интенсивность поглощения света, природные воды.

Abstract. Transparency, colority, and turbidity of water can be reliably determined by the integrated intensity of light absorption in the visible spectrum of natural water samples. Transparency is determined by light absorption of original water, colority – by light absorption of centrifuged water, and turbidity – by difference of the light absorption of original water and centrifuged water. In order to eliminate the differences of spectrophotometric measurements of colority and turbidity of water, it is reasonable to determinate this parameters by the integrated intensity of light absorption and to use a new more realistic physical dimension of them (cm^{-2}).

Key words: transparency, colority, turbidity, integrated intensity of light absorption, natural water.

Прозрачность, цветность и мутность воды являются важными физико-химическими показателями, широко используемыми на практике для контроля качества воды и оценки состояния водных объектов. По цветности и мутности вода нормируется для питьевых целей. Цветность характеризует, какой интенсивности окраска воды в видимом диапазоне спектра, воспринимаемая визуально в отраженном свете, мутность показывает наличие в воде мелкодисперсной взвеси, а прозрачность – на какой глубине виден белый диск при погружении его в воду. В любом случае эти показатели связаны со спектральными характеристиками природной воды. Фактически, цветность воды обусловлена наличием в воде в растворенном состоянии веществ, поглощающих свет, мутность – рассеянием и поглощением света мелкодисперсными частицами, а прозрачность связана как с цветностью, так и с мутностью воды. С физической точки зрения эти свойства воды связаны с интегральной интенсивностью поглощения света в видимой области спектра. Используя последний показатель, можно установить эти параметры и перейти на более строгую их физическую основу и новую размерность цветности и мутности воды.

© Лозовик П.А., 2013.

За интегральную интенсивность поглощения света (I) любого хромофора в спектро-

скопии [4] принято выражение $I = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$

(1) или $I = \frac{1}{C \cdot l} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ (2), где: $\varepsilon(\tilde{\nu})$ – коэффициент экстинкции, $\tilde{\nu}$ – волновое число, см^{-1} , l – толщина кюветы, см , $A(\tilde{\nu})$ – оптическая плотность, C – концентрация, моль/л. С учетом формулы (2) получим

$I \cdot \tilde{N} = \frac{1}{l} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ (3). Поскольку для природных вод поглощение света обусловлено наличием сложной смеси различных хромофоров, концентрация которых неизвестна, целесообразно в качестве показателя интегральной интенсивности поглощения света природной воды использовать выражение

$A_{\text{интегр}} = \frac{1}{l} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ (4), учитывающее, как интенсивность электронных переходов, так и концентрацию веществ. Определенный интеграл фактически есть площадь под кривой зависимости A от $\tilde{\nu}$ в интервале $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2$.

По своему физическому смыслу цветность воды есть интегральная интенсивность поглощения света водой при отсутствии в ней взвеси: $(A_{\text{раств}})_{\text{интегр}}$. Мутность прямо пропорциональна разности интегральной интенсивности исходной воды до и после ее центрифугирования:

$(A_{\text{исх}} - A_{\text{раств}})_{\text{интегр}}$, а прозрачность воды обратно пропорционально интегральной интенсивности светопоглощения исходной воды. Целью работы было показать возможность определения прозрачности, цветности и мутности воды по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра.

Экспериментальная часть. Определение цветности и мутности воды осуществляли спектрофотометрическими методами согласно методикам [3; 4; 7] и по интегральной интенсивности поглощения света. Для сравнения результатов анализа цветность воды определяли визуальным методом в цилин-

драх Генера [1; 5] и с использованием компаратора. Для построения градуировочных графиков применяли два стандарта цветности (платиново-кобальтовой и имитационной шкалы) и два стандарта мутности (формазин и каолин). Расчет интегральной интенсивности поглощения света проводили вручную или путем компьютерной обработки спектров. Для сравнения результатов анализа использовали образцы воды, отобранные из различных водных объектов, имеющих отличительные гидрохимические характеристики. Спектр поглощения природной воды в видимой области представляет собой монотонно убывающую кривую с увеличением длины волны (рис. 1а).

Площадь под такой кривой легко вычислить по методу трапеций, если разбить спектральный диапазон на равные промежутки по $\Delta \tilde{\nu}$, или вычислить с помощью интегратора, компьютера. Используя основной интервал видимого диапазона спектра (400–700 нм или 25000–14285.7 см^{-1}), разделив его на шесть равных участков, получим $\Delta \tilde{\nu} = 1785.72 \text{ см}^{-1}$. В таком случае площадь под кривой (S) определим по формуле:

$$S = \left(\frac{A_1 + A_7}{2} + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 \right) \cdot 1785.72 \quad (5),$$

где A_1 – оптическая плотность при волновом числе 25000 см^{-1} (λ_1 – 400 нм), A_2 – 23215 (431), A_3 – 21430 (467), A_4 – 19644 (509), A_5 – 17859 (560), A_6 – 16074 (622), A_7 – 14286 см^{-1} (700 нм). Аналогично определяют интегральную интенсивность поглощения света и стандартных растворов мутности и цветности. В последнем случае спектральный диапазон разбиваем более часто, через 1000 см^{-1} , в связи с тем, что спектр стандартных образцов цветности имеет более сложный вид, чем спектр образцов природной воды (см. рис. 1а).

Для спектрофотометрических измерений использовали приборы Спекорд UV-Vis, Portlab 501, Super Aquarius CE 9500, прошедшие поверку в центрах метрологии и стандартизации. Последние два прибора позволяли проводить компьютерную обработку спектров.

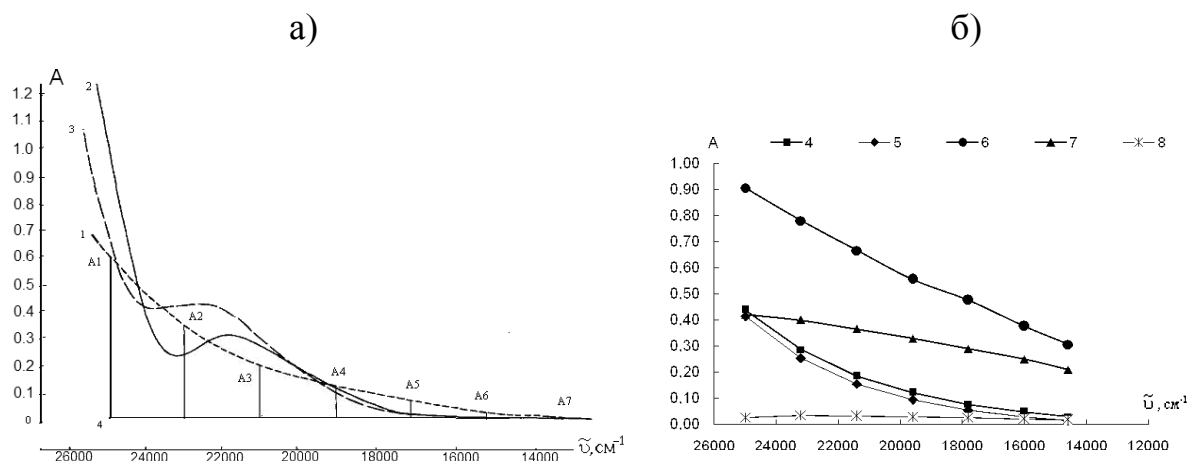


Рис. 1. Спектры поглощения образца природной воды (1), стандартов цветности платино-кобальтовой шкалы (2) и имитационной (3) (а) и спектры поглощения исходной (4) и отцентрифугированной воды (5), стандартных растворов формазина 100 ЕМ/л (6) и каолина 22.9 мг/л (7), спектр мутности природной воды (8) (б), $l=5.0$ см.

Результаты и их обсуждение

Определение цветности. Как видно из рис. 1, спектры стандартных растворов цветности не соответствуют спектру природной воды. Поскольку их спектры не идентичны, это приводит к тому, что цветность воды, определенная при одной длине волны, как это рекомендовано в руководствах [4; 8], существенно отличается от истинного значения (табл. 1). Спектры всех трех образцов пересекаются при длине волны около 510 нм (см. рис. 1), и только в этой точке получились одинаковые значения цветности как по оптической плотности, так и по интегральной интенсивности поглощения. Но эта точка не будет одинако-

вой для всех образцов природной воды, а будет меняться в зависимости от состава воды. Следует отметить, что в руководстве [5] для устранения несоответствия прямого спектрофотометрического определения цветности с визуальным было предложено строить градуировочный график по природным образцам воды различной цветности. Для этих образцов устанавливалась разность $A_{340}-A_{400}$, а их цветность определялась визуально с использованием стандартов цветности. Поэтому бесспорным является тот факт, что спектрофотометрическое измерение цветности воды возможно только по интегральной интенсивности поглощения света в видимом диапазоне спектра.

Таблица 1

Цветность образца воды, определенная по различным спектрофотометрическим методикам

Цветность	По интегральной интенсивности	A_{413} [5]	A_{436} [6]	A_{455} [7]	A_{510}
Град. Рт-Со шкалы	285	350	230	260	270
Град. имитац. шкалы	315	350	410	190	300

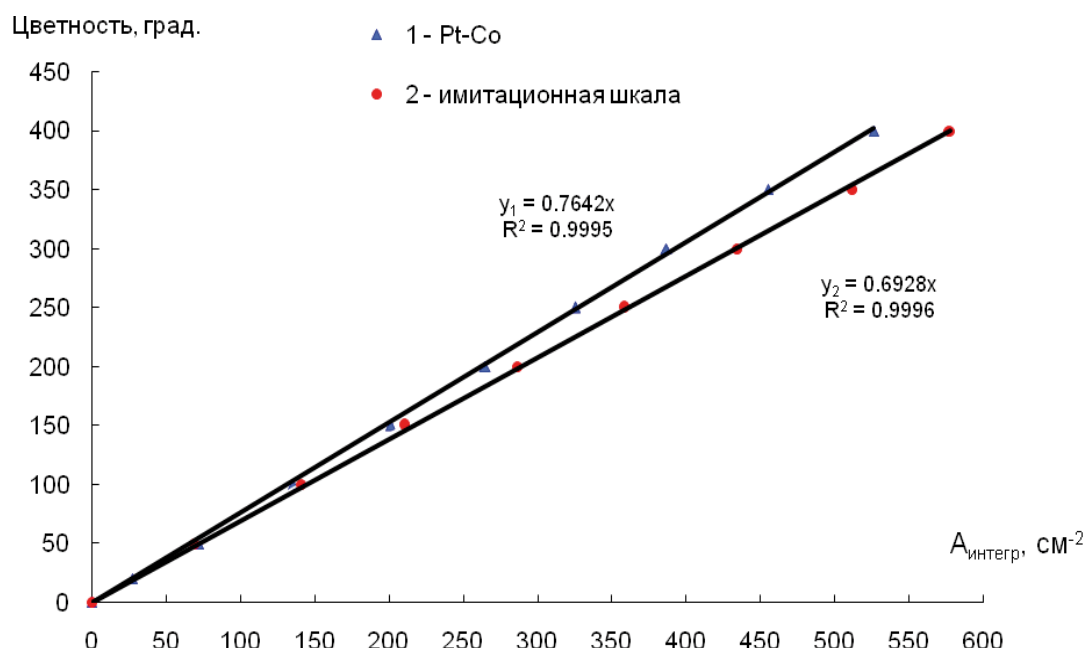


Рис. 2. Зависимость цветности стандартных растворов имитационной и платино-кобальтовой шкалы от интегральной интенсивности.

На рис. 2 представлены градуировочные графики зависимости цветности от интегральной интенсивности поглощения света для различных стандартов цветности. Несмотря на то, что спектры поглощения стандартов Pt-Co и имитационной шкалы с одинаковой цветностью различны, по интегральной интенсивности их растворы почти идентичны. Поэтому для определения цветности воды по интегральной интенсивности поглощения света можно пользоваться любым стандартом цветности. В конечном итоге от градусной меры цветности можно будет отказаться и перейти на более строгую физическую размерность (см^{-2}). В нашем случае получилось, что 1 град. цветности Pt-Co шкалы равен 1.30 , а имитационной 1.43 см^{-2} . Для полного соответствия шкал необходимо для приготовления имитационной шкалы взять в 1.1 раза большее количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. С учетом погрешности определения оптической плотности (± 0.005) и количества ее измерений (7) погрешность определения площади составит:

$(893 \cdot 0,005 \cdot 2 + 1786 \cdot 0,005 \cdot 5)/2 = 27 \text{ см}^{-1}$,
или при переходе к единицам цветности при

использовании 5-см кювет – 5.4 см^{-2} или 4 град.

Сравнение спектрофотометрического метода определения цветности по интегральной интенсивности с визуальным было проведено на семи образцах природной воды (табл. 2). Значения цветности при визуальном ее определении в цилиндрах Генера и на компараторе оказались в среднем для образцов 1-6 с коричневым цветом в 2 раза ниже, чем значения, рассчитанные по интегральной интенсивности поглощения света. Это связано с тем, что при фотометрическом определении оценивается, какому стандарту цветности соответствует светопоглощение природной воды во всем спектральном диапазоне, а при визуальном – какому стандарту цветности отвечает окраска воды. Поскольку образцы стандартов цветности имеют более яркую желтую окраску, чем природная вода, то при визуальном рассмотрении сопоставляется со стандартом именно желтый оттенок в окраске воды. В результате этого и получается меньшее количество стандарта, чем по прямым фотометрическим измерениям. Если бы стандарты цветности и образцы природной

Таблица 2

Цветность воды в зависимости от методов определения

Образец	По интегральной интенсивности			Визуальное определение		ЦВ _{интегр} /ЦВ _{виз} [*]	
	A _{раств} [*] см ⁻²	град. Pt-Co шкалы	град. имит. шкалы	компаратор, град. Pt-Co шкалы	цилиндры Генера, град. имит. шкалы	Pt-Co шкалы	имит. шкалы
1	274	209	190	105	90	1.99	2.11
2	215	164	149	85	75	1.93	1.99
3	11	8.4	7.6	<5	4	2.10	1.91
4	102	78	71	37	33	2.11	2.15
5	141	108	98	55	54	1.96	1.81
6	260	199	180	110	103	1.81	1.75
7	40	31	28	7	4	4.42	7

* отношение цветности по интегральной интенсивности поглощения к цветности, установленной визуальным путем

воды имели одну и ту же светопоглощающую способность, то значение цветности получались бы одинаковыми как при фотометрическом, так и визуальном определении.

Для подтверждения различий в значениях цветности, определенной разными способами, был приготовлен искусственный образец воды с желто-зеленым цветом, полученный на основе ацетонового экстракта из листьев растений. Проведенный анализ показал, что цветность при визуальном определении составила 125 град., а при фотометрическом – 383 град. Последнее значение в 3 раза выше, чем первое. Следует отметить, что идентичности окрасок стандарта и образца воды достигнуто не было. Значение цветности было установлено по соответствию желтого оттенка в окраске воды стандарту цветности. Еще большее различие (более чем 4-кратное) отмечается для 7 образца воды (см. табл. 2) с зеленым оттенком. Поэтому, учитывая, что спектры поглощения стандартов цветности и природной воды не идентичны, визуальное определение цветности не отражает истинного светопоглощения природной воды. Полученное при этом значение цветности следует считать условным и лучше его именовать как «кажущаяся цветность воды». С учетом окраски природной воды можно ориентировочно оценить визуальную цветность

воды по интегральной интенсивности поглощения света. Для образцов воды с зеленым цветом цветность воды по интегральной интенсивности необходимо уменьшить в 4 раза, с желто-зеленым – в 3, а с коричневым – в 2 раза. Учитывая вышеизложенное, более надежным и физически обоснованным является показатель цветности воды, определенный по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра. В этой связи требуется пересмотр существующих аттестованных методик определения цветности воды и переход на более строгую ее размерность (см⁻²).

Определение мутности. Спектры поглощения различных стандартов мутности и образца природной воды представляют собой монотонно убывающие линии с ростом длины волны (см. рис. 1б). Следует отметить, что спектр мутности природной воды по своей форме ближе к спектру каолина, чем формазина. Для определения мутности построены два градуировочных графика (по интегральной интенсивности и по оптической плотности при $\lambda=520$ нм) для растворов формазина и каолина (рис. 3). При расчете мутности природных образцов воды получились близкие значения как по интегральной интенсивности, так и по оптической плотности (табл. 3).

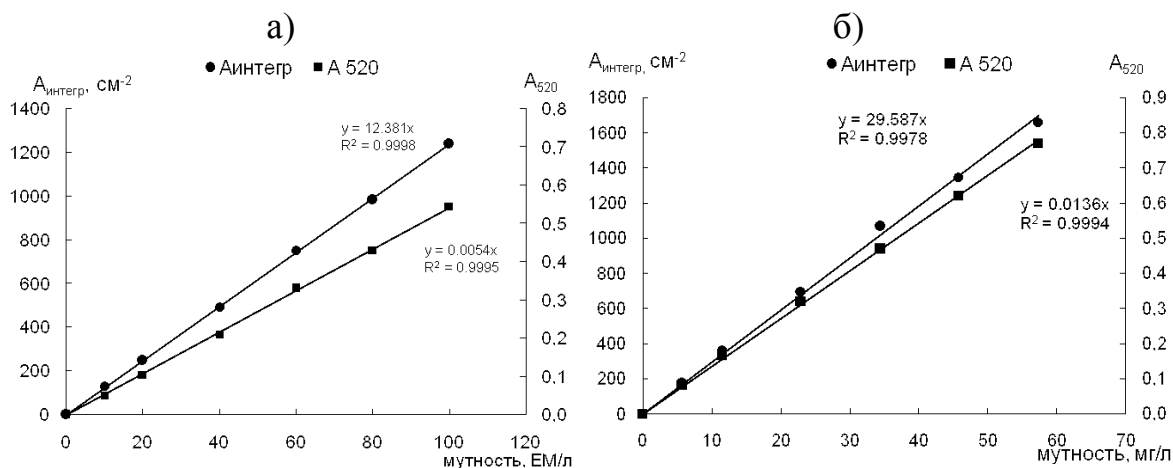


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности и оптической плотности ($\lambda=520$ нм, $l = 5.0$ см) от мутности стандартных растворов: формазина (а), каолина (б).

Таблица 3

Мутность образцов природных вод

Образец	По интегральной интенсивности			По ПНД Ф [3]		δ , %	Взвеш. В-во, мг/л	$A_{\text{мутн}}/A_{\text{взв.}}, \text{см}^{-2} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{л}$
	см^{-2}	мг/л каолина	ЕМ/л формазина	мг/л каолина	ЕМ/л формазина			
1	67	2.0	5.4	1.8	4.4	10	4.2	16
2	121	3.6	9.8	4.0	10.2	11	4.4	28
3	27	0.8	2.2	0.7	1.9	13	1.7	16
4	14	0.4	1.1	0.4	1.1	0	0.9	16
5	26	0.8	2.1	0.8	2.2	0	1.6	16
6	27	0.8	2.2	0.5	1.3	40	1.0	27
7	966	33	78	30	80	9	40	24

Относительное отклонение результатов анализа для большинства проб воды не превышало 13%, за исключением одной пробы (№ 6), где оно достигало 40%. Последнее, видимо, связано с тем, что по методике [3] измерения проводятся при одной длине волны (520 нм), а разная дисперсность взвешенных частиц приводит к различиям в светопоглощении. Содержание взвешенных веществ в этих образцах воды находится в пределах между мутностью по каолину и мутностью по формазину. Мутность по каолину имеет больший физический смысл, чем по формазину, поскольку в состав взвешенных веществ входят как мелкодисперсные частицы, обуславливающие мутность, так и крупные,

не оказывающие существенного влияния на рассеяние света водой. В среднем отношение интегральной интенсивности мутности к содержанию взвешенных веществ составляет около $20 \text{ см}^{-2} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{л}$.

В качестве размерности мутности, так же как и цветности воды, лучше использовать см^{-2} , которая отражает рассеяние света взвешенными частицами во всем спектральном диапазоне видимой области. Расчеты показывают, что 1 см^{-2} мутности соответствует 0.034 мг/л каолина и 0.081 ЕМ/л формазина. В таком случае единица мутности по формазину (1 ЕМ/л) равна 0.42 мг/л по каолину. Полученное нами соотношение единиц мутности несколько отличается от указанного в

ГОСТе (1 ЕМ/л формазина – 0.52 мг/л каолина) [2]. Расхождение связано не с погрешностями анализа, а с тем, что мутность зависит от степени дисперсности частиц, которую не представляется возможным воспроизвести одинаковым образом при приготовлении стандартов мутности в разных лабораториях. По этой причине также целесообразнее выражать мутность воды в единицах размерности интегральной интенсивности, как и в случае цветности. Погрешность определения мутности по интегральной интенсивности поглощения света составляет 5 см^{-2} при использовании 5-см кювет или 0.2 мг/л каолина (0.4 ЕМ/л формазина).

Определение прозрачности. Для определения прозрачности воды необходимо получить интегральную интенсивность поглощения света исходной воды. Как уже отмечалось, прозрачность (z) обратно пропорциональна интегральной интенсивности поглощения света: $Z=K/(A_{\text{исх}})_{\text{интегр}}$ (6). Для того чтобы установить коэффициент пропорциональности, рассмотрим опытные данные по прозрачности и интегральной интенсивности поглощения света для образцов воды, отобранной из различных водных объектов (рис. 4а). Наблюдается высокая степень корреляции между z и $(A_{\text{исх}})_{\text{интегр}}$, из которой следует, что коэффициент $K=228.81$. В та-

ком случае расчет z может быть выполнен по формуле: $z=229/(A_{\text{исх}})_{\text{интегр}}$ (7).

Для оценки применимости формулы (7) рассмотрим связь между интегральной интенсивностью поглощения света природной водой и ее прозрачностью, установленной *in situ*, на примере 60 водных объектов Карелии. $A_{\text{интегр}}$ природной воды рассчитаем по ее цветности и содержанию взвешенных веществ, поскольку прямых измерений поглощения света не имеется. Оценку интегральной интенсивности за счет мутности воды проведем по ее соотношению с содержанием взвешенных веществ, полученному в ходе эксперимента (см. табл. 2): $(A_{\text{мут}})_{\text{интегр}}/\text{Взв. в-во}=20 \text{ см}^{-2}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{л}$, а за счет цветности – по ее связи с интегральной интенсивностью ($A_{\text{интегр}} = \text{ЦВ}\cdot 1.43\cdot 2=2.86\text{ЦВ}$) Как видно из рис. 4б, наблюдается высокая степень корреляции между z и $1/(A_{\text{интегр}})_{\text{исх}}$ ($r=0.90$), а эмпирическое уравнение расчета прозрачности воды очень близко к ранее установленному: $Z_{\text{эмп}}=222/(A_{\text{интегр}})_{\text{исх}}$ (8). Некоторое различие коэффициентов в формулах ($< 3\%$) связано с тем, что использованы расчетные значения $(A_{\text{интегр}})_{\text{исх}}$, а не ее прямые вычисления. Кроме того, определение прозрачности воды *in situ* по белому диску также имеет свои погрешности, связанные с разной чувствительностью людей к восприятию света и цвета.

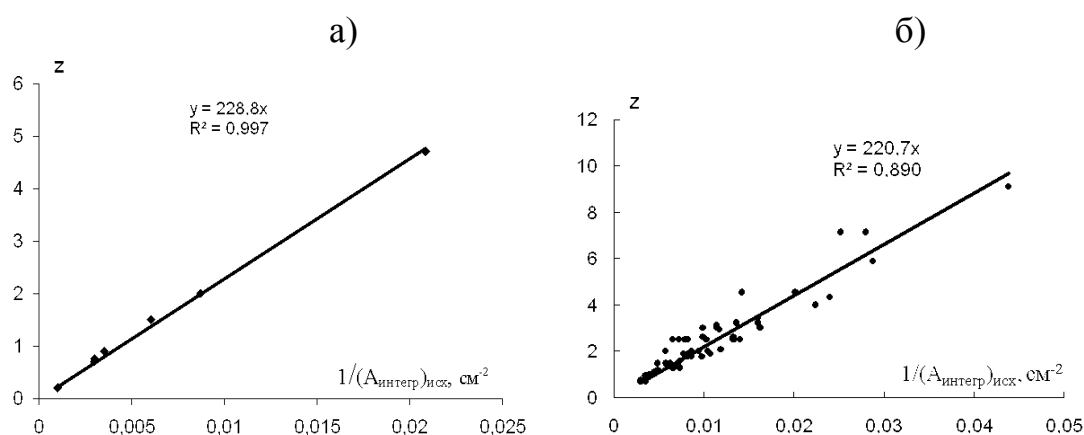


Рис. 4. Зависимость прозрачности воды водных объектов Карелии от интегральной интенсивности поглощения света по прямым измерениям (а) и косвенным (по цветности и содержанию взвешенных веществ) (б).

В целом полученные данные свидетельствуют, что по интегральной интенсивности поглощения света можно надежно определить три важнейших характеристики природных вод: прозрачность, цветность и мутность и перейти на новую размерность последних двух показателей (см^{-2}). Для получения достоверных данных необходимо проводить измерения светопоглощения на приборах, прошедших поверку в центрах стандартизации и метрологии, или же самостоятельно осуществлять их калибровку по длинам волн и проценту пропускания.

ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ:

1. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 268 с.
2. [ГОСТ 3351-74] Межгосударственный стандарт. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. Фотометрический метод определения мутности / дата введения 01.07.1975 г.
3. [ПНД Ф 14.1:2:4.213-05] Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину / разработчик ФГУ «ФЦАО», 2005.
4. [РД 52.24.497-95] Методические указания. Методика выполнения измерений цветности поверхностных вод суши фотометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 1995. – 7 с.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
6. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
7. [ISO 7887:1994] Water quality – Examination and determination of colour.
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (USA: AWWA, APHA, WEF) [сайт]. – URL: www.standardmethods.org (дата обращения: 02.12.2013 г.)

УДК 66.099.2

Макаренков Д.А.¹, Назаров В.И.²

¹НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ (г. Москва)

²Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ

D. Makarenkov¹, V. Nazarov²

*¹Federal State Unitary Enterprise 'State Scientific-Research Institute
of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances', Moscow*

²Moscow State University of Mechanical Engineering

FEATURES OF THE MECHANISM OF A GRANULATION OF FERMENTAL PREPARATIONS

Аннотация. Приведены результаты исследований процессов смешения и гранулирования методом окатывания с предварительной механоактивацией применительно к ферментным препаратам. Показана эффективность использования гранулированных ферментов по сравнению с порошкообразным материалом. Выявлены механизмы гранулирования для разных типов молокосвертывающих ферментных препаратов (МФП). Испытано различное оборудование технологических линий и даны рекомендации по их режимным параметрам. Разработана технологическая схема получения гранулированных ферментов.

Ключевые слова: Роторные и вибрационные смесители, барабанные аппараты, аппараты с наклонной поверхностью, ферменты, механоактивация, активность продукта.

Abstract. We report the results of studies of the processes of mixing and granulation by an integration method with preliminary mechanical activation in relation to enzyme preparations. The efficiency of granulated enzymes in comparison with a powdered material is shown. Granulation mechanisms are discussed for different types of enzyme preparations capable of coagulating milk. Different types of the equipment for the production lines are tested and recommendations are given. The technological scheme of production of granulated enzymes is developed.

Key words: rotor and vibration mixers, drum devices, devices with an inclined surface, enzymes, mechanical activation, product activity.

Ферментные препараты являются широко распространенным продуктом, применяемым в различных отраслях. В животноводстве и птицеводстве для увеличения питательной ценности кормов в рацион животных и птицы вводятся комплексные ферментные препараты, в пищевой промышленности, в частности сыроделии, используются молокосвертывающие ферментные препараты (МФП) [2]. В основном они выпускаются в порошкообразном виде. Их высокая дисперсность ухудшает условия труда и является причиной потерь порошка на различных стадиях его производства и транспортировки. Кроме того, такие ферментные препараты гигроскопичны, расслаиваются на компоненты со временем, что приводит к снижению их активности, которая характеризует скорость ферментативных процессов. Переход на гранулированные МФП позволит интенсифицировать технологический процесс, улучшить санитарные условия труда и увеличить выход товарной фракции продукта [4; 5].

В настоящее время распространены МФП как растительного происхождения, так и получаемые методом микробиологического синтеза. В сычужный фермент входят два ферментных компонента – химозин и говяжий пепсин. Качество сычужного фермента определяет-

ся соотношением химозина к пепсину. Чем оно выше, тем более качествен сычужный фермент. При этом активность сычужного порошка зависит от общего содержания в нём химозина и пепсина [6]. В связи с этим были проведены комплексные исследования процесса гранулирования порошкообразных сычужных ферментов марок СГ-50 (сычужно-говяжий) и КГ-50 (курино-говяжий), включающие стадии смешения, окатывания и сушки.

На первой стадии перемешивания исходные компоненты – фермент (активный компонент) и NaCl (наполнитель), подаются в предгранулятор-смеситель с установленными на валу лопатками, где в процессе окатывания при вводе связующего вещества происходит образование первичных влажных гранул (рис.1). В качестве связующих добавок использовали растворы на основе производных крахмала, поливинилового спирта (ПВС) и поливинилпирролидона (ПВП).

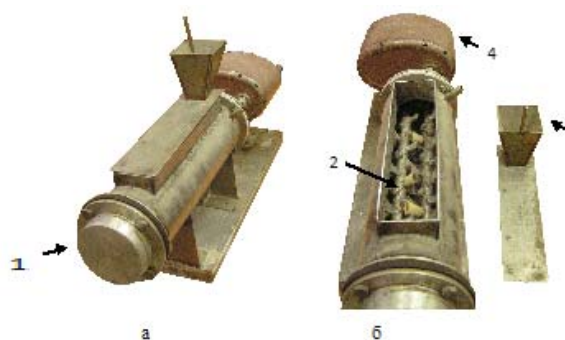


Рис. 1. Общий вид предгранулятора-смесителя – а; основные элементы аппарата – б; 1 – корпус, 2 – вал с лопатками, 3 – штуцер подачи связующего, 4 – электродвигатель

После перевода продукта в гранулированное состояние полученные влажные гранулы сушат в лиофильном режиме, а затем перегружают в аппарат с движущейся поверхностью (барабан, вибросмеситель) или в смеситель с движущимися активными органами для увеличения прочности гранул (рис. 2).

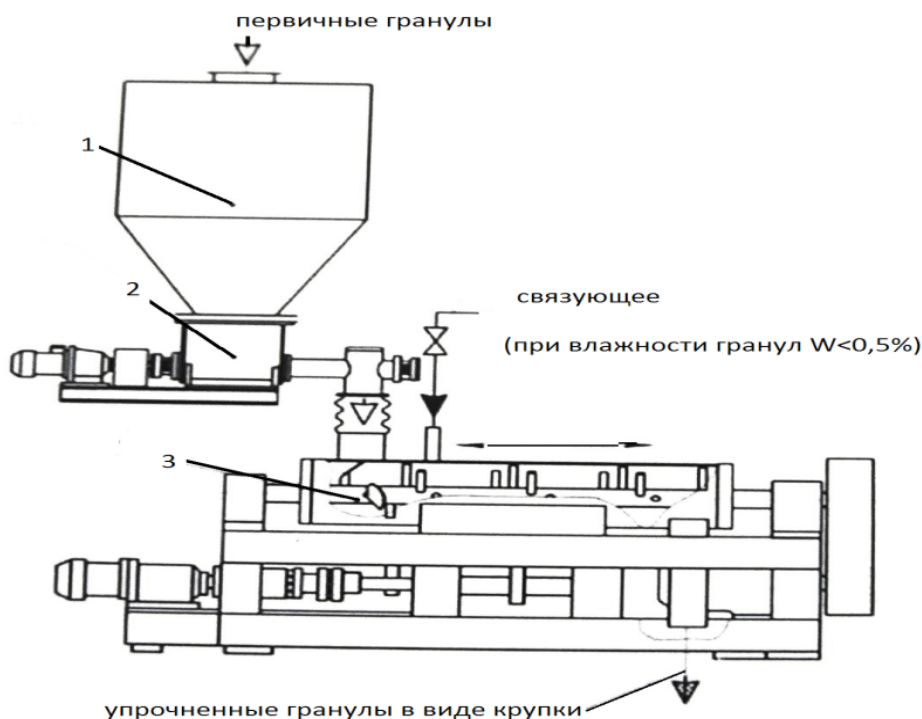


Рис. 2. Принципиальная схема роторного гранулятора (1- бункер; 2- питатель шнековый; 3- гранулятор роторный)

При этом за счёт воздействия активных органов и движения материала по спирали происходит упрочнение частиц, измельчение крупных гранул до размеров товарной фракции с образованием мелких частиц (ретура). Процесс гранулирования с обработкой компонентов смеси активными органами как на стадии подготовки, так и после получения гранул приводит к механоактивации смеси, в результате происходит увеличение удельной поверхности и изменение структуры поверхностного слоя частиц. Образующиеся структурные дефекты изменяют реакционную способность активированных частиц.

При гранулировании в аппаратах окатывания основными влияющими на кинетику гранулообразования факторами являются: количество вводимого связующего вещества и его тип, содержание и размер кристаллов NaCl в МФП, размер частиц основного продукта и интенсивность воздействия активирующих органов на движущиеся гранулы. Поскольку исходный порошок МФП, в основном из-за соли, имеет полидисперсный состав с частицами от 0,05 до 0,63 мм, то получаемые гранулы были также полидисперсными по размерам. Необходимо отметить, что одним из критериев качества ферментных препаратов является его активность, характеризующая свертываемость субстрата в процессе приготовления продукции. Активность ферментных препаратов в зависимости от концентраций соли и диаметра частиц измеряли по стандартной методике при $\text{pH}_{\text{субстрата}} = 6,5\%$, относительно стандартного образца [3].

Сложный характер влияния количества соли на активность гранулированного МФП при различном гранулометрическом составе отдельных фракций обусловлен перераспределением соли и фермента в грануле в процессе гранулирования (рис. 3). Из кривой (1) видно, что активность мелких гранулированных частиц (0,05÷1,4) мм при уменьшенном содержании соли достигает 170 тыс. усл. ед., а при повышенном – падает до 60 тыс. усл. ед. Аналогичный характер имеет зависимость активности для фракции частиц размером 2÷4,5 мм – кривая (2). При исследовании

влияния типа связующего вещества установлено, что ПВП по сравнению с крахмальным клейстером позволяет гранулировать исходный продукт в более мелкий порошок (рис. 4). Так, при исходном составе порошка с диаметром частиц 0,05-0,65 мм получают гранулы с размером 0,2÷1,0 мм (см. кривая (1)). При использовании крахмального клейстера получают укрупненные гранулы с разме-

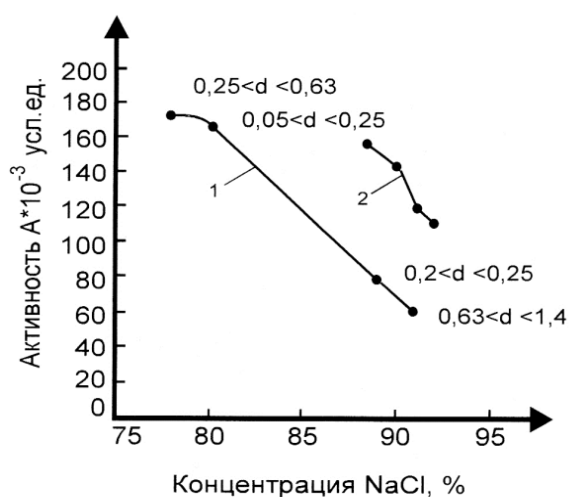


Рис. 3. Зависимость активности ($A \cdot 10^{-3}$) гранулированного ферментного препарата от содержания соли: 1- фракция частиц (0,05÷1,4) мм; 2- фракция частиц размером (2,0÷4,5) мм

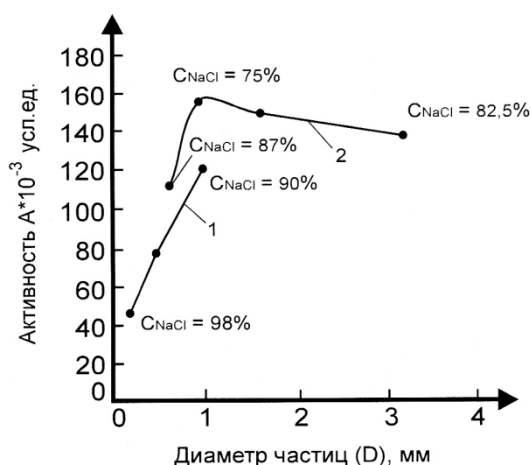


Рис. 4. Зависимость активности ($A \cdot 10^{-3}$) гранулированного ферментного препарата от размера частиц и содержания соли: 1-связующее ПВП; 2- связующее – крахмальным клейстер

ром $0,6 \div 3,2$ мм (см. кривая (2)). Увеличение концентрации соли (C_{NaCl}) в гранулированном препарате при различных типах связующего приводит к уменьшению активности.

Далее проводились исследования гранулирования МФП в аппаратах различных типов. При этом в зависимости от вида подачи связующего и используемого оборудования реализуются нижеследующие механизмы гранулообразования. Если гранулирование осуществляется в барабанном аппарате, а связующее диспергируется в виде крупных капель, то образуются полидисперсные агломераты. При таком механизме гранулообразования для предотвращения ускоренного роста гранул при их увлажнении в аппарат дополнительно загружаются помольные шары. Это приводит к механоактивации поверхности материала и измельчению крупных гранул до размеров товарной фракции.

Если связующее подается в виде раствора или тонкой дисперсной эмульсии, то гранулообразование происходит при неоднократном наслаивании тонкой пленки по поверхности частиц и сопровождается быстрым отверждением. Из-за небольшого количества частиц фермента и их малых размеров они агломерируются на поверхности крупных кристаллических частицах $NaCl$. На микрофотографии (рис. 5) показано распределение частиц ферментного препарата относительно кристаллов $NaCl$.

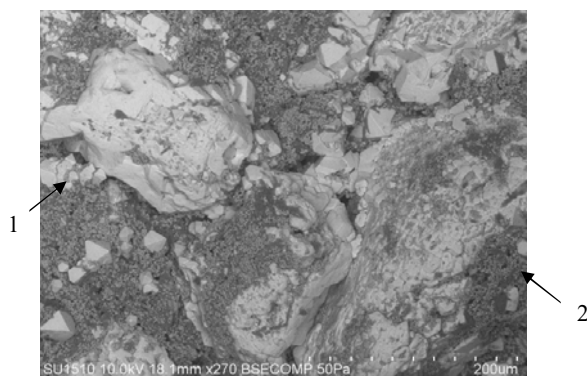


Рис. 5. Микрофотография поверхности гранулы МФП: 1- $NaCl$; 2- частицы фермента (использован электронно-сканирующий микроскоп Hitachi SU1510 аккредитованной лаборатории ФГУП «ИРЕА, x270).

Подобранное соотношение масс шаров и частиц продукта, загружаемых в аппарат, обеспечивает получение монодисперсного продукта при получении гранул заданных размеров. Конечный размер гранул определяется также в зависимости от времени ввода связующего и времени пребывания материала в барабане. Перспективным оборудованием является многофункциональный вибрационный смеситель-измельчитель типа СМВ с торообразной рабочей камерой (рис. 6). При соответствующем подборе параметров вибрации под действием вибрационного импульса в тороидальной камере частицы материала движутся по спиралеобразной траектории, обеспечивающей эффективное смешение и измельчение [1].

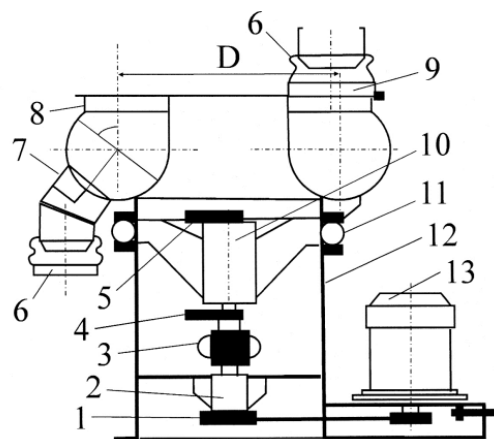


Рис. 6. Вибрационный смеситель-измельчитель типа СМВ: 1 – клиноременная передача; 2 – промежуточная опора; 3 – упругая муфта; 4,5 – нижний и верхний дебаланс; 6 – герметизатор; 7 – клапан разгрузки; 8 – камера; 9 – патрубок загрузки; 10 – вибровозбудитель; 11 – упругие элементы; 12 – рама; 13 – электродвигатель

На модельной смеси, содержащей 85% $NaCl$ и 15% крахмала (адекватной рецептуре МФП), в смесителе СМВ-0,005 исследовали процесс смешения и измельчения. Установлено, что однородность смеси достигается в течение 30 мин. При этом эффективность смешивания определяли на основе статистической характеристики смеси. Такой характеристикой является коэффициент вариации

(неоднородности) V_c распределения «ключевого» компонента крахмала в смеси. Значение V_c составило меньше 5%, что подтверждает высокую степень смешения. При исследовании возможности использования СмВ-0,005 в качестве измельчителя в рабочую камеру загружали стальные шары. В результате виброобработки смеси шарами в течение 40 мин. удельная поверхность частиц смеси увеличилась с 54 до 623 см²/г, а эквивалентный диаметр изменился со 196 до 111 мкм. Характеристики смеси оценивались посредством лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Mastersizer» (ИРЭА, центр коллективного пользования института).

Проведенные исследования позволили определить режимные параметры процесса гранулирования. Была наработана партия гранулированного МФП с активностью около 100 тыс. усл. ед. Полученные гранулы не пылят, не адгезионны, механические характеристики (прочность, сыпучесть, неслеживаемость) достаточны для их транспортировки и дозирования. Для получения ряда МФП в гранулированном виде перспективно использование тарельчатого гранулятора. Исследования проводили на тарельчатом грануляторе диаметром 0,35 м. В основу метода был положен метод иммобилизации МФП на полимерном носителе, типа ПВС и ПВП. Был разработан технологический процесс для гранулирования МФП, включающий следующие стадии:

- помол частиц NaCl до заданных размеров или готовой партии порошкового препарата МФП до заданной степени механоактивации;
- гранулирование методом окатывания на тарельчатом грануляторе;
- сушка влажных гранул в «мягком» режиме при температуре не более 50°C и классификация продукта с отбором товарной фракции.

Для различных типов МФП было исследовано влияние грансостава на механизм гранулообразования. На рис. 7 приведён состав препаратов «КГ-50» и «СГ-50». Кривая (1) на этих рисунках отражает грансостав МФП, отпускаемого потребителю, а кривая (2) – состав после помола в шаровой мельнице. Из

рисунка видно, что товарный продукт имеет бимодальное распределение частиц по размерам, а после помола – одномодальное. В исходном материале кристаллы NaCl имеют размер частиц (0,1÷0,8) мм, а частицы фермента (0,01÷0,2)мм. Из кривой (1) видно, что правый пик образован исключительно крупными частицами соли, а левый – смесью фермента с более мелкой солью. При гранулировании смесей такого состава установлено, что частицы фермента и небольшое количество мелкой соли образуют агломераты, которые в дальнейшем играют роль скелета гранул, на который наслаиваются частицы фермента. Крупные частицы соли при этом практически не гранулируются либо образуют между собой крупные агломераты.

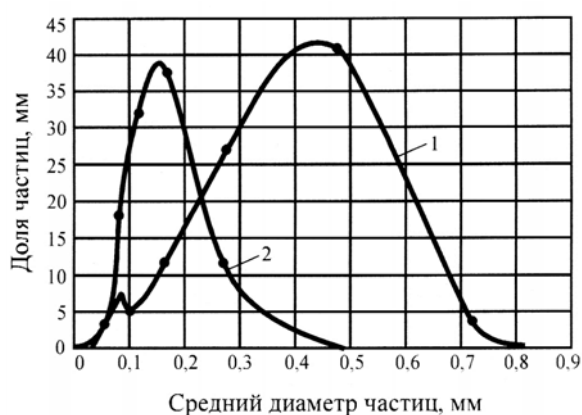


Рис. 7. Гранулометрический состав МФП (товарный продукт до и после помола в барабанной мельнице): 1 – исходный материал; 2 – после помола ($\tau_{\text{пом}}=45$ мин; $n=80$ об/мин).

Выявленный механизм гранулообразования показал, что для избежания «проскока» частиц крупных частиц соли и для получения однородных по структуре гранул необходимо домалывать соль до оптимальных размеров, соизмеримых с размером фермента. Был определён оптимальный средний эквивалентный диаметр частиц соли в смеси с ферментом ($d_s=0,2$ мм). Установлено, что помол соли до требуемого размера лучше проводить в смеси с ферментом, перед стадией гранулирования. За счёт воздействия больших динамических нагрузок происходит механоак-

тивация самого фермента и увеличение его удельной поверхности. Помол и механоактивацию проводили во вращающейся барабанной мельнице с керамическими шарами при степени заполнения продуктом и шарами $\varphi=(0,4\div 0,6)$.

Гранулирование проводили на тарельчатом грануляторе в периодическом режиме. Исходный порошкообразный препарат после помола загружается на тарель, установленную под заданным углом и вращающуюся с определенной скоростью. В периодическом режиме при помощи пневматической форсунки на слой диспергировали дозированное количество связующего. Общее количество подаваемого связующего составляло от 5 до 13% масс. Время гранулирования в опытах варьировалось от 10 до 30 минут. Частицы порошка свободно перемещаются по дну, поднимаются на самую высокую отметку тарели, занимая наибольшую площадь окатывания. В эту зону подается мелкодиспергированное связующее под большим углом факела распыла. Траектории движения материала по тарели, зоны подачи порошка, агломерирова-

ния, роста и уплотнения гранул представлены на рис. 8.

Для широкого класса МФП был установлен механизм гранулообразования в непрерывном режиме. Поступающий в зону А порошок представляет собой полидисперсную бесструктурную в динамических условиях сыпучую систему. При попадании порошка в зону орошения В и точках соприкосновения частиц образуются капиллярные мостики. Группы таких частиц образуют рыхлые агрегаты. При их попадании после движения по тарели снова в зону орошения С происходит укрупнение частиц за счёт адгезионного наложения мелких частиц фермента по поверхности образованных агломератов. При этом внутри гранул заканчивается формирование коагуляционной структуры. В процессе увлажнения порошковая смесь МФП и поваренная соль приобретают определенную пластическую прочность P_m , при которой в зоне Д происходит окатывание агрегатов до сферической формы. При этом лишняя жидкость за счёт механоактивированной поверхности поглощается имеющимися неров-

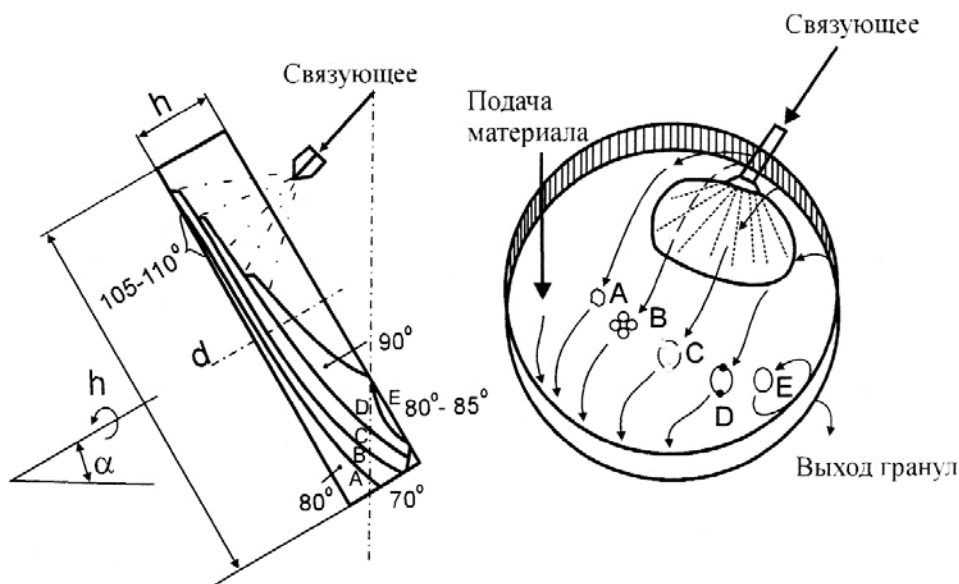


Рис. 8. Схема траекторий движения материала по тарели – зон подачи связующего и распределения зон гранулообразования: А – зона подготовки к зародышеобразованию – порошок; В и С – зоны зародышеобразования и роста – порошок и агрегаты; Д- зоны окатывания и упрочнения; Е – зона выгрузки.

ностями, дефектами структуры и поровым пространством. За счёт находящегося в связующем ПВС или ПВП происходит его отверждение и упрочнение гранул.

Необходимо заметить, что МФП гранулировался из концентрированного порошка с активностью $A=106000$ усл. ед. и молотой поваренной соли. Анализ зависимости активности гранул СГ-50 и КГ-50 от диаметра гранул показал, что в товарных фракциях обоих препаратов уменьшение активности практически не происходит (рис. 9).

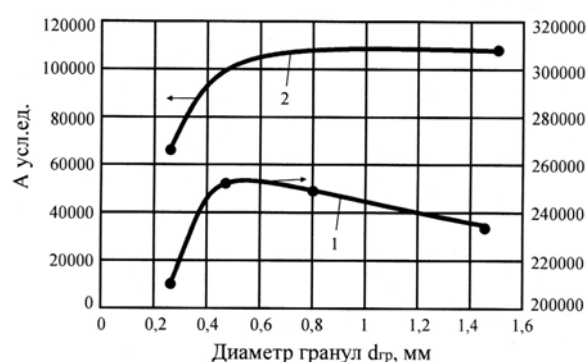


Рис. 9. Зависимость активности ($A_{усл.ед.}$) гранулированных МФП от диаметра гранул: 1 – «КГ-50» ($A_{исх}=248000$ усл. ед.) 2 – «СГ-50» ($A_{исх}=107000$ усл. ед.; домолотый препарат, $d_{экв}=0,13$ мм).

Установлено, что главным технологическим фактором, влияющим на интенсивность процесса гранулирования на тарели, является наличие в продукте центров гранулообразования. При неравномерной подаче материала скорость их образования минимальна. В связи с этим, для стабилизации процесса была «введена» дополнительная стадия предгранулирования с механоактивацией и частичным увлажнением в смесителе рамочного типа. По этой схеме в смесителе сначала проводят механоактивацию смеси при частоте вращения роторов 400 об/мин, а затем при подаче связующего (7%-й раствор ПВП) в количестве до 10% масс. Происходит образование центров гранулообразования. После этого смесь перегружается в гранулятор, где при увлажнении до конечной влажности (12÷13)% осуществляется процесс окатывания. Получаемые гранулы имеют сферическую форму, а выход фракции (0,8÷3,0) мм составил около 85%.

Исследовано влияние на прочность и слеживаемость гранул МФП способа гранулирования. Из рис. 10 видно, что прочность гранул, полученных с предгрануляцией и механоактивацией – кривая (2), значительно выше и изменяется в диапазоне от 1,4 до 0,5 Мпа. Гранулы, полученные в одну стадию –

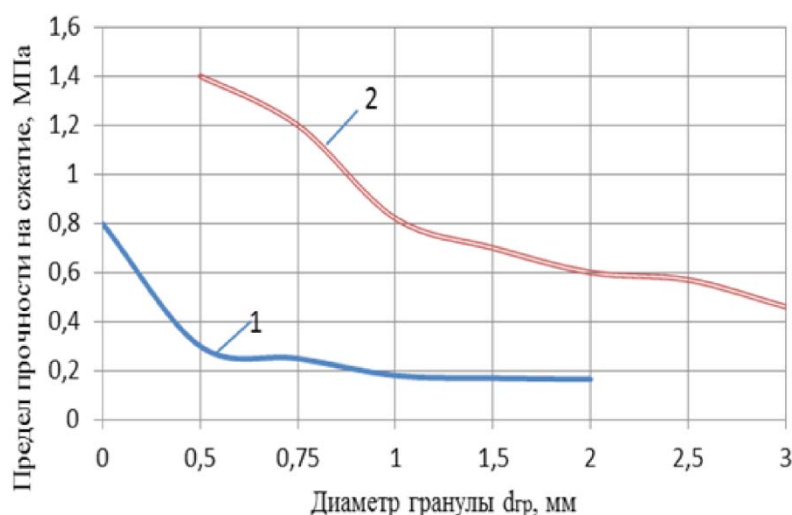


Рис. 10. Зависимость предела прочности гранул МФП на сжатие от их диаметра: 1- гранулирование в одну стадию; 2- с предгранулированием и механоактивацией.

кривая (1), соответственно, имеют прочность от 0,8 до 0,3 Мпа. Гранулы, полученные обоими способами, при этой прочности не слеживаются при хранении, а при транспортировке не разрушаются и не пылят.

На основе проведенных исследований была разработана технологическая схема гранулирования МФП, включающая стадии: помола, гранулирования методом окатывания, классификации с выделением товарной фракции (0,5÷2,0)мм и нетоварного продукта. Товарный продукт подается на упаковку, а нетоварная крупная фракция и ретур возвращаются в начало процесса. Таким образом, проведенные лабораторные исследования и промышленные испытания наработанных партий МФП позволили:

- определить механизмы гранулирования МФП методом окатывания с предварительной механоактивацией при условии сохранения и увеличения активности продукта;
- установить влияние процессов механоактивации на качество готового продукта;
- определить прочностные характеристики (прочность, сыпучесть, неслеживаемость) гранул, обеспечивающие сохранность продукта при транспортировке;

– рекомендовать технологические параметры, типы аппаратов и технологическую схему в целом для получения МФП в промышленных условиях;

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бахтюков В.М. Бипланетарные и адаптивные циклоидальные смесители. – М.: Индрик, 2000. – 56 с.
2. Белов А.Н., Ульчанинов В.В., Коваль А.Д. Молокосвертывающие препараты // Молочная промышленность. – 2003. – № 2. – С. 45-47.
3. [ГОСТ Р 52688-2006] Национальный стандарт РФ. Препараты ферментные молокосвертывающие животного происхождения сухие. Технические условия / Дата введения 01.01.2008 г.
4. Макаренков Д.А. Исследование процесса компактирования и окатывания дисперсных сред с регулируемыми реологическими характеристиками: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2000. – 260 с.
5. Назаров В.И. Особенности процесса грануляции молокосвёртывающих ферментных препаратов / В.И. Назаров, Д.А. Макаренков, Фам Ван Ау и др. // Сыроделие. – 2000. – № 1. – С. 11-13.
6. Федотова А.В. Гранулирование как способ улучшения качества молокосвертывающих ферментов / А.В. Федотова, А.Н. Штыков, Н.Д. Попова и др. // Сыроделие и маслоделие. – 2005. – № 1. – С. 11-12.

УДК 574.2

**Петренко Д.Б.^{1,2}, Нестеров И.С.¹, Якунина Ю.Н.¹,
Новикова Н.Г.³, Корсакова Н.В.³, Васильев Н.В.¹**

¹Московский государственный областной университет

²Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН (г. Москва)

³Институт проблем комплексного освоения недр РАН (г. Москва)

⁴Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва)

ФТОР В ПОЧВАХ ПРИДОРОЖНЫХ ТЕРРИТОРИЙ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

**D. Petrenko^{1,2}, I. Nesterov¹, Yu. Yakunina¹,
N. Novikov³, N. Korsakova⁴, N. Vasil'ev¹**

¹Moscow State Regional University

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow

³Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources,
Russian Academy of Sciences, Moscow

⁴V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow

FLUORIDE IN ROADSIDE SOILS OF MOSCOW REGION

Аннотация. Осуществлена оценка общего содержания фтора и его подвижной формы в почвах придорожных территорий Московской области на примере участков, прилегающих к Ярославскому, Фряновскому и Носовихинскому шоссе. Аналитическое определение проводилось методом рентгено-флуоресцентного анализа, а также потенциометрически, корректность выполнения анализов контролировалась по стандартным образцам состава почвы. Показано, что наблюдается значительное загрязнение фтором исследованных придорожных зон, что проявляется в повышении общей концентрации его в почвах. При этом содержания подвижной формы фтора в исследуемых территориях не превышены.

Ключевые слова: фтор, подвижный фтор, экология, Московская область, придорожные территории, автотранспорт.

Abstract. We have estimated the total content of fluorine and its mobile forms by X-ray fluorescence analysis and potentiometry in roadside soils of the Moscow region by the example of areas adjacent to Yaroslavskoe, Fryanovskoe and Nosovikhinskoe highways. The accuracy of the analysis is controlled by the soil reference materials. It is shown that roadside areas under study are significantly polluted by fluorine, which is manifested in an increased total concentration of fluorine in the soil. However, the content of mobile forms of fluoride in the areas under study is not increased.

Key words: fluorine, mobile fluorine, ecology, Moscow region, roadside areas, vehicles.

Повышенные концентрации фторид-иона в природной среде, как показано в последние годы, могут приводить к выработке микроорганизмами и растениями монофторорганических соединений, которые обладают крайне высокой токсичностью для теплокровных [11]. В связи с этим актуальность выявления уровней загрязнения окружающей среды фторсодержащими соединениями и фторид-ионом чрезвычайно возросла. Основными источниками техногенно-

го поступления фтороводорода и фторидов в окружающую среду являются производства алюминия, минеральных удобрений, стекла, кирпича, а также тепловые электростанции, работающие на угле с высоким содержанием фтора [8]. Имеются сведения о том, что фтор, содержащийся в горюче-смазочных материалах, продуктах истирания дорожного покрытия, резины и пыли от перевозимых сыпучих грузов, способен накапливаться в почвах придорожных территорий [3]. Несомненно, что в общий баланс антропогенного распространения фтора определенный вклад вносят и фреоны, используемые в автомобильных системах кондиционирования [1]. Вместе с тем влияние автомобильного транспорта на содержания фтора на придорожных территориях подробно не изучалось. В настоящей работе осуществлена оценка общего содержания фтора и его подвижной формы на почвах придорожных территорий Московской области.

Экспериментальная часть

Пробы почвы массой не менее 500 г отбирали с глубины 0-5 см в октябре 2012 г. и мае 2013 г. на пробных площадках в непосредственной близости от Ярославского (рис. 1а), Фряновского (ул. Московская (рис. 1б) шоссе, ул. Проспект Мира (рис. 1в) и Носовихинского (рис. 1г) шоссе в соответствии с рекомендациями, приведенными в [2]. При подготовке к анализу пробы рассыпали на кальке и выбирали инородные включения. Затем их высушивали до воздушно-сухого состояния, просеивали через сито с размером ячеек 0,4 мм, часть полученной пробы использовали для измерения рН водной вытяжки и определения подвижной формы фтора по [6]. Другую часть высушивали при 105 °С до постоянной массы, истирали до крупности 200 меш и использовали для определения макрокомпонентов и общего содержания фтора.

Определение макрокомпонентов и фтора в пробах проводили методом рентгено-флу-

оресцентного анализа на спектрометре ARL Advant'x ThermoTechno по [5]. Для потенциометрического определения подвижной формы фторид-иона использовали электродную систему, состоящую из фторид-селективного электрода «ЭЛИТ-221» и вспомогательного хлорид-серебряного электрода. Измерение потенциала фторидного электрода проводили рН-метр/иономером «Эксперт-001». Корректность выполнения анализов контролировали по стандартным образцам состава почвы ООКО-151, ООКО-152, ООКО-153 (содержание фтора составляет 360 ± 40 ; 280 ± 40 ; 210 ± 20 мг/кг соответственно [7]). Содержание гигроскопической воды в пробах и потери при прокаливании определяли по [9]. Погрешности выполнения анализов не превышали приведенные в стандарте [4].

Результаты и их обсуждение

Результаты определения общего содержания фтора в пробах представлены в табл. 1. При анализе данных видно, что концентрации фтора в пробах почвы, отобранных на участках, прилегающих к автомагистралям, существенно превышают фоновое значение, в среднем составляющее для почв мира 320 мг/кг [4], что говорит о значительном загрязнении исследованных почв фтором. Степень загрязнения исследованных проб почв фтором в соответствии с [8] характеризуется, как недопустимая (> 800 мг/кг).

Колебания содержания фтора на пробных площадках, по всей вероятности, не связаны с изменением типа почвы. Почвенный покров на исследованных территориях достаточно однороден, на что указывают данные макрокомпонентного анализа почвы (табл. 2) в которых мало изменяются от образца к образцу молярные отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$. Например, для Ярославского шоссе $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 11,08-12,31, а $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ - 9,99-11,16.

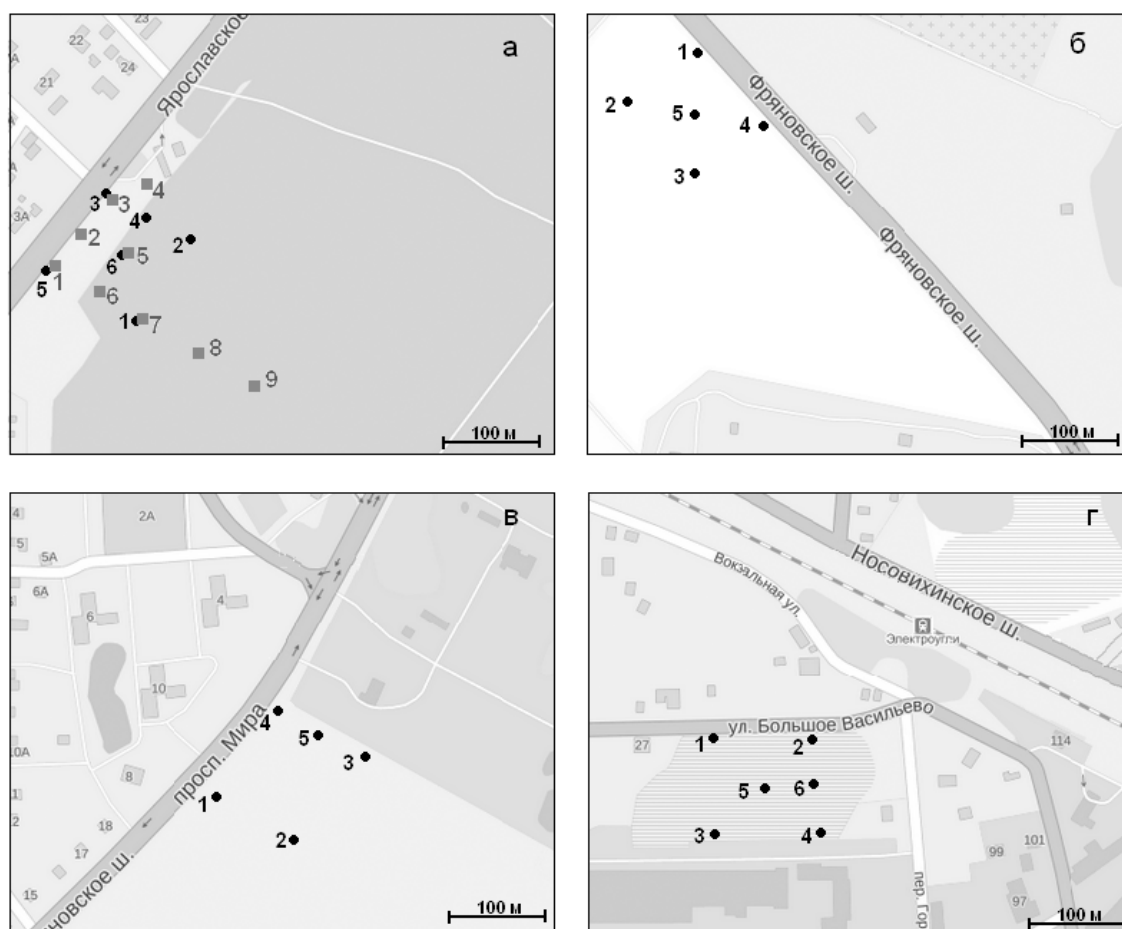


Рис. 1. Схема отбора проб почвы на участках, прилегающих к:
 (1а) – Ярославскому шоссе (55°53'51.19"N; 37°45'9.48"E),
 (1б) – Фряновскому шоссе (ул. Московская) (55°53'37.28"N; 37°58'58.83"E)
 (1в) – Фряновскому шоссе (ул. Проспект Мира) (55°57'46.53"N; 38°4'49.49"E).
 (1г) – Носовихинскому шоссе (55°43'43.45"N; 38°11'57.02"E).
 • – пробы, отобранные в октябре 2012; ■ – пробы, отобранные в мае 2013 г.

Таблица 1

Содержание фтора в придорожных почвах, мг/кг

Ярославское шоссе		Фряновское шоссе (ул. Московская)		Фряновское шоссе (ул. Проспект Мира)		Носовихинское шоссе	
Номер точки	Содержание	Номер точки	Содержание	Номер точки	Содержание	Шифр пробы	Содержание
1	1550	1	1160	1	1930	1	930
2	1250	2	1360	2	2330	2	1340
3	1550	3	1350	3	1670	3	930
4	1410	4	1720	4	2520	4	760
5	1330	5	1030	5	1700	5	1180
6	1040					6	1520

Таблица 2.

**Макрокомпонентный состав почв, отобранных на придорожных территориях
Московской области, % масс.**

Компонент	Ярославское шоссе					Фряновское шоссе (ул. Московская)					
	Номер пробы					Номер пробы					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	77,22	77,73	68,96	74,05	67,28	78,44	81,97	79,98	76,78	75,32	82,06
Al ₂ O ₃	11,85	10,94	9,40	11,32	9,73	10,83	9,85	11,46	13,36	12,83	10,05
Fe ₂ O ₃	2,02	1,84	2,55	2,00	2,88	1,75	1,60	1,87	2,45	2,29	1,71
CaO	0,73	0,76	7,67	1,41	8,16	0,73	0,89	0,75	1,13	1,70	0,64
MgO	0,87	0,77	1,58	1,07	2,73	0,83	0,79	0,90	1,15	1,29	0,71
K ₂ O	1,99	1,88	1,81	1,84	1,72	1,87	1,64	1,91	2,10	2,02	1,68
Na ₂ O	0,93	0,90	1,52	0,86	1,58	0,88	0,84	0,90	0,84	0,83	0,84
TiO ₂	0,53	<0,02	0,31	0,42	0,35	0,45	0,40	0,51	0,56	0,56	0,43
S	<0,02	<0,02	0,70	0,08	0,63	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
P ₂ O ₅	0,28	0,34	0,27	0,29	0,21	0,30	0,58	0,49	0,58	0,68	0,50
ППП*	3,33	4,13	3,96	6,33	3,55	3,73	1,24	0,97	0,82	2,12	1,17
Сумма	99,75	99,28	98,72	99,67	98,82	99,81	99,80	99,75	99,77	99,64	99,79
Компонент	Фряновское шоссе (ул. Проспект Мира)					Носовихинское шоссе					
	Номер пробы					Номер пробы					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	76,08	76,25	75,93	76,06	69,39	83,41	82,80	71,48	78,94	84,79	79,08
Al ₂ O ₃	12,68	12,75	13,45	13,25	8,95	9,41	9,74	7,71	6,82	8,31	9,47
Fe ₂ O ₃	2,08	2,04	2,42	2,48	1,48	1,48	1,67	2,03	1,16	1,49	1,87
CaO	1,63	1,55	1,59	1,83	0,70	0,51	0,67	1,06	0,61	0,45	1,64
MgO	1,29	1,12	1,14	1,14	0,62	0,72	0,85	0,85	0,67	0,62	1,21
K ₂ O	1,94	1,95	1,96	1,96	1,46	1,4	1,42	1,06	1,05	1,28	1,39
Na ₂ O	0,87	0,83	0,79	0,79	0,73	0,53	0,58	0,48	0,56	0,52	0,47
TiO ₂	0,56	0,53	0,55	0,55	0,37	0,26	0,30	0,23	0,22	0,25	0,24
S	<0,02	0,08	<0,02	<0,02	<0,02	0,09	0,04	0,84	0,32	0,03	0,32
P ₂ O ₅	0,66	0,61	0,58	0,67	0,44	0,191	0,15	0,40	0,22	0,17	0,37
ППП*	1,9	1,84	1,3	0,9	15,63	1,49	1,52	12,35	8,86	1,92	3,24
Сумма	99,69	99,56	99,72	99,64	99,78	99,49	99,74	98,50	99,41	99,82	99,31

* ППП-потери при прокаливании.

Представлялось интересным провести оценку не только общего содержания фтора в почве, но и содержания подвижной формы фтора, поскольку последний показатель нормируется по СанПиН. Оценка содержания подвижного фтора проводили для проб, отобранных в мае 2013 г. на пробной площадке, прилегающей к Ярославскому шоссе. В соответствии с [6] подвижная форма фтора извлекается из почвы с pH ≤ 6,5 раствором HCl с концентрацией 0,006 моль/дм³, с pH > 6,5 - 0,03

М раствором K₂SO₄. Поэтому предварительно определяли pH водной вытяжки почвы. Содержание подвижной формы фтора и pH водной вытяжки в исследованных образцах почвы приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что содержание подвижной формы фтора не превышает ПДК, составляющего 2,8 мг/кг, таким образом, корреляция между общим содержанием фтора в почве и содержанием подвижного фтора отсутствует. Тот факт, что в пробах обнаружены высокие

Таблица 3.

**Содержание подвижной формы фтора и pH водной вытяжки
в исследованных образцах почвы (пробная площадка у Ярославского шоссе)**

Проба	Содержание подвижной формы фтора мг/кг	pH водной вытяжки
1-2013	1,6	8,4
2-2013	1,2	8,3
3-2013	0,9	8,0
4-2013	2,0	7,4
5-2013	1,7	6,6
6-2013	0,8	6,4
7-2013	0,6	6,6
8-2013	2,6	6,55
9-2013	2,0	6,55

общие содержания фтора и невысокие содержания подвижной формы фтора, может быть связан с тем, что сорбция фторид-иона компонентами почвы в области pH = 6-7 максимальна [10]. Другой возможной причиной наличия в почвах низких содержаний подвижной формы фтора при высоком его общем содержании может являться включение фтора в состав органических соединений, которые потенциометрическим методом не определяются.

Таким образом, в настоящей работе на примере участков, прилегающих к Ярославскому, Фряновскому и Носовихинскому шоссе, показано, что наблюдается значительное загрязнение фтором придорожных зон на территории Московской области, проявляющееся в повышении общей концентрации его в почвах, но не проявляющегося в повышении содержания подвижной формы фтора. Причины повышенного содержания общего фтора на этих территориях неясны.

ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ:

1. Барабанов В.Г. Монреальский протокол и перевод промышленности России на озонобезопасные компоненты // Тезисы докладов девятой Всероссийской конференции «Химия фтора», Москва, 22-26 октября 2012 г. – М.: ИНЭОС РАН, 2012. – С. 5.
2. [ГОСТ 17.4.4.02-84] Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа (дата введения: 01.01.1986 г.)
3. Лысиков А.Б. Влияние МКАД на придорожные лесные экосистемы // Актуальные проблемы лесного комплекса. – Брянск: БГИТА, 2007. – С. 192-194.
4. [ОСТ 41-08-212-04] Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов / разработчик ВИМС, изд. 2005 г.
5. [ПНД Ф 16.1.42-04] Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа / разработчик ООО «НПО «Спектрон», изд. 2010 г.
6. [СанПиН 42-128-4433-87] Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве (утв. заместителем Главного государственного санитарного врача СССР от 30 октября 1987 г. № 4433-87).
7. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: метод. рекомендации составитель Арнаут Н.В. – Новосибирск: ИГИГ СО АН СССР, 1987. – 204 с.
8. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва–растение / 2-е изд., перераб. и доп. – Красноярск: РАСХН, 2012. – 146 с.
9. Химический анализ горных пород и минералов / под ред. Н.П. Попова, И.А. Столяровой. – М.: Недра, 1974. – 248 с.
10. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants / 4-th ed. – Boca Raton, FL: Crc. Press, 2010. – 548 P.
11. O'Hagan D., Harper D. B. Fluorine-containing natural products // J. Fluorine Chem. – 1999. – V. 100. – P. 127-133.

НАШИ АВТОРЫ

Бабич Александр Анатолиевич – кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры интегрированной защиты и карантина растений Национального университета биоресурсов и природопользования Украины (г. Киев); e-mail: babich200@yandex.ru

Бабич Анатолий Григорьевич – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, доцент кафедры интегрированной защиты и карантина растений Национального университета биоресурсов и природопользования Украины (г. Киев); e-mail: babich200@yandex.ru

Васильев Николай Валентинович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и аналитической химии Московского государственного областного университета; e-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

Волгин Александр Владимирович – кандидат географических наук, профессор, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, заведующий кафедрой экономической и социальной географии Московского государственного областного университета; e-mail: kaf-ekogeo@mgou.ru

Волгин Дмитрий Александрович – кандидат географических наук, старший научный сотрудник, преподаватель кафедры физической географии Московского государственного областного университета; e-mail: kaf-ekogeo@mgou.ru

Дроганов Евгений Игоревич – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии Московского государственного областного университета; e-mail: ecolab@mgou.ru

Ижевский Павел Владимирович – кандидат медицинских наук, доцент, ведущий научный сотрудник Федерального медицинского биофизического центра им. А.И. Бурназяна Федерального медико-биологического агентства России (г. Москва); e-mail: izhevsky09@gmail.com

Корсакова Надежда Валентиновна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва); e-mail: kaf-obhim@mgou.ru

Лозовик Петр Александрович – доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией гидрохимии и гидрогеологии Института водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук (г. Петрозаводск); e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru

Макаренков Дмитрий Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств» Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ) (Университет машиностроения); e-mail: makarenkovd@gmail.com

Митрофанов Евгений Михайлович – аспирант кафедры вычислительной техники и автоматизированной обработки аэрокосмической информации Московского государственного университета геодезии и картографии (МИИГАиК); Seferok@mail.ru

Назаров Вячеслав Иванович – кандидат технических наук, доцент, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, доцент кафедры ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств» Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ) (Университет машиностроения); e-mail: nazarov_vi41@mail.ru

Нестеров Иван Сергеевич – мастер производственного обучения кафедры теоретической и прикладной химии Московского государственного областного университета; e-mail: kaf-obhim@mgou.ru

Новикова Надежда Геннадьевна – научный сотрудник Института проблем комплексного освоения недр РАН (г. Москва); e-mail: kaf-obhim@mgou.ru

Панова Татьяна Дмитриевна – доктор исторических наук, ведущий научный сотрудник музея-заповедника «Московский Кремль»; e-mail: panova@kremlin.museum.ru

Петренко Дмитрий Борисович – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии Московского государственного областного университета; e-mail: dbpetrenko@yandex.ru

Расулов Максуд Мухамеджанович – доктор медицинских наук, профессор, начальник отдела Государственного научного центра РФ Государственный ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений; e-mail: maksud@bk.ru

Розанов Леонид Леонидович – доктор географических наук, профессор кафедры общей и региональной геоэкологии Московского государственного областного университета; e-mail: rozanovleonid@mail.ru

Садыхов Горхмаз Ризван оглы – аспирант Азербайджанского научно-исследовательского института водных проблем (г. Баку), инженер-эколог Государственной нефтяной компании Азербайджанской Республики (г. Баку); e-mail: qorxmaz_sadiqov@mail.ru

Статкевич Артем Александрович – студент Национального университета биоресурсов и природопользования Украины (г. Киев); e-mail: babich200@yandex.ru

Федотов Юрий Андреевич – инженер Федерального медицинского биофизического центра им. А.И. Бурназяна Федерального медико-биологического агентства России (г. Москва); e-mail: Ufedotov456@gmail.com

Шейно Игорь Николаевич – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Федерального медицинского биофизического центра им. А.И. Бурназяна Федерального медико-биологического агентства России (г. Москва); e-mail: igor.sheino@rambler.ru

Щукина Ольга Геннадьевна – младший научный сотрудник отдела токсикологии Испытательного лабораторного центра Ангарской государственной технической академии; e-mail: olga.shhukina.81@mail.ru

Якунина Юлия Николаевна – лаборант кафедры теоретической и прикладной химии Московского государственного областного университета; e-mail: kaf-obhim@mgou.ru